
**Untersuchungen zu den
thermodynamischen Stabilitäten,
zur Phasenbildung und den
Kristallisationsmechanismen
von ZIFs**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm
Leibniz Universität Hannover zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl. Chem. Christian A. Schröder

geboren am 02.03.1984 in Hannover

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Christian Buhl

Tag der Promotion: 17. Juli 2013

Erklärung zu dieser Dissertation

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben zu haben.

Diese Dissertation wurde nicht schon als Diplomarbeit oder Dissertation an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht.

Hannover, den 24. März 2013

Christian A. Schröder

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich damit, die thermodynamischen Stabilitäten, die Phasenbildung und die Kristallisationsmechanismen von Verbindungen aus dem System der Zinkimidazolate, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ (im = Imidazolat), zu untersuchen. Mittels verschiedener, zeitaufgelöster *In-situ*-Experimente sowie *Ex-situ*-Experimenten wurden die Phasen $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{S}]$ -**neb** (S = Solvens) intensiv studiert.

Die Phasen $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** sind die Polymorphe mit den höchsten Dichten in dem System. Bisher war jedoch unklar geblieben, welche Phase den thermodynamischen Grundzustand bei Normaldruck darstellt. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bis zu einer Temperatur von ca. 360 °C $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** die thermodynamisch stabile Phase ist, während $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** oberhalb dieser Temperatur stabil ist. Vor der strukturellen Phasenumwandlung **coi**–**zni** kommt es zu einer deutlichen Schrumpfung der **coi**-Zelle. Für den Temperaturbereich von 310 bis 350 °C werden sowohl für die tetragonale *a*- (und *b*-) Achse als auch für die *c*-Achse beachtliche negative thermische Ausdehnungskoeffizienten beobachtet. Die experimentellen Befunde konnten mit theoretischen Rechnungen sehr gut vereinbart und ergänzt werden.

Um die Phase $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** untersuchen zu können, musste zunächst ein Protokoll etabliert werden, die Verbindung phasenrein herzustellen. Die Solvothermalsynthese führte unter statischen Bedingungen nur zu Gemischen aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, weswegen die Solvothermalreaktion anhand von zeitaufgelösten *In-situ*-Experimenten mit Energie-dispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) genauer analysiert wurde. Dabei wurde das Auftreten einer kristallinen Vorläuferverbindung beobachtet, die später als neue, metastabile $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phase identifiziert wurde. Sie besitzt die Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ (py = Pyridin) und die Gerüsttopologie **neb**.

Die Synthese der bei Raumtemperatur metastabilen **zni**-Phase gelingt problemlos z. B. aus methanolischer Lösung. Mithilfe von Lichtstreu-Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** ein zweiphasiger Prozess ist. In der ersten Phase entstehen zunächst ca. 60 nm-große Primärpartikel. In der zweiten Phase werden anschließend Sekundärpartikel über einen Monomer-Additions-Mechanismus gebildet, bei dem die Primärpartikel als Monomere fungieren. Auch in der zweiten Phase entstehen weiterhin Primärpartikel. Um die sehr schnelle Bildung der Primärpartikel zu beobachten, wurden zeitaufgelöste *In-situ*-Experimente mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, bei denen Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung von Röntgenstrahlung (SAXS/WAXS) genutzt wurden. Dabei trat bereits nach wenigen Sekunden eine Streuintensität auf, deren Vorhandensein auf die Bildung von Partikeln zurückgeführt werden kann. Eine umfassende Auswertung dieser Experimente war jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Mit rasterelektronenmikroskopischen Studien wurde verfolgt, wie sich diese Sekundärpartikel aus der zweiten Phase des Bildungsprozesses über polykristalline Zwischenstufen zu wohl-definierten Monokristallen entwickeln.

Die bei der Synthese von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** gefundene Phase, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{S}]$ -**neb**, konnte als eine Pyridin- und eine Morpholin-haltige Verbindung hergestellt werden, beide Verbindungen sind isostrukturell. Beide Phasen sind neuartig, in der Literatur ist bisher nur über die Cobalt-analoge Struktur berichtet worden. Die Verbindungen wurden umfassend charakterisiert und ihr thermisches Ausdehnungs- sowie Zersetzungsverhalten näher untersucht. Auch die Bildung wurde intensiv studiert: Die Pyridinverbindung, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**, wird bei Raumtemperatur aus klarer Lösung erhalten. REM-Studien ergaben, dass zunächst ein poröses Netzwerk eines Materials mit Schwamm-artiger Gestalt entsteht. Vermutlich handelt es sich dabei um eine amorphe Vorstufe. Die Morpholinverbindung, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** (mor = Morpholin), wird

hingegen aus einer Gel-artigen Synthesemischung erhalten, die Solvothermalbedingungen ausgesetzt werden muss. In EDXRD-Experimenten konnte beobachtet werden, dass bei dieser Solvothermalsynthese eine kristalline Zwischenphase auftritt. Diese Zwischenphase konnte nicht abgefangen werden kann, da sie nur in der Reaktionsmischung stabil ist.

Um neue Phasen im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ präparieren zu können, wurden einige explorative Synthesen durchgeführt. Diese erfolgten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen in organischen Lösungsmitteln, in der Schmelze und in ionischen Flüssigkeiten. Neue $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phasen konnten mit diesen eher stichprobenartig durchgeführten Synthesen nicht gefunden werden, dafür wurden zwei neue Verbindungen, mit kettenartigem Aufbau bzw. einem unterbrochenen Gerüst, erhalten.

Neben den dichten Polymorphen aus dem $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System wurde auch eine poröse Verbindung aus einem anderen System untersucht, $[\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot n\text{G}]\text{-sod}$ (mim = 2-Methylimidazolat, G = Gastmoleküle; ZIF-8), die unter ähnlichen Bedingungen wie $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-znl}$ erhalten werden kann. Mithilfe einer kombinierten SAXS-/WAXS-Studie konnten für ZIF-8 bei Raumtemperatur die Keimbildung und das Wachstum von Nanopartikeln in methanolischer Lösung verfolgt werden.

Stichworte: Zeolith-Analoge, Kristallisation, Bildungsmechanismen

Abstract

The present work deals with the thermodynamic stabilities, the phase formation and the mechanisms of crystallization for compounds of the zinc imidazolate system, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ (im = imidazolate). The phases $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** and $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{S}]$ -**neb** (S = solvent) were intensively investigated via different time resolved *in situ* experiments and also via *ex situ* experiments.

The phases $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** and $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** are the polymorphs with the highest densities within this system, so far it had not been clarified which phase represents the thermodynamic ground state at ambient pressure. It was possible to verify experimentally that up to a temperature of 360 °C $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** is the thermodynamically stable phase while $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** is stable above this temperature. Prior to the structural phase transition **coi**–**zni** a distinctive shrinkage of the **coi** cell occurs. In the temperature range between 310 and 350 °C markedly high negative thermal expansion coefficients are observed for the tetragonal *a* (and *b*) axis as well as for the *c* axis. The experimental results could be brought in line and augmented with theoretical calculations.

In order to study the phase $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**, a synthesis protocol had to be established first, allowing to prepare the phase-pure compound. Solvothermal synthesis only led to mixtures of $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** and $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** under static conditions. Therefore, the solvothermal reaction was monitored via time resolved *in situ* experiments with energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD). During these experiments the occurrence of new crystalline pre-phase was observed which was later identified as new metastable $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ phase. It possesses the composition $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ (py = pyridine) and the framework topology **neb**.

The below 360 °C metastable **zni** phase can facilely be obtained at room temperature *e. g.* from a methanolic solution. It could be shown via light scattering experiments that the formation of $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** is a process consisting of two stages. During the first stage primary particles are formed with a size of approx. 60 nm. In the second stage secondary aggregates are formed via a monomer addition process, with the primary particles serving as monomers. Further primary particles are also formed during the second stage. To monitor the very rapid formation of the primary particles in detail, time resolved experiments applying synchrotron radiation were carried out, employing small angle and wide angle X-ray scattering (SAXS/WAXS). A scattering intensity arose after a few seconds, indicating the formation of particles. However, a comprehensive evaluation of these data was not within the scope of this work. Scanning electron microscopy was used to study the evolution of the secondary aggregates to large, well-defined monocrystals via polycrystalline intermediate stages.

The phase $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**, which was observed during the synthesis of $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**, could be obtained as a pyridine as well as a morpholine containing compound which are isostructural. Both compounds are novel; only a cobalt-analogous structure has been reported in the literature. The compounds were extensively characterized and their thermal expansion and decomposition behavior were studied in detail. Also their formation was investigated: the pyridine compound, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**, can be obtained at room temperature from a clear solution. SEM studies revealed that a porous network of material with a sponge-like appearance is formed in first place. Supposedly this is an amorphous pre-phase. In contrast, the morpholine compound, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** (mor = morpholine), can only be obtained from a gel-like synthesis mixture, which has to undergo solvothermal conditions. EDXRD experiments revealed the occurrence of a crystalline intermediate phase in this solvothermal synthesis. The intermediate phase is only stable in its mother liquor and therefore could not be isolated.

In order to prepare new phases within the system $[\text{Zn}(\text{im})_2]$, a few exploratory syntheses were carried out. They took place at room temperature and also at elaborated temperatures in organic solvents, in the molten state and in ionic liquids. It was not possible to discover novel $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ phases by these rather random syntheses but two new compounds were obtained, one with a chain-like structure and the other one with a not fully condensed framework, respectively.

Besides the dense polymorphs from $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ system, a microporous compound from a different system was studied: ZIF-8, $[\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot n\text{G}]\text{-sod}$ (mim = 2-methylimidazolate, G = guest molecule). It is possible to obtain ZIF-8 under similar conditions required for $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-znl}$. Via a combined SAXS/WAXS study, the formation of nuclei and the growth of nanoparticles of ZIF-8 could be monitored at room temperature.

Tags: zeolite analogous, crystallization, mechanisms of formation

Danksagung

Einer Reihe von Menschen möchte ich meinen Dank aussprechen, ohne deren Zutun diese Arbeit nicht hätte entstehen können.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, in dessen Arbeitsgruppe ich meine Arbeit anfertigen konnte.

Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl danke ich, das Koreferat übernommen zu haben.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich, mir als Drittprüfer zur Verfügung zu stehen.

Ein besonderer Dank richtet sich an meinen Betreuer, Herrn Dr. Michael Wiebcke, der sich für mich allzu oft die sprichwörtlichen Beine ausgerissen hat: Mit Fragen konnte ich stets zu ihm gehen, und jedesmal wurde sich solange mit dem Problem beschäftigt, bis mir geholfen war. Mich und seine anderen Mitarbeiter – gern begleitete er uns, wenn es darum ging, an Großforschungseinrichtungen neue Einblicke zu gewinnen. Ihm danke ich auch für die Auswahl des Themas und für die Mitteleinwerbung bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Der DFG möchte ich für die Finanzierung des Schwerpunktprojektes 1415 danken, in dessen Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde.

Den Großforschungseinrichtungen, namentlich dem ESRF in Grenoble und dem DESY in Hamburg, danke ich dafür, dass sie für meine Untersuchungen nötige Messzeit bereitstellten und deren Mitarbeiter mich und meine Kollegen vor Ort umfassend betreuten. Auch der Arbeitsgruppe Bensch möchte ich in diesem Zusammenhang meinen Dank aussprechen, da ich mehrmals deren experimentellen Aufbau am DESY verwenden durfte.

Zähe Nachtschichten an ebendiesen Großforschungseinrichtungen, oft genug von Rückschlägen geprägt: Zusammen mit Janosch Cravillon, Maria Schweinefuß und zuletzt auch Sergej Springer wurden sie erträglich, teils vergnüglich. Dabei war es vor allem Janosch, der mir – wie ein großer Bruder – die Angst vor solchen Herausforderungen nahm.

Meinem ehemaligen Kooperationspartner Dr. Todor Hikov sage ich Dank für die gute Zusammenarbeit, die nicht nur wissenschaftliche Erkenntnisse hervorbrachte, sondern auch eine Freundschaft.

Hans-Christoph Schwarz und Philip Zerner danke ich für die vielen Albernheiten, mit denen sie mich Tag ein, Tag aus amüsiert haben, aber auch für das genaue Gegenteil: Mit ihnen reden zu können über Dinge, die sich eigentlich scheuen, ausgesprochen zu werden.

Die vielen Erlebnisse, die sich in diesem Arbeitskreis ereignet haben, ich werde mich gern daran erinnern. Ob nun Kristalle gezüchtet, Kaffee getrunken oder Kanus gelenkt wurden – ich danke allen Mitgliedern der Gruppe, dazu beigetragen zu haben.

Meinen Eltern und meiner Schwester Sina bin ich dafür dankbar, mich fortwährend unterstützt und ermuntert zu haben, was sicher nicht einfach gewesen ist.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	3
2.1 Koordinationspolymere und die Klasse der Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)	3
2.2 Polymorphie bei ZIFs mit der Zusammensetzung [Zn(im) ₂]	8
2.3 Synthese von ZIFs und die Anwendung von <i>In-situ</i> -Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen	12
2.3.1 Synthesekontrolle	12
2.3.2 <i>In-situ</i> -Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen	16
3 Analytische Methoden	27
3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Temperatur-variable Röntgen-Pulverdiffraktometrie	27
3.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie	27
3.3 Zeitaufgelöste <i>In-situ</i> -Röntgen-Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung	27
3.4 Zeitaufgelöste <i>In-situ</i> -Energie-dispersive Röntgenbeugung	28
3.5 Zeitaufgelöste <i>In-situ</i> -Lichtstreuung	29
3.6 Rasterelektronenmikroskopie	30
3.7 Simultane thermogravimetrische Analyse und Differenz-Thermoanalyse	31
3.8 Differential Scanning Calorimetry	31
3.9 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie	31
3.10 Kernresonanzspektroskopie	31
3.11 Infrarot-Spektroskopie	32
4 Ergebnisse und Diskussion	33
4.1 Klärung des thermodynamischen Grundzustandes im System [Zn(im) ₂]	33
4.2 Synthese und Charakterisierung von phasenreinem [Zn(im) ₂]- coi	37
4.3 Untersuchungen zur Bildung von [Zn(im) ₂]- zni	43
4.4 Synthese und Charakterisierung von [Zn(im) ₂ ·0.5py]- neb und [Zn(im) ₂ ·0.5mor]- neb (py = Pyridin, mor = Morpholin)	59

4.5	Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ - neb und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ - neb	71
4.6	Explorative Synthesen im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System	87
4.7	Untersuchungen zur Bildung von ZIF-8 bei Raumtemperatur	99
5	Fazit und Ausblick	107
6	Literaturverzeichnis	113
7	Anhang	119

Abkürzungsverzeichnis

bzw.	beziehungsweise
CCD	charge-coupled device
CP MAS NMR	cross polarized magic angle spinning nuclear magnetic resonance
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DLS	dynamic light scattering
DSC	dynamic scanning calorimetry
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DVD	digital versatile disc
DORIS	Doppelspeicher-Ringsystem
ESI-MS	electron spray ionization mass spectroscopy
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
Him	Imidazol
HKUST	Hong Kong University of Science & Technology
HT-	Hochtemperatur-
IRMPD	infrared multiphoton dissociation
LED	light emitting diode
MeOH	Methanol
MOF	metal-organic framework
mor	Morpholin
NMP	<i>N</i> -Methylpyrolidon
NTE	negative thermal expansion
RCSR	reticular chemistry structure resource
REM	Rasterelektronenmikroskopie
PCM	phase change materials
PCP	porous coordination polymer
PSD	position sensitive detector
py	Pyridin
RAM	random-access memory
SAXS	small angle X-ray scattering
SLS	static light scattering
sog.	sogenannt
TEA	Tetraethylammonium

TMA	Tetramethylammonium
TPA	Tetrapropylammonium
TGA	thermogravimetrische Analyse
WAXS	wide angle X-ray scattering
XRD	X-ray diffraction
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
ZIF	zeolitic imidazolate framework

1 Einleitung

Neue Stoffe zu synthetisieren gehört zu den wichtigsten Aufgaben in der Chemie, besonders im Hinblick auf eine kommerzielle Nutzung in der Technik oder in der Medizin. Im Bereich der Materialien und Werkstoffe ragen kristalline Verbindungen heraus – sie spielen eine entscheidende Rolle bei einer Verwendung als Thermoelektrikum (Energieumwandlung), in Lithiumbatterien und als Gasspeicher für Wasserstoff (Energiespeicherung), in Solarzellen und bei der photokatalytischen Wasserspaltung (Energiegewinnung), in Licht-emittierenden Dioden (LEDs; bessere Energie-Ausnutzung), sowie zur Datenspeicherung (z. B. als Phasenwechselverbindung in DVDs).^[1] Besonders bei Festkörpern hängen die Eigenschaften stark vom atomaren Aufbau ab. Die Kristallstruktur beeinflusst zum Beispiel die ionische Leitfähigkeit, die elektronische Struktur, die thermische Stabilität, die magnetischen und optischen Eigenschaften. Allerdings lässt sich die Synthese von kristallinen Festkörpern bisher nur sehr eingeschränkt rational planen, neue Verbindungen werden oft „zufällig“ hergestellt. Daher liegt es im Fokus zahlreicher Wissenschaftler, ein tieferes Verständnis für die Prozesse auf molekularer Ebene zu entwickeln, die bei der Entstehung kristalliner Festkörper ablaufen, namentlich bei der Keimbildung und dem Kristallwachstum.

Bei kristallinen Nichtgleichgewichtsphasen handelt es sich um Verbindungen, die in einem gegebenen Druck-Temperatur-Bereich existieren, unter diesen Bedingungen aber nicht thermodynamisch stabil sind. Das kann am Beispiel des Kohlenstoffs verdeutlicht werden: Bei Raumtemperatur und Normaldruck ist der Graphit die stabile Modifikation, aber auch der Diamant ist zeitlich unbegrenzt beständig, da die Umwandlung in Graphit eine sehr große Aktivierungsenergie erfordert, Diamant ist bei Raumtemperatur *metastabil*. Gemäß dem Phasendiagramm des Kohlenstoffs bedarf es mehr als 30 kbar Druck bei Raumtemperatur, um den Bereich zu erreichen, in dem Diamant die stabile Modifikation darstellt. Kristalle der kugelähnlichen Fulleren-Moleküle wie z. B. C₂₀ hingegen sind in keinem Druck-Temperatur-Bereich stabil und erscheinen daher auch nicht im Phasendiagramm.^[2] Technologisch genutzt werden kristalline Nichtgleichgewichtsphasen z. B. im Falle der oben erwähnten Phasenwechselverbindungen (PCM, phase change materials): In optischen Speichermedien wie DVD-RAMs wird eine dünne Schicht eines Germanium-Antimon-Tellurids mit Laserpulsen reversibel zwischen einem amorphen und einem metastabilen, kristallinen Zustand hin- und hergeschaltet. Die Vorgänge laufen zu schnell ab, als dass sich die thermodynamisch stabile kristalline Phase bilden könnte – diese wäre nicht schaltbar und ist daher technologisch auch nicht von Interesse.^[3]

Unter den kristallinen Nichtgleichgewichtsphasen wird mikroporösen Materialien eine große technische Bedeutung zu Teil, da sie in zahlreichen industriellen Prozessen angewandt werden: Mit ihnen lassen sich Stoffgemische trennen, es werden darin Gase gespeichert, und sie eignen sich als Materialien für die heterogene Katalyse. Bis zu den 1990er Jahren gab es unter den anorganischen Materialien im Wesentlichen nur zwei Klassen mikroporöser Verbindungen: (Alumo-) Silicate (Zeolithe / Zeosile) und Alumophosphate. Seit etwa zwanzig Jahren wird intensiv an einer neuen Gruppe von Materialien geforscht, den porösen Koordinationspolymeren (PCPs, porous coordination polymers), die auch als Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs, metal-organic frameworks) bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um kristalline Hybridmaterialien, bei denen meist Übergangsmetallkationen, die sog. Konnektoren, über organische Moleküle mit mindestens zwei geeigneten funktionellen Gruppen, den sog. Linkern, zu Gerüststrukturen verknüpft werden. Gegenüber den oben genannten, „klassischen“ porösen Materialien zeigen die MOFs eine Reihe von Vorteilen: Im Gerüst sind – in Form der

Übergangsmetallionen – per se katalytisch aktive Zentren enthalten.^[4] Geeignete organische Linkermoleküle können nach der Synthese des Gerüsts modifiziert werden, wodurch sich das Material gezielt dem späteren Verwendungszweck anpassen lässt.^[5] Die Kristallstruktur von Zeolithen ist sehr starr, MOFs sind hier häufig deutlich flexibler: Dieser Umstand erleichtert es zum Beispiel, die Gastmoleküle in den Poren auszutauschen. Auch lassen sich chemische Reaktionen im Innern der Poren durchführen, ohne dass dabei die strukturelle Integrität des Netzwerks verloren ginge.^[6] Ein großes Problem von MOFs ist jedoch ihre geringe chemische und thermische Beständigkeit, was vor allem die aus zweiwertigen Metallkationen und Dicarboxylaten aufgebauten Materialien betrifft.^[7,8] Eine herausragende Untergruppe sind deswegen die zeolithischen Imidazolat-Gerüste (ZIFs, zeolitic imidazolate frameworks), die häufig thermisch bis 500 °C stabil sind und sich gegenüber zahlreichen Lösungsmitteln (Wasser, organische Lösungsmittel) als chemisch inert erwiesen haben.^[9] Die Strukturen der ZIFs sind aus tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallionen (T-Atome) – meist Cobalt(II) oder Zink(II) – aufgebaut, die über den zum Imidazolat (im) deprotonierten Imidazol-Liganden zu dreidimensionalen Netzwerken verbrückt werden. Die auftretenden Topologien sind zum Teil von den Zeolithen bekannt – der Grund für die strukturelle Analogie liegt im Winkel der T–im–T-Brücke von 145 °, was etwa dem mittleren Winkel der Al–O–Si-Bindung entspricht, der von vielen Zeolithen bevorzugt wird.^[9]

Im Fokus dieser Arbeit stehen einige Phasen aus dem System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$: ZIFs, die als Linker das unsubstituierte Imidazolat-Anion (im) enthalten. In einer von Leoni und Mitarbeiter veröffentlichten, theoretischen Arbeit sind 27 unterschiedliche Gerüsttopologien beschrieben worden, die in diesem System auftreten können.^[4] Darunter finden sich sowohl dichte als auch mikroporöse Strukturen. Bisher ist es nur gelungen, 10 dieser Phasen zu synthetisieren – auch ist unklar, welche Phase den thermodynamischen Grundzustand bei Normaldruck darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in eingeschränktem Umfang versucht, explorativ Syntheserouten zu entdecken, um neue, bislang nur vorhergesagte $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -ZIFs zu präparieren. Als Reaktionsmedium wurden dafür organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten gewählt, einige Synthesen fanden auch in der Schmelze statt. Der bedeutendere Teil dieser Arbeit bestand jedoch darin, die Bildungsmechanismen einiger $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phasen aufzuklären, deren Synthese bereits bekannt ist. Die bei der Bildung kristalliner Festkörper ablaufenden Prozesse zu verfolgen ist in der Regel nicht einfach: Vor allem während der Nukleationsphase treten meist kurzlebige Intermediate auf, deren Größe im unteren Nanometerbereich liegt. Daher finden sich in der Literatur zu solchen Fragestellungen noch vergleichsweise wenige Arbeiten.^[10–14] Das aus diesen Studien gewonnene Wissen soll helfen, das Auffinden neuer Phasen zu erleichtern und irgendwann vielleicht eine generelle, rationale Strategie zur Synthese neuartiger ZIFs zu etablieren. Für die Studien wurden Reaktionen ausgewählt, die in organischen Lösungsmitteln stattfinden. Um die ablaufenden Prozesse zeitaufgelöst zu beobachten, wurden unterschiedliche analytische *In-situ*- und *Ex-situ*-Methoden angewandt: statische und dynamische Lichtstreuung (SLS, DLS), Winkel-dispersive Röntgen-Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung, Energie-dispersive Röntgenbeugung (EDXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS). Auch wurde der Grundzustand im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System untersucht: Hierfür kamen die bekannten, dichten Phasen mit der Gerüsttopologie **coi** und **zni** in Betracht, die bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen die höchsten Dichten der in diesem System vorkommenden Phasen aufweisen. Die **coi**-Phase wurde dazu mit DSC-Messungen untersucht, das thermische Ausdehnungsverhalten der Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** mittels Temperatur-variabler Röntgen-Pulverdiffraktometrie studiert.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Koordinationspolymere und die Klasse der Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

Da bei den Zeolithen eckverknüpfte $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder in unzähligen Anordnungen zueinander ausgerichtet sein können, erschließt sich eine große Vielfalt an Netzwerkstrukturen. Diese Vielfalt ermöglicht letztlich das breite Anwendungsgebiet. Strukturell analog sind Metallimidazolate, die als poröse Koordinationspolymere (PCPs, porous coordination polymers) anorganisch-organische Hybridmaterialien darstellen. Es sind aber auch dichte, nicht poröse Metallimidazolate bekannt, die nur geringe Hohlraumdurchmesser ($< 4 \text{ \AA}$) besitzen.^[4,15,16] Bei den Metallimidazolaten werden zweiwertige Übergangsmetallkationen, meist Cobalt oder Zink, aber auch Cadmium, über den zweizähligen, verbrückenden Imidazolatligenanden bzw. dessen C-substituierten Derivaten zu dreidimensionalen Gerüststrukturen verknüpft; das Metallkation ist dabei tetraedrisch von vier Linkern umgeben. Der Brückenwinkel von M-im-M ($\text{M} = \text{Metall}$, $\text{im} = \text{Imidazolatl}$) beträgt ca. 145° und gleicht damit dem mittleren Winkel Al-O-Si , der in den (Alumo-) Silicaten gefunden wird (Abb. 1). Die freie Drehbarkeit der Al/Si-O -Bindung bzw. der M-N -Bindung ist der Schlüssel für die große Vielfalt möglicher Netztopologien und die weitreichende strukturelle Analogie zwischen Zeolithen und Metallimidazolaten.

Als Folge der Drehbarkeit können, wie in Abbildung 2 gezeigt, die Winkel T-T-T ($\text{T} = \text{tetraedrisch koordiniertes Atom}$) in Zeolithen bzw. Metallimidazolaten in einem weiten Bereich (von ca. 74 bis 145°) variieren. Dies ermöglicht die Bildung zahlreicher sekundärer Baueinheiten wie 4- bis 10-gliedrige Ringe.^[17]

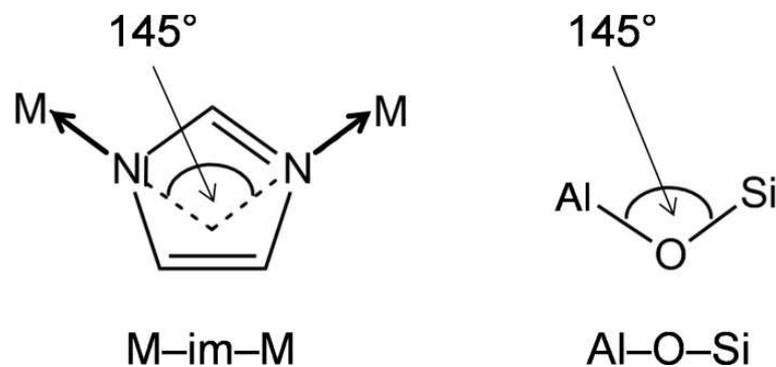


Abb. 1: Der Verbrückungswinkel von M-im-M beträgt ca. 145° , was etwa dem mittleren Winkel von Al-O-Si entspricht.

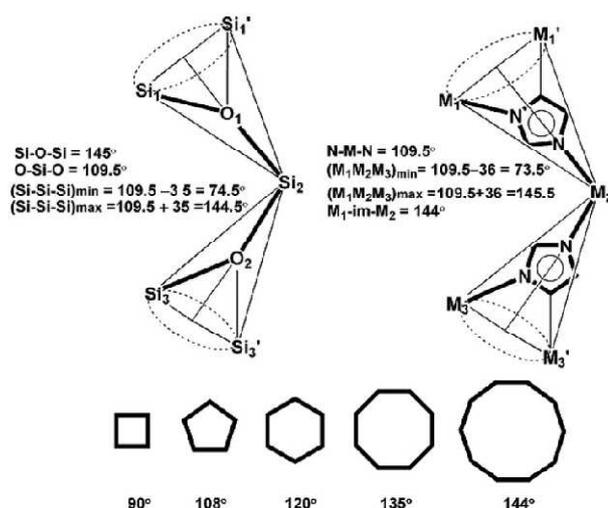


Abb. 2: Veranschaulichung der Rotationsflexibilität der Si-O- bzw. M-N-Bindung, in Zeolithen bzw. Metallimidazolaten. Die Bereiche, innerhalb derer die Winkel T-T-T variieren können, sind angegeben.^[17]

Im Englischen werden Metallimidazolate deswegen als *zeolitic imidazolate frameworks*, ZIFs, bezeichnet; im Folgenden soll diese Abkürzung verwendet werden. Die Zahl synthetischer ZIFs wächst stetig, aktuell umfasst sie gut 100 Verbindungen.^[18] Darunter gibt es auch Topologien, die bei Zeolithen noch nicht gefunden wurden. Eine Auswahl findet sich in Tabelle 1. Dort sind auch die Codes aus drei Buchstaben für das jeweils zugrunde liegende Netz aufgeführt, wie sie in der Topologie-Datenbank RCSR (reticular chemistry structure resource) verwendet werden.^[19] Ist die Topologie bereits von den Zeolithen bekannt, wird das Netz in Großbuchstaben bezeichnet. Als Beispiel ist in Abbildung 3 die Kristallstruktur von ZIF-10, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-mer}$, dargestellt, der die Zeolith-Topologie **MER** aufweist.

ZIFs gleicher Zusammensetzung bilden häufiger unterschiedliche Topologien aus, die im Falle der Gast-freien Verbindungen echte polymorphe Formen darstellen. Im Folgenden soll, unabhängig davon, ob diese ZIFs in den Hohlräumen Gastspezies enthalten oder nicht, von polymorphen Formen gesprochen werden. Zhao und Mitarbeiter berichteten über verschiedene Gerüsttopologien, die bei ZIFs aus Cadmium(II) und C2-substituierten Imidazolat-Linkern gefunden wurden; mit 2-Methylimidazolat gelang es ihnen beispielsweise, vier polymorphe Formen zu präparieren.^[20] Ausgeprägter ist die Polymorphie noch für ZIFs mit Zink als Kation und dem unsubstituierten Imidazolat als Linker, also im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$, was experimentelle^[21] und theoretische^[4,22] Arbeiten belegen. Die Situation im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ wird in Kapitel 2.3 ausführlich diskutiert.

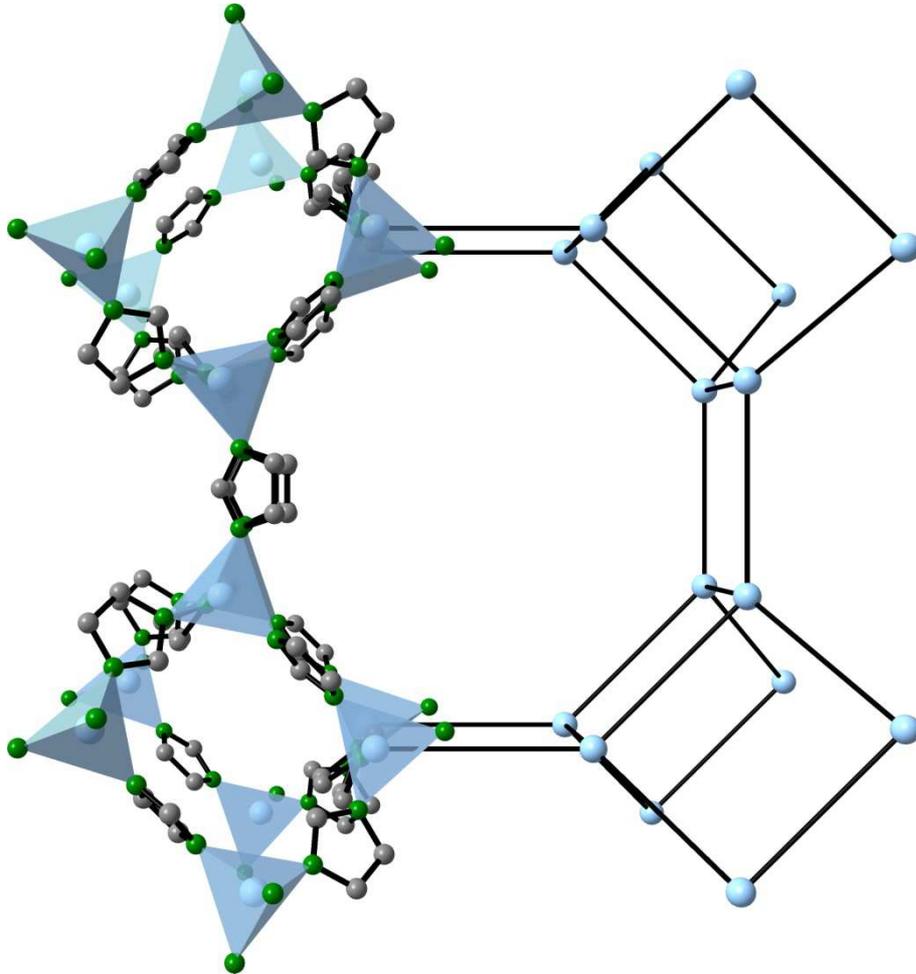


Abb. 3: Kristallstruktur von ZIF-10, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-mer}$, dargestellt in Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse der tetragonalen Elementarzelle. Im linken Teil der Abbildung sind die verbrückenden Imidazolat-Linker und die ZnN_4 -Tetraeder (blau) gezeigt, im rechten Teil nur die Zinkatome (hellblau) und deren Verknüpfung. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen (grau: Kohlenstoff, grün: Stickstoff).

ZIFs besitzen häufig eine hohe thermische und chemische Stabilität verglichen mit anderen Koordinationspolymeren. Dies liegt an der starken, polaren koordinativen Bindung zwischen dem Stickstoffatom im Imidazolat-Anion und dem Metallkation. So hat zum Beispiel ZIF-8, bei dem Zink-Kationen über 2-Methylimidazolat verbrückt sind, ein Sodalith-Gerüst (**SOD**) und weist eine innere Oberfläche von $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Die Verbindung zersetzt sich an Luft erst bei einer Temperatur von ca. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist stabil gegen siedende Lösungsmittel bzw. Lösungen wie Wasser, Benzol und Natronlauge.^[9] Großes Forschungsinteresse erfahren die ZIFs nicht nur wegen ihrer strukturellen Vielfalt, der permanenten Porosität und der hohen Stabilität – ein weiterer Vorteil sind die bereits in der Struktur enthaltenen Übergangsmetallionen, die katalytisch aktiv sein können. Zudem erlauben geeignet funktionalisierte Linkermoleküle eine postsynthetische Modifikation, mit deren Hilfe sich weitere funktionelle Gruppen in das Material einführen lassen.^[5]

Tab. 1: Eine Auswahl von ZIFs, deren Zusammensetzung, Struktur-Codes und Topologie-Parameter aufgeführt sind.^[15]

Name	Zusammensetzung ^a	Topologie-Code (RCSR) ^b	Zeolith-Code	$T/V^c / \text{T/nm}^3$	$d_a^d / \text{Å}$	$d_p^e / \text{Å}$
–	Co(im) ₂	cag	–	3.40	2.4	2.4
–	Co(im) ₂	cag	–	3.64	1.0	1.0
ZIF-4	Zn(im) ₂	cag	–	3.68	2.0	2.1
–	Zn(im) ₂	cag	–	3.66	0.8	0.8
–	Zn(im) ₂	coi	–	4.73	2.5	6.0
–	Co(im) ₂	coi	–	4.71	2.5	6.0
ZIF-64	Zn(im) ₂	crb	BCT	3.62	2.5	7.9
–	Co(im) ₂	crb	BCT	3.62	0.9	3.0
ZIF-1	Zn(im) ₂	crb	BCT	3.64	6.3	6.94
–	Zn(im) ₂	crb	BCT	3.63	2.2	2.2
ZIF-2	Zn ₂ (im) ₄	crb	BCT	2.80	6.4	6.9
–	Zn(im) ₂	crb	BCT	2.78	5.4	5.7
–	Zn(im) ₂	dft	–	2.58	6.6	9.6
ZIF-3	Zn ₂ (im) ₄	dft	–	2.66	4.6	6
ZIF-23	Zn(4abim) ₂	dia	–	3.32	1.1	4.2
ZIF-5	Zn ₃ In ₂ (im) ₁₂	gar	–	1.51	1.7	3.03
ZIF-20	Zn(pur) ₂	lta	LTA	2.04	2.8	15.4
ZIF-21	Co(pur) ₂	lta	LTA	2.04	2.8	15.4
ZIF-22	Zn(5abim) ₂	lta	LTA	2.02	2.9	14.8
ZIF-100	Zn ₂₀ (cbim) ₃₉ OH	moz	–	1.29	3.4	35.6
–	Co(im) ₂	neb	–	3.82	0.6	6.7
–	Co(im) ₂	neb	–	3.61	1.8	7.1
–	Co(im) ₂	neb	–	3.67	1.6	6.9
ZIF-95	Zn(cbim) ₂	poz	–	1.51	3.7	24
ZIF-8	Zn(mim) ₂	sod	SOD	2.45	3.4	11.6
–	Zn(im) ₂	zec	–	2.96	5.0	5.0
–	Zn(im) ₂	zni	–	4.66	3.6	3.6
–	Co(im) ₂	zni	–	4.67	3.7	3.7

Anmerkungen: ^a Die Formel enthält keine Gastmoleküle; Abkürzungen: im = Imidazolat, 4abim = 4-Azabenzimidazolat, pur = Purinat, 5abim = 5-Azabenzimidazolat, cbim = 5-Chlorobenzimidazolat, mim = 2-Methylimidazolat; ^b RCSR: Reticular Chemistry Structure Resource, <http://rcsr.anu.edu.au/>; ^c T/V : Dichte an Metallionen pro Volumen der Elementarzelle; ^d d_a : Durchmesser der größten Kugel, die durch das Porenfenster passt; ^e d_p : Durchmesser der größten Kugel, die in den Käfig passt, ohne die Gerüstatome zu berühren.

Unter den bekannten ZIFs finden sich zahlreiche Verbindungen mit zeolithischen Topologien, gefunden wurden **ANA**, **BCT**, **DFT**, **GIS**, **GME**, **LTA**, **MER**, **RHO** und **SOD**. Es wurden insgesamt 15 Verbindungen synthetisiert, deren Struktur zwei unterschiedliche Linker enthält.^[15] Ein herausragender Vertreter ist ZIF-100 ($[\text{Zn}_{20}(\text{cbim})_{39}\text{OH}]\text{-moz}$), dessen Struktur einen riesigen, polyedrischen $[3^{48}4^{108}12^{26}]$ -Käfig enthält.^[23] Dieser ist aus 264 topologischen Knoten bzw. 7524 Atomen aufgebaut und gehört zu den kompliziertesten Polyedern, die bei anorganischen Materialien bisher gefunden wurden. Der Käfig besitzt einen Außendurchmesser von 67.2 Å, innen sind es 35.6 Å. Der $[4^{18}6^412^4]$ -Superkäfig des Zeolithen Y (**FAU**) hingegen hat einen Innendurchmesser von nur 14.1 Å, beim C₆₀-Fulleren beträgt er 10.5 Å.

Alle ZIFs, deren Strukturen zeolithische Topologien aufweisen, basieren auf Eckpunkt-transitiven Netzen – das heißt, es tritt nur eine Art von Eckpunkt auf (*uninodales* Netz). Von den 105 bekannten ZIFs^[24] (Stand: 2010), die ein dreidimensional-periodisches Netz mit Vierfach-Koordination aufweisen, sind 84 % (84) uninodal. Bei diesen 105 ZIFs werden 27 unterschiedliche Topologien beobachtet, wovon noch 68 % (18) Netze uninodal sind. Darunter befinden sich vier Netze, die bei Zeolithen bisher nicht gefunden wurden: **frl**, **lcs**, **neb** und **zni**. Die neun verbliebenen Strukturen zeigen zwei bis sechs verschiedene Eckpunkte. (Bei **zec** handelt es sich um ein binodales Netz, **coi** ist tetranodal und **nog** pentanodal.^[25]) Anders verhält es sich bei den Zeolithen: Dort sind von den 180 bekannten Gerüsttopologien, die ein vierfach-koordiniertes Netz aufweisen, nur 26 % (21) uninodal. Einige Topologien weisen 12 und mehr Eckpunkte auf, das Maximum liegt bei 24 (**TUN**). An sich sollte die Zahl möglicher Gerüsttypen exponentiell mit der Zahl an Eckpunkten wachsen, das heißt für 12 verschiedene Eckpunkte sollten mehrere Millionen Zeolithtopologien möglich sein, wenn nicht mehr. Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet in den letzten Jahrzehnten wurde jedoch nur ein sehr geringer Bruchteil dieser Gerüsttypen entdeckt, dieser Umstand wird von Yaghi und Mitarbeitern als „Zeolith-Problem“ bezeichnet. Die Autoren spekulieren, der Grund läge wahrscheinlich darin, dass bisher immer noch keine gute allgemeine Methode gefunden worden sei, Zeolithe zu synthetisieren. Das gleiche Problem besteht auch bei ZIFs.^[26] Um eine solche Methode zu finden, scheint es unumgänglich, ein tieferes Verständnis für die Kristallisationsmechanismen zu entwickeln, was ein Ziel dieser Arbeit darstellt.

Es gibt auch ZIFs, deren Netze nicht nur tetraedrische Bausteine enthalten, sondern auch oktaedrische. Das ist dann der Fall, wenn ein Metall verwendet wird, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt – wie zum Beispiel Indium(III). So liegt $[\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{im})_{12}]$ -**gar** (ZIF-5) in der Topologie des **gar**-Netzes vor und besitzt eine Struktur analog der von $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ -Grossular, einem Mineral aus der Klasse der Granate (engl. *garnets*).^[9] Anstelle der Al^{3+} -Ionen treten im $[\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{im})_{12}]$ -**gar** In^{3+} -Ionen in oktaedrischer Koordination auf, Si^{4+} ist durch Zn^{2+} mit tetraedrischer Koordination ersetzt und für O^{2-} findet sich im ZIF im^- als Linker.

In diesem Kapitel wurde dargelegt, dass die große Rotationsflexibilität der M–N-Bindung zusammen mit dem Brückenwinkel M–N in ZIFs eine Vielzahl von Gerüsttopologien ermöglicht, wobei sowohl poröse als auch dichte Strukturen auftreten. Der bei ca. 145 ° liegende Winkel von M–im–M begründet die enge strukturelle Verwandtschaft der ZIFs zu den Alumosilicaten, da auch zwischen Al–O–Si ein solcher Winkel auftritt. Die Bindungsflexibilität ist auch der Grund dafür, dass bei ZIFs häufig eine ausgeprägte Polymorphie beobachtet wird. Im anschließenden Kapitel wird genauer auf das System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ eingegangen, für das zahlreiche polymorphe Formen bekannt sind.

2.2 Polymorphie bei ZIFs mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{im})_2]$

In Kapitel 2.1 war bereits die Rotationsflexibilität der M–N-Bindung in ZIFs diskutiert worden, welche die Vielfalt der auftretenden Gerüsttopologien und eine teilweise ausgeprägten Polymorphie in einigen ZIF-Systemen ermöglicht. In diesem Kapitel soll die strukturelle Vielfalt von ZIFs mit Zink(II) als Metallion und dem unsubstituierten Imidazolat als Linker, also im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$, betrachtet werden, welches im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht wurde.

Mithilfe theoretischer Rechnungen basierend auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) untersuchten Leoni und Mitarbeiter die Energielandschaft des Systems $[\text{Zn}(\text{im})_2]$.^[4] Insgesamt wurden 27 Verbindungen betrachtet, deren zugrunde liegende Netze in der RCSR-Datenbank verzeichnet sind. Zum Zeitpunkt der Studie waren davon sechs Verbindungen synthetisiert worden. Die Geometrien der 27 hypothetischen und experimentell bekannten Polymorphe wurden optimiert und die jeweiligen Totalenergien (bei $T = 0$ K) berechnet. Dabei wurden keine Gastspezies berücksichtigt, weswegen es sich bei den Phasen um echte Polymorphe handelt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind für einige ausgewählte Verbindungen in der Tabelle 2 zusammengefasst. $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** erwies sich als das stabilste Polymorph, nach den Rechnungen stellt diese Phase den Grundzustand des Systems dar. $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** ist nicht porös und weist von den untersuchten Phasen die höchste Dichte auf. Nicht berücksichtigt in der Arbeit von Leoni und Mitarbeitern wurde aber das experimentell bekannte Polymorph **coi**, dessen Dichte bei Raumtemperatur geringfügig höher ist als die von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**. Damit stellt sich die Frage, ob nicht $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** die thermodynamisch stabile Phase bei Normaldruck ist. Die übrigen Phasen müssen folglich thermodynamisch metastabil sein. In den Rechnungen von Leoni und Mitarbeiter zeigten neben $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** auch $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**neb**, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coe** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** eine relativ hohe Dichte und keine oder nur eine geringe Porosität. Als am wenigsten stabil stellte sich das Polymorph mit der Topologie von Quarz heraus, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**qtz**. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass α -Quarz im System SiO_2 bis zu einer Temperatur von 573 °C die stabilste Modifikation bei Normaldruck darstellt. Eine starke Verzerrung der ZnN_4 -Tetraeder sehen die Autoren als Grund dafür, dass $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**qtz** energetisch so ungünstig ist. Die Rechnungen zeigen auch, dass noch weitere, sehr poröse ZIFs in dem System zugänglich sein sollten. So ist z. B. nach den Rechnungen die bisher unbekannte Phase mit **SOD**-Topologie energetisch nicht deutlich ungünstiger als einige bekannte Phasen (z. B. $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**mer**) mit ähnlicher Porosität. Leoni und Mitarbeiter untersuchten die Energielandschaft Diamant-artiger und interpenetrierter $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -ZIFs,^[25] ebenso die von ZIFs mit C2-substituierten Imidazolat-Linkern (2-Fluoroimidazolat, 2-Methylimidazolat).^[27] Keine dieser Verbindungen wurde bisher synthetisiert. In einer weiteren theoretischen Arbeit berechneten Mellot-Draznieks und Mitarbeiter die Totalenergien einiger $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -ZIFs und zeigten, dass die relative Stabilität der Verbindungen mit den Netzwerkdichten korreliert, wie es in ähnlicher Weise von den Zeolithen bekannt ist.^[22] Neben dem oben erwähnten $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** wurden noch zwei weitere, weniger dichte ZIFs mit den Topologien **zec** und **nog** synthetisiert,^[17] die in den bisherigen theoretischen Arbeiten nicht berücksichtigt wurden.

Tab. 2: Energiedifferenz bezüglich $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, Dichte, Porositätsdaten und Hohlraumdurchmesser für einige Phasen mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ (Formel ohne Gastmoleküle), die von Leoni und Mitarbeitern untersucht wurden. Darunter finden sich sowohl experimentell bekannte Polymorphe (mit „exp.“ gekennzeichnet) als auch hypothetische Polymorphe.^[4]

Netz	Energie- differenz zu zni / eV/ $[\text{Zn}(\text{im})_2]$	Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Packungs- index / %	Volumen zugänglich für Lösungsmittel / %	größter Hohlraum- durchmesser / Å
zni (exp.)	0.0000	1.630 (1.540) ^a	68.0	7.7	3.90
coi (exp)	–	– (1.574) ^a	–	–	–
neb	0.2622	1.364	57.1	28.3	3.60
COE	0.2783	1.392	58.2	24.5	3.87
cag (exp.)	0.3456	1.253	52.5	30.2	5.21
SOD	0.4457	0.814	34.1	58.3	6.90
MER (exp.)	0.4497	0.757	31.7	61.7	9.32
GIS (exp.)	0.4557	0.766	32.1	61.4	6.78
DFT (exp.)	0.4824	0.883	37.0	55.0	5.08
dia	0.4867	1.035	43.4	47.3	4.42
crb / BCT (exp.)	0.5694	0.935	39.2	53.7	4.54
LTA	0.6661	0.654	27.4	67.3	10.80
qtz	1.1325	1.023	42.5	50.9	4.17

^a experimentell ermittelte Daten aus der Literatur^[21]

Spencer *et al.* entdeckten 2009, dass die **zni**-Phase Druck-induziert bei Raumtemperatur eine irreversible strukturelle Phasenumwandlung in die **coi**-Phase durchläuft (Abb. 4): Sie erhielten aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**-Einkristallen bei Drücken von 0.54 bis 0.85 GPa Einkristalle der **coi**-Phase.^[21] Da es sich bei dem rekonstruktiven Phasenübergang um eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung handelt, folgern die Autoren, dass dabei Bindungsbruch und –neubildung in kooperativer Weise erfolgen müssen. Die Symmetrie wird dabei von der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$ zu der tetragonalen Raumgruppe $I4_1$ erniedrigt. Beide Strukturen sind einander sehr ähnlich. Spencer *et al.* schlagen einen Mechanismus für die Phasenumwandlung vor. In Abbildung 4 ist dargestellt, welche Imidazolat-Brücken danach bei der Phasenumwandlung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** nach $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** aufgebrochen und neugebildet werden. Um neue Imidazolat-Brücken bilden zu können, verringern die Zn^{2+} -Ionen in der a,b -Ebene ihren Abstand von 7.11 Å auf 5.93 Å, was die a,b -Ebene kontrahieren lässt und damit eine Verkürzung der a -Achse bewirkt. Auf der anderen Seite findet eine Verlängerung der c -Achse statt, da sich die Zinkionen entlang $[001]$ voneinander entfernen: Ihr Abstand vergrößert sich von 7.00 Å auf 7.56 bzw. 8.99 Å. Die Arbeiten von Spencer *et al.* zeigen, dass bei hohen Drücken $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** das thermodynamisch stabile Polymorph ist.

Cheetham und Mitarbeiter entdeckten, dass sich gastreies $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** (ZIF-4) thermisch in amorphes $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ (a -ZIF) umwandeln lässt.^[28] Nach der Synthese enthält $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** N,N -Dimethylformamid (DMF) als Gastmoleküle, die bei ca. 200 °C abgegeben werden. Eine fortgesetzte thermische Behandlung führt bei ca. 300 °C zur irreversiblen Umwandlung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** in a -ZIF. Wird das Material weiter erhitzt, kristallisiert ab ca. 400 °C $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** aus, welches sich ab ca. 500 °C zersetzt. Cheetham und Mitarbeiter führten an allen drei Phasen,

[Zn(im)₂]-**cag**, *a*-ZIF und [Zn(im)₂]-**zni**, Neutronen- und Röntgen-Beugungsexperimente durch und erhielten Paarverteilungskurven (PDFs, pair distribution functions).

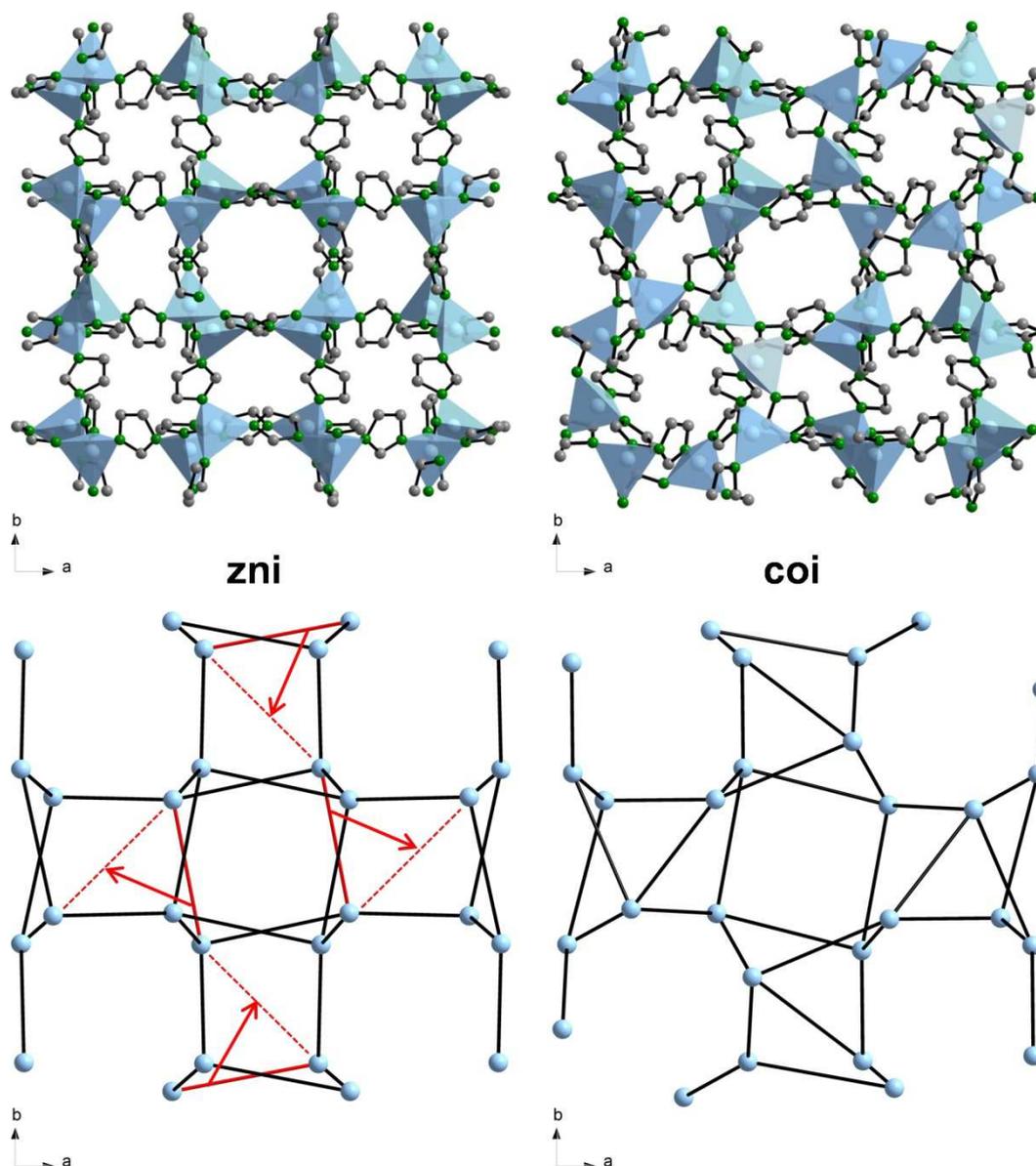


Abb. 4: Kristallstrukturen der beiden Polymorphe mit der höchsten Dichte im System [Zn(im)₂], [Zn(im)₂]-**zni** und [Zn(im)₂]-**coi**, betrachtet entlang der kristallographischen *c*-Achse im tetragonalen Kristallsystem (hellblau: Zink, grau: Kohlenstoff, grün: Stickstoff). In der vereinfachten Darstellung für die **zni**-Topologie sind die Bindungen rot markiert, die bei der Umwandlung in die **coi**-Phase gebrochen werden müssen, die zu knüpfenden Bindungen sind in gestrichelt rot angedeutet (Abbildung angepasst nach Literatur^[21]).

Die herausragende Erkenntnis war, dass die PDF-Kurven bis zu einem Abstand von 6 Å nahezu gleich verliefen. Das bedeutet, die Zinkionen sind in allen drei Phasen tetraedrisch von vier Imidazolat-Linkern umgeben, außerdem werden sie über die Imidazolat-Linker miteinander verbrückt. Für größere Abstände bis ca. 20 Å unterschieden sich die PDF-Kurven, was auf eine unterschiedliche mittelreichweitige Ordnung hindeutet. Auf eine langreichweitige, kristalline Ordnung hinweisende Maxima (oberhalb von 20 Å) fanden sich erwartungsgemäß nur in den

PDFs für $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**. Genauere Aussagen über die Struktur von a -ZIF konnten die Autoren durch Modellbildung und umgekehrte Monte-Carlo-Verfeinerung (RMC, reverse Monte Carlo) treffen. Danach basiert die Struktur von a -ZIF auf einem Zufallstetraedernetzwerk, dessen Topologie sich vom **cag**-Netz unterscheidet, das heißt, die Umwandlung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** in a -ZIF verläuft rekonstruktiv. Aus den experimentellen Befunden schließen die Autoren, dass der amorphe Zustand gegenüber den anderen, metastabilen kristallinen Verbindungen bevorzugt wird, ehe der stabile Zustand, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, thermisch zugänglich ist. In einer weiteren Untersuchung konnten Cheetham und Mitarbeiter zeigen, dass die gleiche, dichte a -ZIF-Phase auch aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**crb** (ZIF-1) und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**dft** (ZIF-3) thermisch erhalten werden kann.^[29] ZIFs, die einen substituierten Imidazolat-Linker enthalten, ließen sich hingegen nicht unterhalb der Temperatur, bei der chemische Zersetzung eintritt, amorphisieren. Betrachtet wurden im Rahmen der Studie ZIF-8 (**SOD**, 2-Methylimidazolat), ZIF-9 (**SOD**, Benzimidazolat), ZIF-11 (**RHO**, Benzimidazolat), ZIF-14 (**ANA**, 2-Ethylimidazolat) und ZIF- β qtz (**β qtz**, 2-Ethylimidazolat). Die Amorphisierung wird offensichtlich durch einen Substituenten am Imidazolat-Ring verhindert, unabhängig davon, welche Gerüsttopologie vorliegt oder welche Größe der Substituent besitzt. Der vergleichsweise sperrige Substituent sorgt vermutlich für eine verminderte Rotationsflexibilität der Zn-N-Bindung und damit für eine erhöhte Energiebarriere, sodass eine rekonstruktive Phasenumwandlung nicht mehr stattfinden kann. ZIFs aus dem System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ sind deshalb thermisch weniger stabil als ZIFs, die einen substituierten Imidazolat-Liganden enthalten. Aus diesem Grund ist es bei ZIFs mit dem unsubstituierten Imidazolat-Linker auch häufig schwierig, während der Synthese in den Hohlräumen eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle zu entfernen, ohne dass die Gerüststruktur kollabiert.^[30] Nur die oben genannten drei Verbindungen (ZIF-1, ZIF-3 und ZIF-4) konnten bisher desolvatisiert und in permanent poröse Phasen überführt werden.

Cheetham und Mitarbeiter studierten ebenfalls das Verhalten von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** unter Druck, wofür sie einen Einkristall und mehrere Pulverproben untersuchten.^[31] Sie entdeckten eine reversible Druck-induzierte Phasenumwandlung in eine neue, kristalline Hochdruckphase, die von den Autoren als ZIF-4-I bezeichnet wird. Diese Hochdruckphase tritt jedoch nur dann auf, wenn das Ausgangsmaterial Lösungsmittel (DMF) in den Poren enthält. Ohne Lösungsmittel amorphisiert die Verbindung bei vergleichsweise niedrigen Drücken (oberhalb von 1.49 bzw. 0.35 GPa, je nach gewähltem Druck-vermittelndem Fluid), während für Lösungsmittel-haltiges $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** deutlich höhere Drücke nötig sind (5.01 GPa im Falle des Einkristalls, ca. 2 bis 2.6 GPa bei den Pulverproben, abhängig vom Druck-vermittelnden Fluid). Anders als bei den thermischen Behandlungen findet keine Umwandlung des amorphen Materials in $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** statt. Daher vermuten die Autoren, dass sich unter Druck nicht das gleiche Zufallstetraedernetzwerk wie bei thermischer Behandlung bildet. Die Konnektivität der $\text{Zn}(\text{im})_4$ -Tetraeder von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**cag** bleibt wahrscheinlich erhalten, weswegen die Umwandlung kristallin-amorph reversibel verläuft.

In diesem Kapitel wurde dargelegt, dass im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ zahlreiche Verbindungen als existenzfähig vorhergesagt wurden, deren Synthese aber bis jetzt noch nicht gelungen ist. Auch ist nicht abschließend geklärt, welche Phase den thermodynamischen Grundzustand des Systems darstellt, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** oder $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**. Hier stellt sich die Frage, wie die vorhergesagten, metastabilen Phasen synthetisiert werden können, und wie die Synthese gezielt durchgeführt werden kann. Mit den Möglichkeiten, steuernd in die ZIF-Synthese einzugreifen und diese *in situ* zu verfolgen, befasst sich das nächste Kapitel.

2.3 Synthese von ZIFs und die Anwendung von *In-situ*-Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen

Generell erfordert die Synthese von ZIFs eine Zinkquelle (meist Zinknitrat-Tetrahydrat oder -Hexahydrat), den Linker (Imidazol oder ein Imidazolderivat) und ein organisches Lösungsmittel.^[18] Oft werden hierfür Formamide verwendet (beispielsweise *N,N*-Dimethylformamid, DMF, oder *N,N*-Diethylformamid, DEF), die unter solvothermalen Bedingungen infolge von Hydrolyse Amine bilden, welche dann den Linker deprotonieren und diesen so erst befähigen, die Metallkationen zu verbrücken. Für gewöhnlich werden solche Reaktionen mit amidischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 85 bis 150 °C durchgeführt, es sind aber auch Synthesen in Alkoholen bei Raumtemperatur und unter solvothermalen Bedingungen bekannt (ZIF-8 in Methanol,^[32,33] ZIF-**zni** in Methanol^[34]). Außerdem können ZIFs in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur hergestellt werden,^[35] ionothermal in ionischen Flüssigkeiten^[36,37] oder sogenannten tief-eutektischen Gemischen,^[37] durch Dampf-unterstützte Umwandlung aus Metallsalz-Linker-Schmelzen,^[38] mechanochemisch,^[39] elektrochemisch über anodische Auflösung einer Metallelektrode in einer Lösung des Linkers und durch Erhitzen von festen Mischungen des Metalloxids und des Linkers.^[40]

Die Synthese von ZIFs bzw. zeolithischer Materialien kann prinzipiell in Richtung einer bestimmten Topologie gesteuert werden, indem sich verschiedene Effekte ausnutzen lassen: Die Länge der Bindung zwischen Metall und Stickstoffatom im Imidazol-Ring, sowie Art und Stellung von Substituenten am Imidazol-Ring und daraus herrührende Linker-Linker-Wechselwirkungen, die Eigenschaften des Lösungsmittels (molekulare Lösungsmittel, ionische Flüssigkeiten) oder von Additiven, Syntheseparameter wie die Temperatur, Reaktionsdauer sowie der Konzentration der Reaktanden und der Art der Zinkquelle (Art des Anions im Zinksalz). Weil diese Einflussfaktoren bisher weitgehend unverstanden sind, erfolgt die ZIF-Synthese mehr „zufällig“ und es müssen zahlreiche Versuche unternommen werden, ehe die Präparation einer neuen Verbindung gelingt. Große Bedeutung kommt deswegen den analytischen Methoden zu, mit denen sich Kristallisationsprozesse *in situ* und zeitaufgelöst verfolgen lassen. Die Erkenntnisse aus solchen Experimenten sind unerlässlich, wenn ein tiefergehendes Verständnis für die ablaufenden Reaktionsmechanismen entwickelt werden soll.

Im nachfolgenden Kapitel wird an einigen Beispielen diskutiert, wie sich die oben aufgezählten Einflussfaktoren auf die Produktbildung in ZIF-Synthesen auswirken, anschließend werden für diese Arbeit relevante *In-situ*-Methoden mit entsprechenden Anwendungsbeispielen vorgestellt.

2.3.1 Synthesekontrolle

Bei der ZIF-Synthese bestimmen oft die Wechselwirkungen zwischen den Linker-Molekülen untereinander, welche Gerüsttopologien erhalten werden. Die Einführung eines Substituenten an den C-Atomen des Imidazol-Ringes (anstelle der kleinen H-Atome) verstärkt allgemein die Linker-Linker-Wechselwirkungen und verringert die Rotationsflexibilität der M-N-Bindung. Eine Folge ist, dass bei Zink(II)-basierten ZIFs die Anzahl der polymorphen Formen gegenüber dem [Zn(im)₂]-System deutlich verringert wird. Mit Substituenten an der C2-Position wurden für einen gegebenen Substituenten maximal drei Polymorphe gefunden. Dabei hängt die Topologie (teilweise) von der Art des Substituenten ab: Chen und Mitarbeiter berichten z. B. über ZIFs mit **SOD**-, **ANA**- und **RHO**-Topologie, die gebildet werden, wenn der C2-Substituent eine Methylgruppe (mim, ZIF-8), Ethylgruppe (eim, ZIF-14) ist oder ein Gemisch von mim und eim

verwendet wird.^[41] Die kurzen Alkylreste, obwohl sie sterisch nicht sehr anspruchsvoll sind, üben also einen Struktur-dirigierenden Einfluss aus. Sie bestimmen die Ausrichtung benachbarter Metallkoordinationspolyeder zueinander und damit die bezugte Gerüsttopologie. Mit dem **mim-Linker** wurde aber auch noch ein ZIF mit **dia**-Topologie,^[38] mit dem **eim-Linker** aber noch ZIFs mit **qtz**-^[42] und **RHO**-Topologie^[41] hergestellt.

Der Struktur-dirigierende Effekt von Substituenten am Imidazol-Ring wird besonders deutlich an Arbeiten von Yaghi und Mitarbeitern.^[24] Sie verwendeten für die Synthese von Zink(II)-basierten ZIFs Benzimidazol sowie verschiedene Azabenzimidazole (Abb. 5). Während mit Benzimidazol ZIFs mit **RHO**- (ZIF-71) und **SOD**-Topologie (ZIF-7) erhalten wurden, führte der Einsatz von Azabenzimidazolen mit einem N-Atom in 5- oder 5- und 7-Position zu ZIFs mit der Topologie von Zeolith A (**LTA**, ZIF-22 und ZIF-23). Wie Abbildung 6 (links) zeigt, werden in Strukturen mit **LTA**-Topologie abgestumpfte Oktaeder ($[4^6 8^6]$ - oder β -Käfige) über Würfel ($[4^6]$ -Käfige) miteinander verknüpft, sodass in der Mitte zwischen ihnen ein abgestumpftes Kuboktaeder ($[4^{12} 6^8 8^6]$ -Käfig, α -Käfig) entsteht. Die Azabenzimidazol-Linker sind fehlgeordnet; wegen einer kristallographischen Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene des Linkers kann zwischen den N- und C-Atomen in 4-, 7-bzw. 5-, 6-Position nicht unterschieden werden. Die **LTA**-Topologie wird gebildet, da sich zwischen benachbarten Linkern in den 8-Ringfenstern C–H···N-Wasserstoffbrücken ausbilden können (Abb. 6, rechts).^[43] Im Falle von Benzimidazol oder 4-Azabenzimidazol, die keinen Stickstoff in der 5-Position enthalten und damit keine entsprechenden Wasserstoffbrücken ausbilden können, verhindern ungünstige C–H···H–C-Wechselwirkungen eine Bildung der **LTA**-Struktur. Mit 4-Azabenzimidazol wurde die Diamant-artige Verbindung ZIF-23 (**dia**) gebildet.

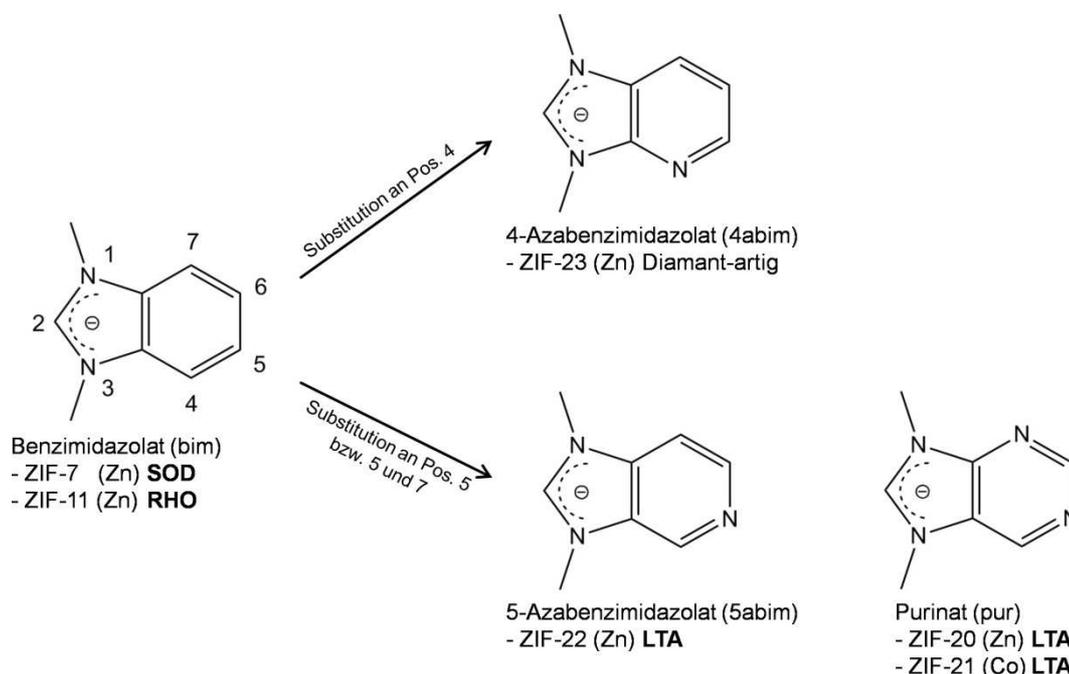


Abb. 5: Benzimidazol-Linker (links), bei dem die Substitution von Kohlenstoffatomen im Sechsring durch Stickstoffatome unterschiedliche Topologien ermöglicht, abhängig von der Position (rechts; Abbildung angepasst nach Literatur^[24]).

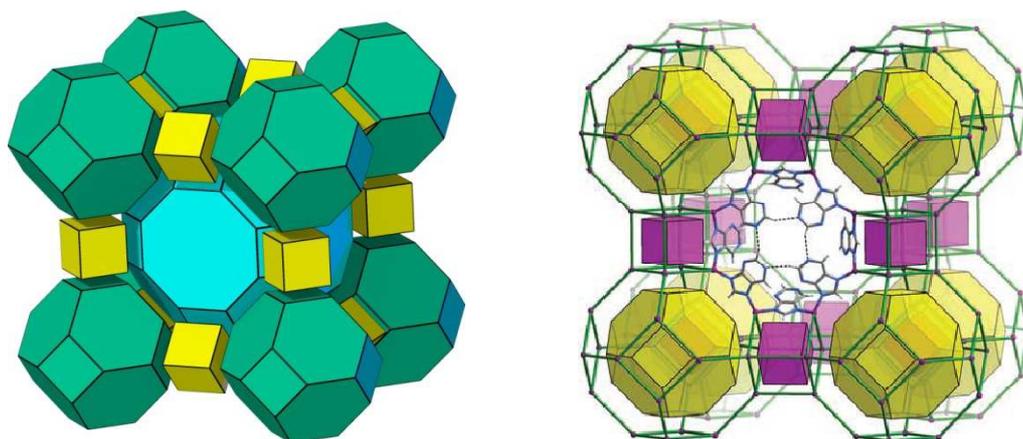


Abb. 6: Links: Auftretende Käfige der **LTA**-Topologie, dargestellt als Explosions-skizze. Grün: abgestumpfte Oktaeder; gelb: Würfel; hellblau: abgestumpftes Kuboktaeder.^[19,44] () Rechts: Gerüststruktur von ZIF-20 (**LTA**) mit C–N...H-Wasserstoffbrücken zwischen den Purinat-Liganden.^[43] (Nachdruck mit Genehmigung von *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1001. Urheberrecht (2012) bei der American Chemical Society)

Bei gegebenem Linker hängen die möglichen Gerüsttopologien auch von der Wahl des Metallkations ab: Zhao und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe von ZIFs mit C2-substituierten Imidazolat-Derivaten mit Cadmium(II) als Metallkation (anstatt des üblichen Zink(II)) und erhielten mit mim als Linker vier Polymorphe (**SOD**, **MER**, **yptl** und **ict**), mit eim als Linker zwei Polymorphe (**RHO** und **ANA**) und mit 2-Nitroimidazolat drei Polymorphe (**dia**, **SOD** und **RHO**).^[20] Verglichen mit den Zink(II)-basierten ZIFs ist das für einen gegebenen Imidazolat-Linker bei den Cadmiumverbindungen tendenziell eine größere Zahl polymorpher Formen. Dies liegt daran, dass in den ZIFs die Cd–N-Bindungslängen (ca. 2.20 Å) und die Cd...Cd-Abstände (ca. 6.4 Å) größer sind als die Zn–N-Bindungslängen (ca. 2.05 Å) und der Zn...Zn-Abstände (ca. 6.0 Å). Damit unterscheiden sich die Wechselwirkungen zwischen den Linkern und sind tendenziell bei Cadmium-basierten ZIFs geringer als bei den Zink-basierten ZIFs. Möglicherweise aus diesem Grund konnte von You und Mitarbeitern mit Cadmium(II) und Imidazolat als Linker ein Diamant-artiger, zweifach interpenetrierter ZIF hergestellt werden,^[45] während mit Zink(II) und Imidazolat als Linker ZIFs mit **dia**-Topologien noch nicht synthetisiert werden konnten (siehe Kapitel 2.2). Bei Metallkationen mit sehr ähnlichen Ionenradien wie tetraedrisch koordiniertes Zink(II) und Cobalt(II) werden bei gegebenem Imidazolat-Derivat, soweit untersucht, ZIFs mit gleichen Topologien gebildet.

Das Lösungsmittel und Additive wie kleine organische Moleküle (z. B. Pyridin) können einen Struktur-dirigierenden Einfluss ausüben, ähnlich wie es von den Zeolithsynthesen bekannt ist. Ein solcher Struktur-dirigierender Effekt wurde z. B. von Tian und Mitarbeitern bei Synthesen von Zink(II)-basierten ZIFs mit dem unsubstituierten Imidazolat-Linker beobachtet, wenn stark solvatisierende Formamide als Lösungsmittel eingesetzt wurden.^[30] In DMF konnten ZIFs mit den Topologien **crb/BCT** (ZIF-1), **cag** (ZIF-4) und **DFT** (ZIF-3) erhalten werden, in DEF ZIFs mit den Topologien **nog**, **zec** und **GIS** (ZIF-6), in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) ZIFs mit den Topologien **crb/BCT** (ZIF-1) und **DFT** (ZIF-3) sowie in *N*-Methylpyrolidon (NMP) ein ZIF mit **DFT**-Topologie (ZIF-3). Formamidmoleküle wurden während der Synthesen in den Hohlräumen der ZIFs eingeschlossen. Da die Wirkung der Formamide nicht sehr strukturspezifisch ist, kann hier sicher nicht von einem Templat-Effekt gesprochen werden.^[46,47] Welche Effekte sich letztlich im Einzelnen hinter dem Struktur-dirigierenden Einfluss verbergen, bleibt unklar, da

Lösungsmittel wie Formamide und auch Additive (wie Pyridin) auf vielfältige Weise auf ZIF-Kristallisationsprozesse einwirken können. Je nach Art des Lösungsmittels bzw. Additivs können dies z. B. sein: Stabilisierung der Porensysteme von ZIFs (Hohlraumfüller-Effekt),^[46,47] Deprotonierung der Imidazol-Derivate in Säure-Base-Gleichgewichten (Deprotonierungsmodulation)^[33] und Komplexierung der Metallionen in Koordinationsgleichgewichten (Koordinationsmodulation).^[48] In letzterem Fall wirkt das Lösungsmittel bzw. Additiv als nicht verbrückender Ligand in Konkurrenz zum verbrückenden Linker. Über die beiden zuletzt genannten Faktoren können Lösungsmittel bzw. Additive die Strukturbildung auch beeinflussen, ohne dass sie als Gäste in den ZIFs eingeschlossen werden.

Neben den „klassischen“ molekularen Lösungsmitteln wurden in letzter Zeit auch ionische Flüssigkeiten erfolgreich in der Materialsynthese eingesetzt, z. B. zur Herstellung von Zeolithanalogen Feststoffen (Zeotype) und von Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs).^[49-52] Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um organische Salze mit großen Kationen und/oder Anionen, die unterhalb von 100 °C als Flüssigkeit vorliegen. Die Eigenschaften können über weite Bereiche über die Art der Kationen und Anionen eingestellt werden. Mit Blick auf ihren Einsatz zur Synthese von ZIFs erscheint interessant, dass ionische Flüssigkeiten sowohl als Struktur-dirigierende Agenzien (SDAs) als auch als Lösungsmittel fungieren können. Bisher wurde nur über wenige, erfolgreiche Ionothermalsynthesen von ZIFs berichtet. Ein Beispiel sind die Arbeiten von Morris und Mitarbeitern, die 1-Methyl-3-Ethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid als ionische Flüssigkeit einsetzten.^[36] Mit Zink(II)-Salzen und Imidazolat als Linker wurden u. a. die bekannte, dichte Phase [Zn(im)₂]-**coi** und eine neue Verbindung, [Zn₄(im)₈(Him)], erhalten. Letztere weist eine unterbrochene dreidimensionale Gerüststruktur mit bis dahin unbekannter Topologie auf. Die ionische Flüssigkeit wirkte in diesen Fällen aber nicht als SDA, da keine ihrer Komponenten in den erhaltenen ZIFs eingeschlossen wurden.

Die Metallquelle, meist ein Metallsalz, kann einen Einfluss auf die Gerüsttopologie haben. So erhielten Wright und Mitarbeiter ausgehend von zwei unterschiedlichen Zinkquellen mit einem Linkergemisch aus 2-Nitroimidazolat und 4,5-Diazabenzimidazolat (Purinat) unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen zwei unterschiedliche ZIFs.^[53] Mit Zinknitrat als Edukt hatte die Verbindung eine **RHO**-Topologie, mit Zinkoxid als Edukt dagegen eine **GME**-Topologie. Gründe für den Einfluss der Metallquelle können sein: unterschiedliche Löslichkeit im Lösungsmittel oder die Modulation von Säure-Base- bzw. Koordinationsgleichgewichten.

Die Konzentration der Reaktanden sowie das molare Verhältnis von Kation zu Linker sollte einen Einfluss auf die erhaltenen Verbindungen besitzen. Für ZIFs wurde jedoch, soweit bekannt, noch nicht über eine systematische Untersuchung der oben genannten Einflussfaktoren berichtet.

In welcher Weise grundlegende Prozessparameter wie Temperatur und Reaktionszeit die Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen bestimmt, untersuchten Natarajan und Mitarbeiter anhand zweier Mangan-haltiger Systeme: Mangan-Oxy-bis(benzoate) und Mangan-Trimellitate. Variiert wurde die Temperatur von 75 bis 220 °C, die Reaktionszeit wählten die Autoren zwischen 24 h und 72 h.^[54] Während bei niedrigen Temperaturen Phasen erhalten wurden, in denen Carboxylat-verknüpfte Mn₄-Cluster auftraten, erhielten sie bei hohen Temperaturen bzw. langer Reaktionszeit Schicht-artige aufgebaute Strukturen, in denen Mn–O–Mn-Brücken gefunden wurden. Die Dichte der Verbindungen und das Verhältnis von Mangan zu Carboxylat nahmen dabei mit steigender Temperatur zu, was auf eine thermodynamische Reaktionskontrolle

als Funktion der Temperatur hindeutet. Auch andere Studien zeigen, dass die Dichte (und damit die thermodynamische Stabilität) der Reaktionsprodukte mit steigender Temperatur zunimmt, so im Falle von Cobalt-Succinaten^[55,56] oder Cadmium-Camphoraten.^[57]

Dieser Abschnitt befasste sich damit, dass verschiedene „Werkzeuge“ zur Verfügung stehen, die Synthese von ZIFs zu bestimmten Gerüsttopologien zu lenken. Wirklich kontrollieren lässt sich die ZIF-Synthese aber nicht. Die Voraussetzung dafür wäre zunächst, die während der Kristallisation auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse im Detail zu verstehen. Um solche Prozesse beobachten zu können, eignen sich *In-situ*-Methoden.

2.3.2 *In-situ*-Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen

Obwohl es prinzipiell zahlreiche Möglichkeiten gibt, steuernd in die Synthese einzugreifen, werden die meisten ZIFs weiterhin nach dem „Versuch-und-Irrtum“-Prinzip entdeckt. Um generell die Bildung von Festkörpern auf atomarer Ebene besser zu verstehen, wurden in den letzten Jahren zahlreiche experimentelle Verfahren entwickelt, die eine Untersuchung auf ganz unterschiedlichen Zeit- und Größenskalen erlaubt. *In-situ*-Methoden dürfen nicht nur auf die Bildung des Festkörpers selbst angewandt werden, sondern sollten nach Möglichkeit auch die Mutterphase und Intermediate mit einbeziehen, um so den gesamten Bildungsmechanismus aufklären zu können. Die Prozesse, die dabei untersucht werden müssen, umfassen: Vor-Organisation in homogener Lösung, Entmischung, Aggregation, Nukleation und Kristallwachstum. Der Vorteil von solchen *In-situ*-Methoden ist, dass sie unter Realbedingungen angewandt werden können und die Reaktion nicht beeinträchtigen, also nicht-invasiv sind. Im Gegensatz dazu ist es für *Ex-situ*-Methoden immer notwendig, eine Reaktion zu unterbrechen oder abzurechnen, wobei nicht sicher ist, ob dabei wirklich ein bestimmter Zustand „eingefroren“ wurde. Für die Wahl einer bestimmten *In-situ*-Methode gibt es eine Reihe von Kriterien: Auf welcher Größenordnung eine Untersuchung stattfinden (atomar, lokal, langreichweitig – und das einzeln oder kombiniert) oder ob die Methode elementspezifisch sein soll. Auch spielen praktische Aspekte eine Rolle, etwa welche Menge an Material dazu nötig ist und ob der experimentelle Aufbau den Bedingungen des Experiments standhält (etwa hohe Temperaturen und Drücke, aggressive Medien).

Weckhuysen und Mitarbeiter stellten mit Bezug auf die Bildung von Zeolith-analogen Verbindungen (Zeotypen) die bei der Kristallisation ablaufenden Prozesse und auftretenden Spezies in einem vereinfachten Schema dar.^[58] Dieses ist in modifizierter Form in Abbildung 7 gezeigt und gibt fünf Abschnitte wieder:

- (1) Das anfängliche Mischen. Die Komponenten vermischen sich zu einer homogenen Lösung oder einer „Gel-artigen“ Mischung.
- (2) Die Bildung vor-kristalliner Keime. Es bilden sich Nanopartikel, die keine kristalline Ordnung zeigen.
- (3) Wachstum der Nanopartikel. Die Nanopartikel wachsen durch Agglomeration umgebender Nanopartikel oder durch Verbrauchen gelöster Spezies.
- (4) Kristallkeimbildung. Nanometergroße Partikel bilden sich, deren interne Struktur schon weitgehend dem endgültigen Kristall gleicht.
- (5) Wachstum der Kristalle durch Agglomeration oder durch Verbrauchen von in Lösung befindlicher Spezies.

Unter Umständen werden auch weitere, intermediäre kristalline Phasen gebildet, ehe die Nukleation der gewünschten Kristalle (Zielphase) stattfindet (4'). An die oben aufgeführten Vorgänge schließen sich Reifungsprozesse an: Größere Kristalle wachsen auf Kosten kleinerer, die sich dabei wieder auflösen (Ostwald-Reifung). Auch können sich die gebildeten Kristalle der Zielphase stufenweise in stabilere Phasen umwandeln, bis schließlich die thermodynamisch stabile Form – der Gleichgewichtszustand – erreicht ist (Ostwaldsche Stufenregel).

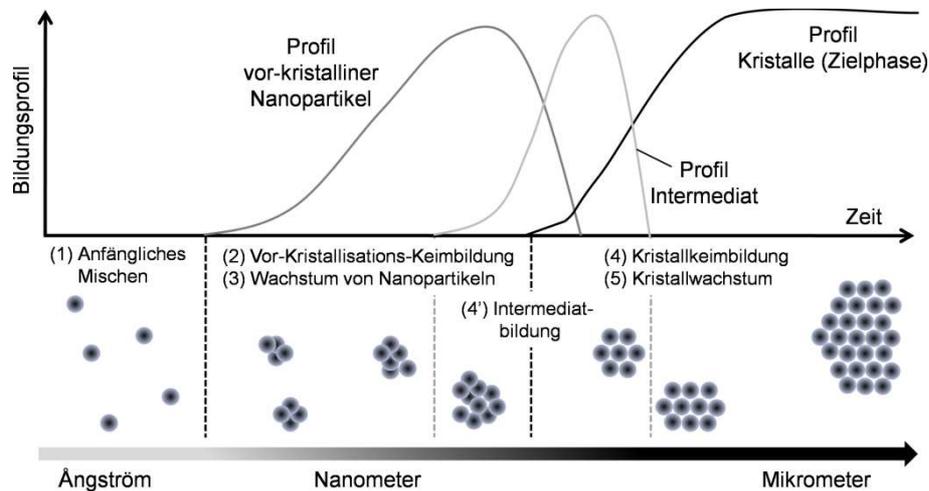


Abb. 7: Schema zu den Prozessen, die während einer Kristallisation ablaufen können (Abbildung angepasst nach Literatur^[58]).

In einem Übersichtsartikel beschreibt Vekilov einen neuartigen Zwei-Stufen-Mechanismus der Nukleation.^[59] Das Modell wurde für die Kristallisation von Proteinen entwickelt, lässt sich aber auch auf andere organische Moleküle und Kolloide übertragen. Es geht von einem System aus, das aus drei Gleichgewichtsphasen besteht: einer homogenen, verdünnten Lösung, einer sogenannten „verdichteten Flüssigkeit“ und dem Kristall. Um den Keimbildungsprozess zu beschreiben, werden zwei Ordnungsparameter eingeführt: die Konzentration und die Struktur. Die verdünnte Lösung und die „verdichtete Flüssigkeit“ unterscheiden sich in ihrer Konzentration, besitzen aber beide eine ähnliche, ungeordnete Struktur. Die „verdichtete Flüssigkeit“ und der Kristall gleichen sich nahezu in der Konzentration, unterscheiden sich aber in der Struktur. Die verdünnte Lösung und der Kristall schließlich unterscheiden sich sowohl in Konzentration als auch Struktur. Die Kristallbildung wird als Übergang entlang beider Ordnungsparameter betrachtet, sofern sie in Lösung stattfindet. Reine Strukturübergänge sind zum Beispiel für Schmelzen möglich, in denen anfangs die Konzentration überall gleich ist. Für die Nukleation in Lösung sind Fluktuationen sowohl von der Konzentration als auch der Struktur nötig. Die Annahme, dass ein geordneter Keim sich direkt aus der Lösung bildet, setzt voraus, dass sich beide Ordnungsparameter gleichzeitig ändern, was dem klassischen Modell der Nukleation entspricht. Abhängig von den Reaktionsbedingungen kann aber energetisch die aufeinander folgende Änderung der Ordnungsparameter günstiger sein: Erst erhöht sich lokal die Konzentration und es kommt zur Bildung eines Tropfens der „verdichteten Flüssigkeit“, anschließend kommt es durch Umstrukturierung in der „verdichteten Flüssigkeit“ zur Kristallkeimbildung. In Abbildung 8 ist dieser Weg durch den gestrichelten Pfeil dargestellt, die zugehörigen Vorgänge auf makroskopischer Ebene veranschaulicht Abbildung 9.

Dieses Zwei-Stufen-Modell könnte auch auf Keimbildungsprozesse von Zeolith-Analogen anzuwenden sein, welche durch das Schema in Abbildung 7 zum Ausdruck kommen. Der Bildung

kristalliner Phasen geht in der Regel die Bildung amorpher Partikel voraus, die weitere Lösungsmittelmoleküle einschließen und sich, entsprechend der „verdichteten Flüssigkeit“ in dem Zwei-Stufen-Modell, umstrukturieren können. Alternativ können sich amorphe Partikel als Nährgut in einem klassischen (homogenen oder heterogenen) Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozess wieder auflösen. Amorphe Partikel spielen auch bei der Bildung von ZIFs eine Rolle. In der Literatur sind bisher nur wenige Arbeiten erschienen, die sich mit den Kristallisationsmechanismen von ZIFs befassen. Sie betreffen ausschließlich die Bildung von ZIF-8. Diese Literatur wird später zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert.

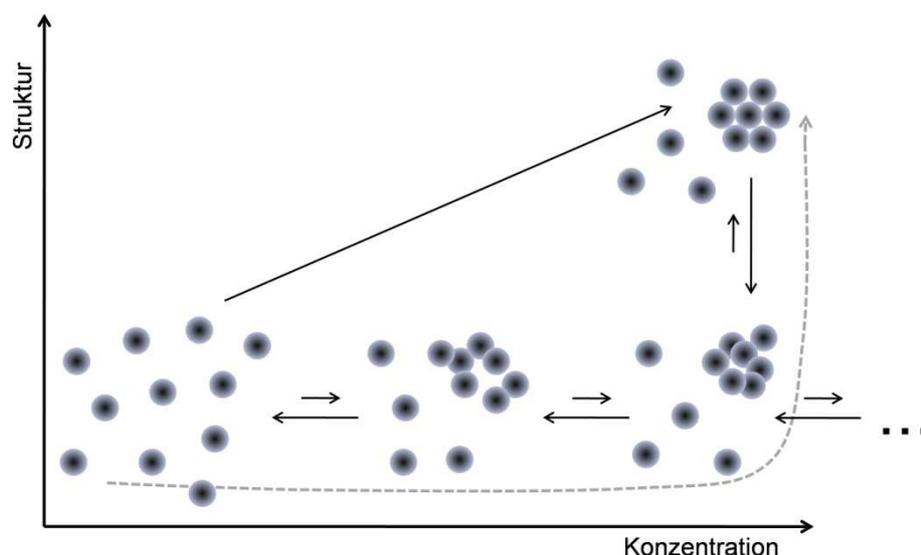


Abb. 8: Schema für den Zwei-Stufen-Prozess der Kristallkeimbildung: Die Bildung des Kristallkeims hängt ab von den Ordnungsparametern Konzentration und Struktur (Abbildung angepasst nach Literatur^[59]).

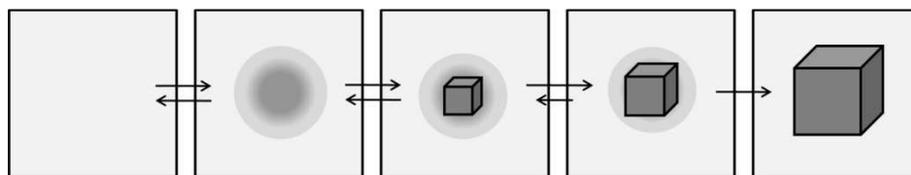


Abb. 9: Makroskopische Veranschaulichung des in Abbildung 8 gestrichelt dargestellten Reaktionspfades (Abbildung angepasst nach Literatur^[59]).

Wie das Schema in Abbildung 7 nahelegt, ist man bei *In-situ*-Experimenten zu Kristallbildungsprozessen mit mehreren Problemen konfrontiert: Die Keime liegen im Nanometerbereich vor, oder sind unter Umständen noch kleiner, und ihre Lebensdauer ist sehr kurz, weswegen ihre Konzentration unter Umständen sehr gering ist. Zwischen ihrer Oberfläche und der Lösung finden schnelle Reaktionen statt. Die Methoden müssen daher mehrere Größen- und Zeitskalen abdecken. Nachfolgend werden für diese Arbeit wichtige Methoden kurz vorgestellt.

Massenspektrometrie (MS)

Mit der Massenspektrometrie (MS) ist es möglich, Oligomer-Spezies aus mehreren hundert Atomen zu beobachten, die vor und während der Keimbildungsphase und dem anschließenden Kristallwachstum in einer Lösung auftreten – mit der Methode können also Aussagen getroffen werden, welche die früheste Phase der Kristallbildung betreffen. Während der Bildung eines Festkörpers kommt es zu einer komplexen Sequenz ganz unterschiedlicher, teilweise gleichzeitig ablaufender Reaktionen, die mithilfe eines zeitaufgelösten MS-Experiments verfolgt werden können. Um die fragilen Spezies in Lösung, z. B. mehrkernige Metallkomplexe oder Cluster, möglichst ohne Fragmentierung beobachten zu können, bedarf es einer schonenden Methode zur Ionisation. Eine solche ist das Elektrospray-Ionisationsverfahren (ESI): Die Lösung des Analyten wird dazu durch eine Düse in einem elektrischen Hochspannungsfeld in feine Tröpfchen zerstäubt und aufgrund mehrerer Mechanismen erfolgt Verdampfung des Lösungsmittels und Ionisation. Die Ionen bewegen sich im elektrischen Feld zum Einlasssystem des Massenspektrometers und werden dort gemäß ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) detektiert.^[60]

Die Arbeitsgruppe um F. Schüth untersuchte intensiv die Bildung verschiedener Zeolithe aus silicathaltigen Lösungen mit ESI-MS. Im Falle der basischen Hydrolyse von Tetramethoxysilan (TMOS) konnte z. B. gezeigt werden, welchen Einfluss die Art des jeweiligen Tetraalkylammonium-Ions auf die Struktur der Silicat-Oligomere hat. Bei Einsatz von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) war die vorherrschende Spezies ein kubisches Silicat-Oktamer, $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{H}_7^-$, bei Tetraethylammoniumhydroxid hingegen das prismatische Hexamer, $\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{H}_5^-$.^[61] In einer weiteren Arbeit wurde die basische Hydrolyse von TMOS in unterschiedlichen Reaktoren zeitaufgelöst verfolgt: in einem Strömungsrohrreaktor, in einem Spritzenreaktor und in einem Satzreaktor.^[62] 2 min nach dem Zugeben von TMOS zu einer wässrigen Lösung von TMAOH konnte das erste Spektrum aufgenommen werden; das darin vorherrschende Signal mit $m/z = 137$ wurde dem dehydroxylierten Dimer, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_1^-$, zugeordnet. Dies zeigt eindeutig, dass die Hydrolyse zu $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen war und eine Dimerisierung stattfand (Abb. 10). Nach 30 min ließ sich eine breite Verteilung an Spezies beobachten, wobei die überwiegend auftretenden Spezies einfach oder doppelt methyliert vorlagen, zu erkennen an den Satellitensignalen mit m/z von 14 oder 28. Die Anionen neigen dazu, so kondensiert wie möglich vorzuliegen, das heißt, geschlossene Ringsysteme werden gegenüber offenkettigen Strukturen bevorzugt. Bei den schwereren Spezies mit $m/z > 400$ handelt es sich um dreidimensionale Käfigstrukturen. Nach 24 h treten im Spektrum deutlich weniger Spezies auf und es dominiert das kubische Oktamer. Dessen Bildung scheint in Gegenwart von TMAOH begünstigt zu sein.

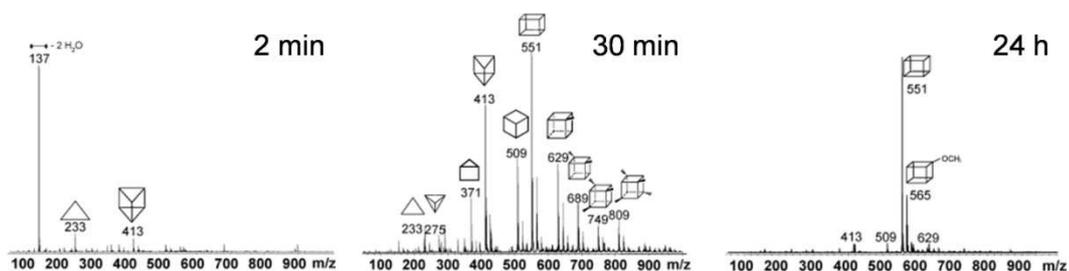


Abb. 10: Negativ-Ionen-ESI-MS-Spektren einer Reaktionsmischung aus TMOS, TMAOH und Wasser, aufgenommen zu den angegebenen Zeiten. (Abbildung angepasst nach Literatur^[62], Nachdruck mit Genehmigung von *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4310. Urheberrecht (2006) bei der American Chemical Society)

Ferner wurde die Bildung von Silicalit-1 bzw. Silicalit-2 studiert, den reinen Silicaformen der Zeolithe ZSM-5 (MFI) bzw. ZSM-11 (MEL).^[63] Um die Kondensation der Silicate einzuleiten, wurde TMOS mit einer wässrigen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) bzw. Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) gemischt und bei Raumtemperatur für 48 h altern gelassen, anschließend wurde die Mischung auf 92 °C geheizt. Nach 24 h Altern zeigte sich eine breite Verteilung silicatischer Spezies, wobei auch schwere Ionen mit $m/z > 2000$ reichlich vertreten waren (Abb. 11). Die Signale mit dem höchsten m/z -Verhältnis konnten dabei einem 32-mer ($\text{Si}_{32}\text{O}_{69}\text{H}_9^-$) zugeordnet werden, über dessen genaue Struktur aber keine Aussagen gemacht werden können. Im Laufe der Reaktion verschoben sich die Signale mehr und mehr zu leichteren Ionen, bis am Ende das prismatische Hexamer die in Lösung vorherrschende Spezies war. Nach 12 h des Heizens wurde die ehemals klare Lösung opaleszent und nach 15 h schließlich milchig – ein Hinweis darauf, dass kolloidale Partikel entstanden waren. Da sich während der Reaktion kein bestimmtes Signal als prominent erwies, schließen die Autoren, dass nicht einzelnen, spezifischen Silicat-Oligomeren eine besondere Rolle bei der Keimbildung zuteil wurde, sondern dass alle beobachteten Spezies ein Reservoir für den entstehenden Zeolithen bildeten. Unklar blieb jedoch, an welcher Stelle genau das Struktur-dirigierende Agens seinen Einfluss auf den Prozess der Keimbildung ausübt und wie dieser Effekt auf molekularer Ebene abläuft.

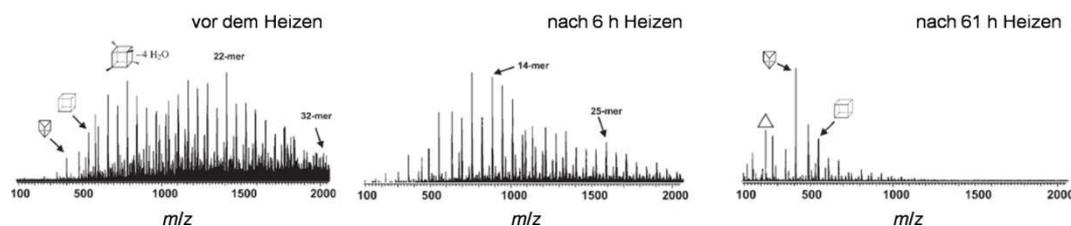


Abb. 11: Negativ-Ionen-ESI-MS-Spektren einer Reaktionsmischung aus TEOS, TPAOH und Wasser, aufgenommen zu den angegebenen Zeiten (Abbildung angepasst nach Literatur^[63]).

Streumethoden mit Röntgenstrahlung

Die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS, small angle X-ray scattering) ist eine Methode, mit der sich Größe, Größenverteilung und Form von Nanopartikeln bestimmen lassen.^[1] Gemäß dem Schema von Weckhuysen (Abb. 7) ist damit eine Untersuchung der Teilchen möglich, die ab der zweiten Phase gebildet werden, der Bildung vor-kristalliner Keime. An Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation ist die Zeitauflösung der Methode hoch, sie liegt günstigstenfalls im Bereich von einigen hundert Millisekunden. Anders als bei der klassischen Röntgenbeugung wechselwirkt die Strahlung bei der SAXS nicht mit der Elektronendichte periodisch angeordneter Atome in den Netzebenen eines Kristalls, sondern der Elektronendichtekontrast zwischen nanoskaligen Objekten und dem umgebenden Medium ist entscheidend. Als einfachster Fall kann ein verdünntes Sol kugelförmiger Partikel mit gleichmäßiger Elektronendichte ohne Wechselwirkungen zwischen den Partikeln betrachtet werden. Das umgebende Medium ist dabei ebenfalls homogen und von konstanter Elektronendichte. Die Probe wird monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt, deren Photonen elastisch mit den Elektronen der Probe wechselwirken und dadurch Sekundärwellen hervorrufen. Diese Sekundärwellen werden zur Amplitude der Gesamtstruktur addiert; sie besitzen zwar die gleiche Frequenz, unterscheiden sich aber in ihrer Phase aufgrund der unterschiedlich langen Weglänge. Wegen der Größe der nanoskaligen Objekte müssen die

Streukurven unter sehr kleinen Streuwinkeln aufgezeichnet werden, was einen großen Proben–Detektorabstand bedingt (1–10 m, teilweise sogar bis 25 m). In den Streukurven wird die Streuintensität I als Funktion des Streuvektorbetrags q dargestellt; die Auftragung erfolgt in der Regel doppelt logarithmisch (Abb. 12). Die Streukurve kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden: Bei kleinen q -Werten befindet sich der Guinier-Bereich, hier gilt $q \cdot R \ll 1$ (q : Streuvektorbetrag, R : Partikelradius). An den Guinier-Bereich schließt sich zu größeren q -Werten hin der Porod-Bereich an, in dem die Streukurve bei doppelt-logarithmischer Auftragung linear verläuft – die Abhängigkeit der Intensität I vom Streuvektorbetrag q unterliegt hier einem Potenzgesetz ($I(q) \sim q^\alpha$), wobei der Exponent α der Steigung der Kurve entspricht. Im Falle isometrischer Partikel mit scharfer Grenzfläche zum umgebenden Medium gilt $\alpha = -4$ (Porod-Gesetz).

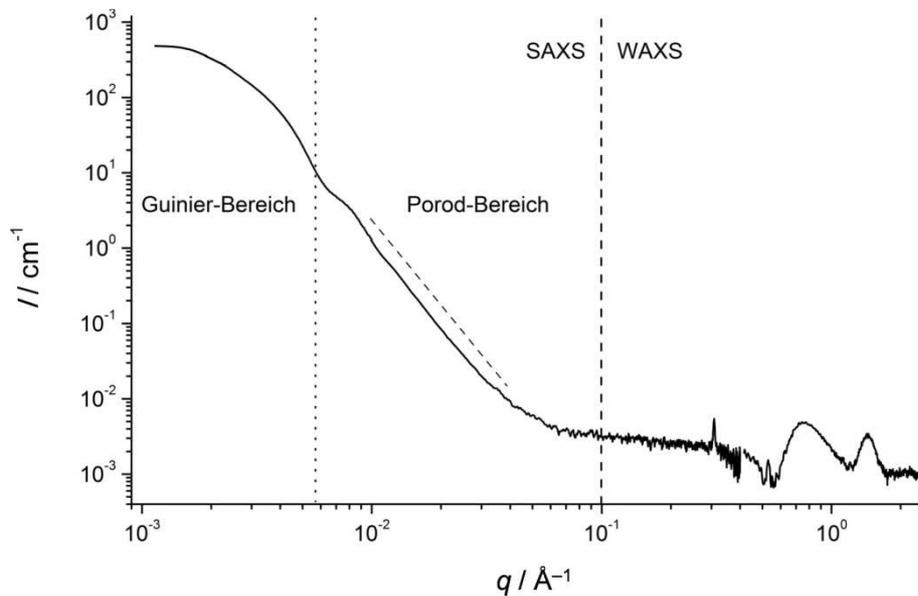


Abb. 12: SAXS-/WAXS-Streukurve für ein verdünntes Sol nicht wechselwirkender, polydispenser Nanopartikel. Die Streuintensität I ist als Funktion des Streuvektorbetrags q aufgetragen; die einzelnen Bereiche sind gekennzeichnet.

An den Porod-Bereich schließt sich der Teil der Kurve an, in dem Weitwinkelstreuung stattfindet (WAXS, wide angle X-ray scattering).

Eine modellunabhängige Auswertung der SAXS-Daten kann für den Fall verdünnter Sole über die Guinier-Näherung und die Porod-Invariante Q erfolgen.^[64] In logarithmischer Form lautet die Guinier-Gleichung

$$\ln(I(q)) \sim \ln\left(I(q=0) - \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2\right) \quad (1)$$

mit der Intensität I bei $q = 0$, $I(q = 0)$, und dem Gyrationradius R_g als ein formunabhängiges Maß für die Größe der Partikel. Bei der Auftragung von $\ln(I(q))$ gegen q^2 ergibt sich $I(q = 0)$ aus dem Ordinatenschnittpunkt und R_g aus der Steigung der Geraden. Bei vernachlässigbarem Streubeitrag anderer Spezies (z. B. kleine Oligomere oder Cluster in Lösung) entspricht die Porod-Invariante

Q der genannten, von den Partikeln gestreuten Intensität und kann bei Auftragung von $I \cdot q$ gegen q („Kratky-Plot“) als Fläche unter der Kurve bestimmt werden gemäß

$$Q_p = 4\pi \int_q I \cdot q^2 dq = (2\pi)^3 \left(\frac{N}{V} \right) V_p (\Delta\rho)^2. \quad (2)$$

Sie ist proportional der Zahl N der Partikel im Volumen V , also der Partikelzahldichte (N/V), dem Partikelvolumen V_p und dem Quadrat des Elektronendichte-Kontrastes von Partikel und Medium. Unter den genannten Voraussetzungen gilt für die aus der Guinier-Analyse erhältliche Intensität bei $q = 0$

$$I(q=0) = \left(\frac{N}{V} \right) V_p^2 (\Delta\rho)^2, \quad (3)$$

und das Partikelvolumen kann aus dem Quotienten von $I(q=0)$ und Q_p ermittelt werden, welcher proportional zur Partikelmasse ist,

$$V_p = (2\pi)^3 \frac{I(q=0)}{Q_p} \sim M_p. \quad (4)$$

Die Partikelzahldichte (N/V) kann ebenfalls aus Q_p und $I(q=0)$ gemäß

$$\frac{Q_p}{I(q=0)/Q_p} = (2\pi)^6 \left(\frac{N}{V} \right) (\Delta\rho)^2 \quad (5)$$

bestimmt werden, sofern Elektronendichte-Kontrast bekannt ist. Können die Korrelationen zwischen den Partikeln eines Sols nicht mehr vernachlässigt werden, kann die Intensität für ein Sol ausgedrückt werden nach

$$I(q) = 4\pi \left(\frac{N}{V} \right) V_p^2 (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q), \quad (6)$$

mit dem Formfaktor $P(q)$ und dem Strukturfaktor $S(q)$. Letzterer beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. An die SAXS-Streukurven können unterschiedliche Modelle für die Partikelform unter Berücksichtigung der Größenverteilung und für die Partikelkorrelation angepasst werden.

Es ist vorteilhaft, bei *In-situ*-SAXS-Experimenten simultan WAXS-Daten zu registrieren. Letztere entsprechen Röntgen-Beugungsdaten und ergeben somit über die Bragg-Reflexe Informationen über die atomare Struktur kristalliner Partikel.

Ballauff und Mitarbeiter untersuchten 2002 die Bildung kolloidaler CaCO_3 -Partikel aus übersättigter Lösung.^[11] Um den Anfang der sehr schnellen Reaktion beobachten zu können und genau zu definieren, wurden die Komponenten mit einer Stopped-Flow-Anlage gemischt; die erste Streukurve konnte bereits nach 100 ms aufgezeichnet werden. Es kam zu einer kurzen

Nukleationsphase, nach der die Partikelzahldichte konstant blieb. Die in bemerkenswert einheitlicher Größe vorliegenden Partikel wuchsen bis zu einem Durchmesser von 270 nm, ohne dass es zu einer Aggregation gekommen wäre. Aus der absoluten Streuintensität wurde die Dichte der Partikel bestimmt, welche deutlich geringer war als für kristalline Modifikationen von CaCO_3 . Es handelte sich bei den Partikeln somit um eine amorphe Vorläuferphase. 2003 wurde diese Studie um kombinierte SAXS-/WAXS-Messungen ergänzt, mit denen sich direkt nachweisen ließ, dass die ersten Partikel amorph sind.^[12] Die Umwandlung in kristalline Phasen (Calcit, Aragonit, Vaterit) erfolgte dann über das Auflösen der Partikel und heterogene Keimbildung an der Glaswandung der Kapillare. Erste Bragg-Reflexe traten nach 250 s auf, was gemäß den SAXS-Kurven auch der Zeitpunkt ist, an dem sich die amorphen Partikel aufzulösen beginnen. Einen ausgedehnten Größenbereich von 0.17 nm bis hin zu 6 μm deckten 1999 de Moor und Mitarbeiter ab, welche die hydrothermale Bildung des Zeolithen MFI untersuchten, bei dessen Synthese das Tetrapropylammonium-Kation (TPA) als Struktur-dirigierendes Agens eingesetzt wurde.^[65] Für die Studie wurden simultane SAXS-/WAXS-Messungen mit Ultra-Kleinwinkel-Streu-Experimenten (USAXS, ultra-small X-ray scattering) kombiniert. Es konnten sehr kleine Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2.8 nm beobachtet werden, die sowohl Silica als auch TPA enthielten. Diese aggregierten zu 10 nm-großen Spezies, aus welchen sich verschiedene Keime bildeten, die dann das Wachstum der MFI-Kristalle einleiteten.

Energie-dispersive Röntgenbeugung

Bei der Energie-dispersiven Röntgenbeugung handelt es sich um eine Methode, mit der ausschließlich kristalline Phasen beobachtet werden können: Vorläuferverbindungen, Intermediate, Produkt- und Nebenphasen – sofern sie in einer ausreichend hohen Konzentration vorliegen. Auf das von Weckhuysen entworfene Schema zur Kristallbildung bezogen, lassen sich nur die späten Stadien verfolgen, das Kristallwachstum und sehr eingeschränkt die Kristallkeimbildung. Die Methode arbeitet mit polychromatischer, „weißer“ Röntgenstrahlung in einem breiten Energiebereich (10 bis 60 keV). Die gebeugte Strahlung wird unter konstantem Winkel mit einem Energie-diskriminierenden Detektor registriert. Um eine gute Zeitauflösung und ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, ist die Nutzung von Synchrotronstrahlung erforderlich. Die intensive, weiße Synchrotronstrahlung erlaubt es, gängige Laborgeräte zu durchdringen und so auch Reaktionen in Labor-üblichen Volumina bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck *in situ* zu verfolgen, beispielsweise Solvothermalreaktionen in einem Autoklaven. Neben den Bragg-Reflexen kristalliner Materie treten auch die elementspezifischen Röntgen-Fluoreszenzlinien auf, die mitunter weitere Informationen über den Reaktionsverlauf liefern. Als nachteilig erweist sich indes die nur geringe Auflösung der Spektren.

Die zeitaufgelöste Registrierung von EDXRD-Spektren erlaubt eine kinetische Analyse der untersuchten Reaktionen.^[66] Dazu wird für eine bestimmte kristalline Phase der Umsatz (auch: das Ausmaß der Reaktion), $\beta(t)$, durch Normierung der zu verschiedenen Zeiten t gemessenen integrierten Intensitäten $I(t)$ auf die jeweils maximale Intensität I_{max} berechnet. Als Kristallisations- oder Umsatzkurven bezeichnet man die graphische Auftragung der normierten integrierten Reflexintensitäten als Funktion der Zeit. Die weitere kinetische Auswertung kann nach dem empirischen Ansatz von Avrami und Eroféev gemäß der folgenden Gleichung erfolgen^[67–70]:

$$\beta(t) = 1 - \exp(-k \cdot t_{\text{red}}^n) \quad (7)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k , der reduzierten Zeit t_{red} , die sich aus der Differenz der Zeit t und der Induktionszeit t_0 , $t - t_0$, ergibt, und dem Avrami-Exponenten n . Die Geschwindigkeitskonstante k und der Avrami-Exponent n , der über den Mechanismus der Reaktion Aufschluss gibt, lassen sich nach der Methode von Sharp und Hancock bestimmen.^[71] Dazu wird die Avrami-Eroféev-Gleichung umgeformt in

$$\ln[-\ln(1 - \beta(t))] = n \ln(t_{\text{red}}) + \ln(k) \quad (8)$$

und $\ln[-\ln(1 - \beta(t))]$ gegen $\ln(t_{\text{red}})$ aufgetragen.

Sofern die Reaktion nur einem Mechanismus folgt, wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung der Avrami-Exponent und aus dem Ordinatenschnittpunkt die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Das Modell von Avrami und Eroféev wurde ursprünglich für Festphasen-Reaktionen entwickelt, weswegen für in Lösung ablaufende Reaktionen die physikalische Bedeutung von k und n nicht klar ist, wie z. B. Finke und Mitarbeiter darlegen.^[72] Ein weiterer Nachteil ist, dass zwischen Nukleation und Wachstum nicht unterschieden wird, vielmehr werden beide Prozesse in den Parametern k und n zusammengefasst. Im Modell von Avrami und Eroféev werden drei Reaktionsmechanismen mit dem Parameter n in Zusammenhang gebracht:

0.54 – 0.62:	Diffusionskontrollierte Reaktion
1.0 – 1.24:	Phasengrenzen-kontrollierte Reaktion
2.0 – 3.0:	Nukleations- oder wachstumskontrollierte Reaktion

Die Einschränkungen des Avrami-Eroféev-Ansatzes umgeht das Modell von Gualtieri, das Nukleation und Wachstum als zwei unabhängige Prozesse betrachtet.^[73]

Werden die EDXRD-Experimente bei mehreren Temperaturen durchgeführt (mindestens drei), lässt sich mithilfe der Arrhenius-Methode auch eine Aktivierungsenergie E_A für eine Reaktion bestimmen. Dazu werden die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Es wird eine Gerade erhalten, die der logarithmierten Form der Arrhenius-Gleichung gehorcht:

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (9)$$

Bei R handelt es sich um die universelle Gaskonstante, bei A um den Stoßfaktor.

Millange *et al.* führten erstmals *In-situ*-EDXRD-Untersuchungen über die Bildung Metallorganischer Gerüstverbindungen aus Lösung durch,^[10] indem sie die Kristallisation von HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2 \cdot \text{S}]$, btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat und S = Solvens) aus einer klaren Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure in einem Gemisch aus Wasser, *N,N*-Dimethylformamid und Ethanol verfolgten. Die Reaktion wurde bei mehreren Temperaturen durchgeführt und die Reaktionskinetik nach dem Modell von Avrami und Eroféev mittels der Methode nach Sharp und Hancock analysiert. Der gefundene Wert für den Avrami-Exponenten von $n \approx 1.5$ wurde so interpretiert, dass die Reaktion eher durch die Nukleation als durch die

Diffusion kontrolliert wird. Bei allen untersuchten Temperaturen begann die Nukleation quasi sofort nach dem Start des Experiments, ohne dass eine Induktionsphase zu erkennen gewesen wäre. Mithilfe der Arrhenius-Darstellung konnte eine Aktivierungsenergie von $E_A = 73.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Diese liegt höher als bei der Hydrothermalsynthese anderer anorganischer Verbindungen gefundene Werte, wie z. B. für Bariumtitanat ($55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) oder Mg-Al-Hydroxid ($41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ebenfalls von Millange *et al.* wurde die eisenhaltige Gerüstverbindung MIL-53 ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH},\text{F})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]$) untersucht, deren Bildung im Gegensatz zu der von HKUST-1 über eine Vorläuferverbindung abläuft.^[10] Aus einer klaren Lösung von $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,4-Benzoldicarbonsäure und Fluorwasserstoff in *N,N*-Dimethylformamid bildete sich bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst ein kristallines Material, welches sich später in MIL-53 umwandelt. Die Vorläuferverbindung konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden. Sie ist verwandt mit MOF-235. Bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ war die Lebensdauer der Vorläuferverbindung deutlich länger; bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ war es das einzige Produkt nach 6 h.

Auf den vorangegangenen Seiten wurde gezeigt, dass mithilfe von *In-situ*-Methoden ganz unterschiedliche Stadien der Kristallbildung untersucht werden können, und dass je nach Methode deutlich verschiedene Teilchengrößen und Beobachtungszeiten aufgelöst bzw. zugänglich werden. So lassen sich durch ESI-MS-Experimente Vorkeimspezies, Cluster und Oligomere, studieren, die in der Mutterlösung auftreten. Die Kombination von SAXS und WAXS erlaubt es, Reaktionen vom Auftreten erster Cluster über Partikel im unteren Nanometerbereich bis hin zu Mikrometer-großen Kristallen zu verfolgen. Die EDXRD hingegen eignet sich nur dazu, kristalline Phasen zu beobachten. Darüber hinaus können *In-situ*-Untersuchungen mit zahlreichen weiteren Techniken durchgeführt werden, wie z. B. mit Absorptionsspektroskopie (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure, XANES, X-ray absorption near edge spectroscopy), Hochenergie-Röntgenbeugung (HEXRD, high energy X-ray diffraction), Raman-, UV-Vis- und IR-Spektroskopie, sowie Kernresonanz-Spektroskopie (NMR, nuclear magnetic resonance).^[58]

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Temperatur-variable Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Hochaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden auf einem STADI-P Transmissionsdiffraktometer der Firma Stoe gemessen. Das Gerät verwendete $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Wellenlänge 1.54056 Å), die an einem Ge(111)-Kristall erzeugt wurde. Die gebeugte Strahlung wurde mit einem linearen PSD (Position Sensitive Detector) registriert.

Für Temperatur-variable Beugungsexperimente wurde ein baugleiches Gerät genutzt, ausgerüstet mit einem Hochtemperaturofen von Stoe. Trockene Pulverproben wurden dazu in Quarzglas-Kapillaren gefüllt, deren äußerer Durchmesser 0.5 mm betrug und die während des Experiments nicht verschlossen wurden. Gemessen wurde bei konstanter Temperatur in Temperaturintervallen, typischerweise in einem Bereich von Raumtemperatur bis 450 °C. Ein Diffraktogramm wurde in der Regel in 150 min aufgezeichnet, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Ausgewertet wurden die Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit der Software WinXPow 1.08 der Firma Stoe und im Falle der Daten aus den Temperatur-variablen Messungen mit dem Programm TOPAS von Bruker AXS. Die Profile der Diffraktogramme wurden dazu mit der Split-Pearson-VII-Funktion gefittet. Die Indizierung erfolgte mittels der LSI-Methode im TOPAS-Programm. Um die Gitterkonstanten zu bestimmen, wurde die Methode der Profilerlegung nach LeBail angewandt.

3.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop der Fa. Zeiss ausgewählt und auf einem Vierkreis-CCD-Diffraktometer vom Typ Kappa Apex II der Firma Bruker AXS vermessen. Dies geschah typischerweise bei 173 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Gekühlt wurden die Kristalle in einem regelbaren N_2 -Strom mithilfe eines Cryostream Coolers der Firma Oxford Systems.

Die Integration der gemessenen Daten sowie die Lorentz-Polarisationskorrektur erfolgten mit dem Programm SAINT (Bruker AXS). Das Programm SADABS (Bruker AXS) diente dazu, eine numerische Absorptionskorrektur durchzuführen, basierend auf der Indizierung der Kristallflächen. Gelöst wurden die Strukturen mithilfe direkter Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-97. Die Strukturverfeinerungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-97, wobei alle symmetrieunabhängigen F_0^2 -Daten berücksichtigt wurden.^[74] Sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; Wasserstoffatomlagen wurden an die jeweiligen Kohlenstoffatome in idealen Positionen gerechnet. Fehlgeordnete Nicht-Wasserstoffatome wurden isotrop behandelt und an ihnen gebundene Wasserstoffatome nicht berücksichtigt.

3.3 Zeitaufgelöste *In-situ*-Röntgen-Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung

Zeitaufgelöste *In-situ*-Experimente mit Röntgen- Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung (SAXS bzw. WAXS) zur Partikelbildung in Lösung fanden am Messplatz ID02 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) statt. Eine Beschreibung der

Methode findet sich in Kapitel 2.3.2, siehe dort. Zweidimensionale SAXS- und WAXS-Diagramme wurden dabei simultan mit zwei entsprechenden CCD-Detektoren aufgezeichnet; die Wellenlänge der verwendeten Strahlung lag bei $\lambda = 0.0995$ nm. Um den Startpunkt einer Reaktion möglichst genau definieren zu können, wurden die Komponentenlösungen (Zinksalz und Imidazolderivat) mit einer Stopped-Flow-Anlage vom Typ SFM-400 (Biologic) gemischt, welche mit dem System zur Datenaufzeichnung synchronisiert war. In einer Mischkammer der Stopped-Flow-Anlage wurden beide Lösungen schnell und turbulent vereinigt und anschließend mit $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ in eine Quarzglas-Kapillare (Durchmesser 1.5 mm) injiziert. Die Quarzglas-Kapillare diente als Streuzelle und wurde während einer Messung auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Die erreichte Zeitauflösung lag bei 1 s.

Die aufgezeichneten 2D-Diagramme wurden azimuthal gemittelt und so eindimensionale Diagramme erhalten, die die Intensität als Funktion des Streuvektorbetrags darstellen. Im Falle der SAXS-Daten wurden weitere Korrekturen durchgeführt, sodass absolute Intensitäten erhalten wurden. Zur Untergrundkorrektur dienten Streudaten, die an einer mit dem Lösungsmittel gefüllten Kapillare registriert wurden.

3.4 Zeitaufgelöste *In-situ*-Energie-dispersive Röntgenbeugung

Um solvothermale Reaktionen zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste *In-situ*-Experimente mit Energie-dispersiver Röntgenbeugung am Messplatz F3 des Speicherrings DORIS III beim Deutschen Elektronen-Synchrotron, DESY (Hamburg) durchgeführt. Eine Beschreibung der Methode findet sich in Kapitel 2.2, siehe dort. Die verwendete polychromatische Strahlung deckte einen Energiebereich von ca. 8–56 keV ab, wobei sich das Intensitätsmaximum etwa bei 16 keV befand. Die erreichte Zeitauflösung mit brauchbaren Intensitäts-Rausch-Verhältnissen lag bei 2 min.

Die gebeugte Strahlung wurde mit einem Festphasen-Germanium-Detektor unter einem festen Winkel von $\theta \approx 1.5^\circ$ detektiert. Der Detektorwinkel wurde so gewählt, dass die intensivsten Bragg-Reflexe der beobachteten Phasen möglichst nah am Brillanzoptimum erschienen. Vor Beginn der Messungen wurde die Energie des Detektors mithilfe charakteristischer Fluoreszenzstrahlung kalibriert, die von einer Probe aus verschiedenen Metalloxiden entstammte. Um den Detektorwinkel zu kalibrieren wurde Silberbehenat-Pulver vermessen.

Die Reaktionsmischung wurde in ein Kulturröhrchen (GL 14) aus Borosilicatglas gefüllt, verschlossen und zur Messung in einen Aluminiumblock gestellt, der sich im Strahlengang befand. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 13 dargestellt. Es wurden 4 mL Reaktionsmischung vorgelegt, wobei sich das Nennvolumen des Röhrchens auf 7 mL beläuft. Der Aluminiumblock wurde während der Messung durch heißes, zirkulierendes Öl auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde zudem mittels eines Magnetrührers durchmischt, damit ein Sedimentieren entstandener Partikel aus dem Strahlengang verhindert wurde. Nachdem das Röhrchen im Primärstrahl positioniert worden war, vergingen in der Regel 30 s bis zum Start der Datenaufzeichnung.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen F3tool und F3_extens von Dr. André Rothkirch (DESY) und umfasste eine Untergrundkorrektur und das Bestimmen integrierter Signalintensitäten durch Kurvenfit mittels einer Gauss-Funktion. Aus den Beugungsdaten wurde, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, der Umsatz einer Reaktion als Funktion der Zeit bestimmt.

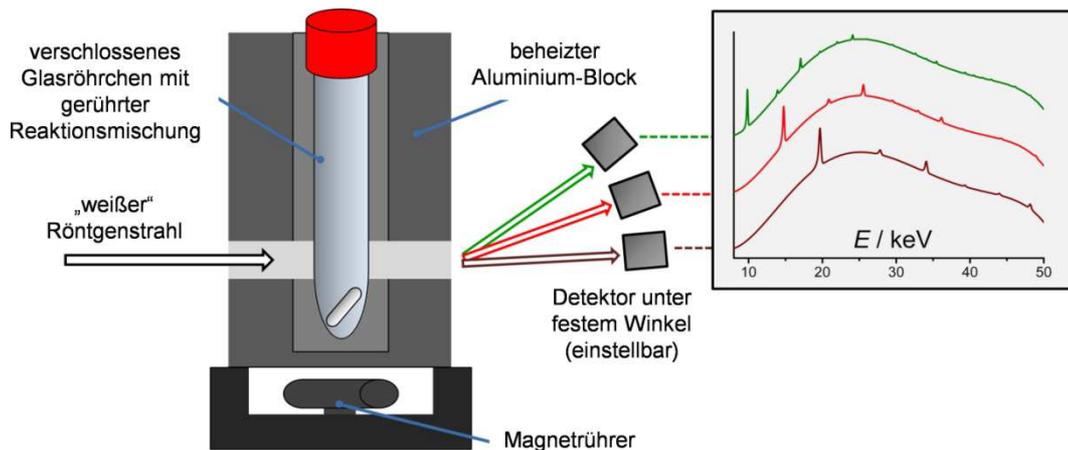


Abb. 13: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus, der am Messplatz F3 für EDXRD-Experimente benutzt wurde.

3.5 Zeitaufgelöste *In-situ*-Lichtstreuung

Zeitaufgelöste *In-situ*-Untersuchungen mit statischer und dynamischer Lichtstreuung wurden von Herrn Dr. Todor Hikov in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Huber an der Universität Paderborn durchgeführt.

Für Experimente mit statischer Lichtstreuung wurde ein selbstgebautes Vielwinkel-Goniometer benutzt mit einem He-Ne-Laser als Lichtquelle. Die Laserleistung betrug 35 mW, die Wellenlänge der Strahlung 632.8 nm. Das Gerät erlaubte, die Streu-Intensität simultan mittels 19 Paaren fest installierter Dioden im Winkelbereich von 25.84° bis 143.13° zu registrieren. Für eine Streukurve wurden typischerweise 1000 Streudiagramme aufsummiert, wobei eine Messung 2 ms erforderte. Eine Streukurve wurde daher in 2 s aufgezeichnet. Zwischen der Registrierung zweier Streukurven wurde 10 s gewartet. Zylindrische Quartzglas-Küvetten dienten als Streuzellen (Durchmesser: 20 mm). Die Küvette wurde während einer Messung auf 25 °C temperiert. Um die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ zu untersuchen, wurden in der Messküvette 3 mL der Zinknitrat-haltigen Lösung vorgelegt und dann 3 mL der Imidazol-haltigen Lösung hinzugegeben und von Hand durchmischt. Die Totzeit vom Durchmischen der Komponenten bis zum Start der Messung betrug ca. 1 min. Das jeweilige Experiment wurde solange fortgeführt, bis der Detektor übersättigte. Das war in der Regel dann der Fall, wenn die einsetzende Trübung die Transmission auf ca. 80 % reduziert hatte. Die Experimente wurden jeweils dreimal wiederholt und ließen sich dabei gut reproduzieren.

Die Streukurven wurden als Rayleigh-Verhältnis der Partikel, ΔR_θ , aufgezeichnet, das durch Subtraktion des Rayleigh-Verhältnisses des reinen Lösungsmittels von dem der Suspension erhalten wurde. Die Streukurven werden dabei nach der folgenden Gleichung beschrieben:

$$\Delta R_\theta = K \cdot c \cdot M_w \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (10)$$

In dieser Gleichung steht K für den Kontrastfaktor der in Lösung gebildeten Spezies, c für Konzentration der Baueinheiten (hier $\text{Zn}(\text{im})_2$), bei M_w handelt es sich um die Massen-gewichtete molare Masse, $P(q)$ ist der Formfaktor und $S(q)$ der Strukturfaktor, der zu $S(q) = 1$ angenommen wurde.

Nach der Guinier-Näherung, die in Kapitel 2.3.2 beschrieben ist, wurden aus den Streudaten der z -gemittelte Gyrationradius R_g und die Massen-gewichtete mittlere molare Masse M_w bestimmt. Experimente mit dynamischer Lichtstreuung wurden an einem Goniometer vom Typ 5000e compact der Firma ALV-Laser Vertriebsgesellschaft ausgeführt. Das Gerät arbeitete mit einem Nd:YAG-Laser (Firma Soliton), der mit einer Leistung von 300 mW und einer Wellenlänge von 532 nm betrieben wurde. Um die Temperatur während den Messungen konstant bei 25 °C zu halten, wurde ein Thermostat C25 der Firma Haake verwendet. Als Streuzellen wurden die gleichen Küvetten wie bei der statischen Lichtstreuung eingesetzt.

Die unter einem Winkel von $\theta = 30^\circ$ registrierte Streuintensität wurde benutzt, um die Diffusionskoeffizienten D zu bestimmen. Die Messzeit betrug 10 s pro Messpunkt. Die effektiven hydrodynamischen Radien R_h wurden gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung aus den Diffusionskoeffizienten berechnet:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (11)$$

Eingang in die Gleichung finden ferner die Viskosität des Lösungsmittels η , die Boltzmann-Konstante k_B und die absolute Temperatur T .

Die erhaltenen hydrodynamischen Radien stellen eine Näherung dar, da bei der Messung der Streuintensität unter nur einem Winkel keine Extrapolation zu einem Streuwinkel von Null möglich ist. Für Messungen mit ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis wurde mit der CONTIN-Methode die Verteilung der Abklingraten Γ bestimmt. Dies geschah, um die Größenverteilung der Partikel als $\Delta R(\Gamma_i)$ mit der Summe aus allen Abklingraten zu erhalten:

$$\sum_{i=1}^n \Delta R(\Gamma_i) = \Delta R_{\theta=30^\circ} \quad (12)$$

Bei $\Delta R(\Gamma_i)$ handelt es sich um die Intensitäts-gewichtete Wahrscheinlichkeit für die Abkling-Geschwindigkeit Γ_i , $\Delta R_{\theta=30^\circ}$ stellt die gesamte Streuintensität der Partikel unter dem Winkel $\theta = 30^\circ$ dar.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Janosch Cravillon und Frau Dipl.-Chem. Maria Schweinefuß an einem Elektronenmikroskop JSM-6700F der Firma JEOL durchgeführt. Das Feldemissions-Gerät nahm die Bilder in Sekundärelektronen-Kontrast auf und wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV betrieben. Die Pulverproben wurden dazu in Methanol dispergiert und anschließend auf einen Probenhalter aus Graphit aufgebracht.

3.7 Simultane thermogravimetrische Analyse und Differenz-Thermoanalyse

Thermogravimetrische Messungen wurden simultan mit Differenz-Thermoanalysen an einem Thermoanalysator STA 429 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Proben, typischerweise ca. 30 mg, wurden in Korundtiegeln an strömender Luft mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Ein leerer Korundtiegel wurde für die Auftriebskorrektur unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1 der Fa. Netzsch.

3.8 Differential Scanning Calorimetry

Differential-Scanning-Calorimetry-Messungen wurden auf einem Kalorimeter vom Typ Pyris 1 DSC der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Pulverproben, typischerweise 15 mg, wurden mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei die Messung an Luft durchgeführt wurde. Es wurde kein Spülgas benutzt. Das Pulver befand sich dabei in kaltverschweißten Aluminium-Pfännchen, deren Deckel punktiert war.

Kalibriert bezüglich der Temperatur und der Enthalpie wurde das Gerät mit einer Probe Indium-Metall ($T_m = 156.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mit dem Programm Pyris DSC Software for Windows (Vers. 3.50) konnten die Messkurven ausgewertet und Enthalpien berechnet werden.

3.9 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisations-Fourier-Transform-Ionen-Zyklotron-Resonanz-massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Spektrometer QFT-7 der Fa. Varian/IonSpec zusammen mit Dipl.-Chem. Dominik Sattler in den Laboratorien von Herrn Prof. Schalley an der Freien Universität Berlin durchgeführt. Das Massenspektrometer war ausgerüstet mit einem supraleitenden 7 T-Magneten und einer „Micromass Z-spray“-ESI-Ionenquelle (Fa. Waters Co.). Die Komponentenlösungen (Zinksalz und Imidazolderivat) wurden mit einer Spritzenpumpe der Fa. Harvard Apparatus in einen Mischer geleitet und der ESI-Ionenquelle zugeführt. Für das Zuführen wurden Dosiergeschwindigkeiten zwischen 0.5 und $40 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt. Ein kontinuierliches Sprühen und die höchsten Intensitäten wurden mit einer Kapillar-Spannung von 3800 V und einer Temperatur der Quelle von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurden mehrere Scans (bis zu 20) gemittelt. Die Auswertung der Spektren und die Simulation der Isotopenmuster wurde mit dem Programm Omega der Fa. Varian durchgeführt.

3.10 Kernresonanzspektroskopie

Von pulverförmigen ZIF-Proben wurden ^{13}C -NMR-Spektren auf einem Spektrometer Avance III der Fa. Bruker gemessen, das bei 7 T mit einer Resonanzfrequenz von 75.5 MHz arbeitet. Die ^{13}C -CP/MAS(cross polarization magic angle spinning)-Experimente erfolgten bei Raumtemperatur unter Anwendung einer Drehgeschwindigkeit von 10 kHz , Resonanzfrequenz-Amplituden von 50 kHz und einer Zwei-Puls-Phasenmodulations-Entkopplung. Tetramethylsilan wurde als externe Referenz für die chemischen Verschiebungen benutzt.

NMR-Spektren von Lösungen wurden vom Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover mit einem Spektrometer DPX400 Advance mit einer Frequenz von 400 MHz der Fa. Bruker gemessen. Dazu wurden feste ZIF-Proben in DCl / D₂O gelöst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Dmfit von Massiot *et al.*^[75]

3.11 Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren pulverförmiger Proben wurden mit einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer Tensor 27 der Fa. Bruker aufgenommen. Typischerweise wurden 5 mg der Probe mit ca. 50 mg festem Kaliumbromid verrieben und zu einer Tablette gepresst. Zur Untergrundkorrektur wurde eine Tablette aus reinem Kaliumbromid gemessen. Die Auswertung der Spektren und eine Grundlinienkorrektur erfolgten mit dem Programm OPUS der Fa. Bruker.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Klärung des thermodynamischen Grundzustandes im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, weisen von den Phasen, die im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System auftreten, die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen mit den Netzen **coi** und **zni** die höchsten Dichten auf. Es war aber bisher unklar geblieben, welche dieser beiden Phasen bei Normaldruck den thermodynamischen Grundzustand darstellt. Um diese Frage zu klären, wurden Temperatur-variable Röntgen-Pulverbeugungs- und DSC-Untersuchungen an $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** durchgeführt. Vor den Röntgen-Pulveruntersuchungen wurde die Probe zunächst für mehrere Stunden bei 150 °C thermisch behandelt, um so restliche, in der Struktur eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle zu entfernen. Den Röntgen-Pulveraufnahmen (Abb. 14) kann entnommen werden, dass von Raumtemperatur bis ca. 360 °C die **coi**-Phase, oberhalb von ca. 360 °C aber die **zni**-Phase vorliegt. Letztere zersetzt sich bei ca. 410 °C in amorphes Material.

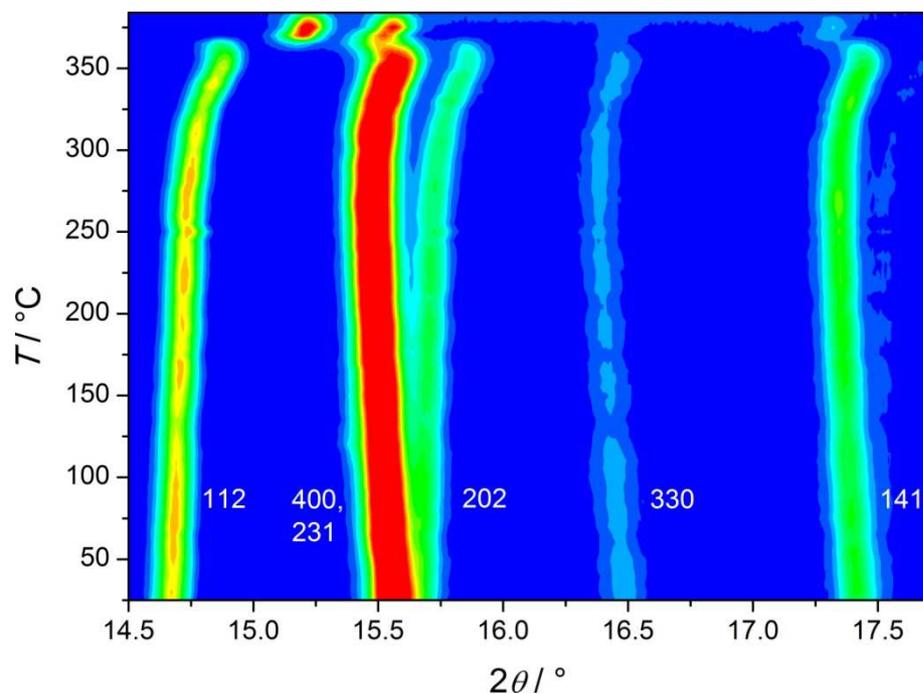


Abb. 14: Temperatur-variable Pulverdiffraktogramme gemessen während des Aufheizens einer $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**-Pulverprobe. Die *hkl*-Indices der Bragg-Reflexe für $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** sind angegeben.

DSC-Messungen an pulverförmigen $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**-Proben ergaben einen endothermen Effekt, der bei einer Temperatur von $349,0\text{ °C}$ einsetzt (Abb. 15). Diese Temperatur stimmt gut mit der Temperatur für die strukturelle Phasenumwandlung **coi**–**zni** überein, die bei den Röntgen-Pulver-Experimenten gefunden wurde, wenn man die unterschiedlichen Heizraten und Probenumgebungen berücksichtigt. Da der strukturelle Phasenübergang endotherm verläuft, muss es sich bei **coi** um die bei tiefen Temperaturen und bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** um die bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase handeln. Die Reaktion ließ sich nicht umkehren, aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** konnte durch langsames Abkühlen kein $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** zurückerhalten werden.

[Zn(im)₂]-**zni** kann also bei Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden. Die aus den DSC-Messungen bestimmte Enthalpie für die Phasenumwandlung **coi**–**zni** beträgt $\Delta H_{\text{exp}} = 2.9(1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Leoni an der Technischen Universität Dresden DFT-Rechnungen durchgeführt. Bei Anwendung eines Standard-GGA-Funktional wurde für die **coi**-Phase eine leicht negativere Totalenergie berechnet als für die **zni**-Phase ($\Delta E_{\text{zni}} - \Delta E_{\text{coi}} = 0.06 \text{ eV} / [\text{Zn}(\text{im})_2]$), was eine Bestätigung des experimentellen Befundes darstellt, dass [Zn(im)₂]-**coi** die stabile Tieftemperaturphase ist. Ferner wurde für die Umwandlungsenthalpie ein Wert von $\Delta H_{\text{GGA}} = 5.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet, der sich in akzeptabler Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert befindet. Eine deutlich verbesserte Übereinstimmung konnte erzielt werden, wenn in den Rechnungen ein kürzlich entwickeltes, nicht-lokales Van-der-Waals-Dichtefunktional, welche Dispersionskräfte berücksichtigt, zur Anwendung kam. In diesem Fall wurde ein Wert von $\Delta H_{\text{v10}} = 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten.

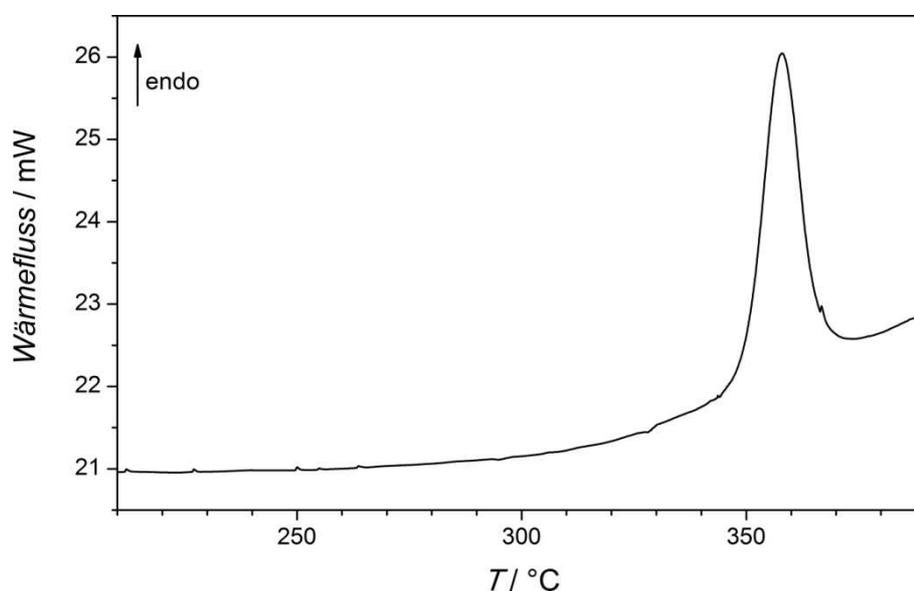


Abb. 15: DSC-Kurve einer [Zn(im)₂]-**coi**-Pulverprobe gemessen in der Aufheizphase.

In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (Abb. 14) weisen die zum Teil recht starken Verschiebungen der Reflexe der **coi**-Phase mit zunehmender Temperatur auf ein ungewöhnliches thermisches Ausdehnungsverhalten dieser Phase hin. Aus den Diffraktogrammen wurden die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle bestimmt. In Abbildung 16 a) sind diese sowie das Volumen der Elementarzelle als Funktion der Temperatur dargestellt. Bis ca. 280 °C verlängert sich die *a*- (und *b*-) Achse, während sich die *c*-Achse kontinuierlich verkürzt. Als Folge nimmt das Zellvolumen leicht zu. Wie Abbildung 16 b) zeigt, nehmen im Temperaturbereich von 310 bis 350 °C die *a*- und die *c*-Achse nahezu linear mit der Temperatur ab. Die aus den Ausgleichsgeraden bestimmten Ausdehnungskoeffizienten betragen für die *a*-Achse $\alpha_a = da/(adT) = -112 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und für die *c*-Achse $\alpha_c = -188 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Diese stark negative thermische Ausdehnung (Kontraktion des Zellvolumens) der **coi**-Phase kurz vor dem strukturellen Phasenübergang ist außergewöhnlich. Die genannten Werte sind um zwei Ordnungen größer als der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des kubischen MOFs HKUST-1 (Cu₂(btc)₃, btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) von $\alpha_L = -4.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Beim Phasenübergang **coi**–**zni** verändern sich die Gitterkonstanten sprunghaft: Die *a*-Achse verlängert sich um $\Delta a = +0.490 \text{ \AA}$ (+2.15 %),

die c -Achse verkürzt sich um $\Delta c = -0.654 \text{ \AA}$, was zu einem um 67 \AA^3 (-1.0%) leicht verringertem Zellvolumen von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ gegenüber $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ führt.

Von Herrn Dr. Stefano Leoni wurden für die **coi**-Phase komplementäre *Ab-initio*-Molekulardynamik(MD)-Simulationen bei konstantem Druck durchgeführt. Die Simulationen erfolgten bei einigen Temperaturen zwischen 227 und $377 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung einer kubisch primitiven Zelle mit 272 Atomen. Bei $347 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für einige ZnN_4 -Tetraeder eine Tendenz zur Verlängerung einer der vier Zn-N -Bindungen von ca. 2.0 \AA auf 2.1 \AA unter Ausbildung einer trigonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie festgestellt. Der nächste, nicht bindende Zn-N -Abstand betrug 5.9 \AA . Bei $377 \text{ }^\circ\text{C}$ ergaben die Simulationen für dieselben Zn -Zentren eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie mit drei kurzen Zn-N -Bindungen von ca. 2.0 \AA . Ferner existierten zwei weitere, nicht-bindende Zn-N -Abstände von 3.7 \AA und 3.8 \AA . Die Bildung der trigonalen Zentren kann als eine Vorstufe der Phasenumwandlung **coi-zni** angesehen werden, die demnach gemäß einem dissoziativen Ligandenaustausch verläuft. Es ist zu betonen, dass die Simulationen das experimentell festgestellte negative thermische Ausdehnungsverhalten der **coi**-Phase gut reproduzieren. Mit der Ausbildung der trigonalen Zentren verkürzen sich sowohl die a - als auch die c -Achse. Das sich aus den Simulationen ergebende Verhältnis für die Verkürzung von a - und c -Achse von $(\Delta a/\Delta c)_{\text{theo}} = (a_{350} - a_{310}) / (c_{350} - c_{310}) = 1.06$ stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von $(\Delta a/\Delta c)_{\text{exp}} = 1.1$ überein. Die Volumenkontraktion führt zur Verringerung der Abstände zwischen den Liganden, im Besonderen betrifft dies die $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände. Dies sind offensichtlich die wichtigsten, nicht-bindenden Wechselwirkungen in diesem System. Bei der Annäherung der Liganden kann schließlich ein Ligand einen anderen aus der Koordinationsphäre eines Zn -Zentrums verdrängen. Die „trigonalen“ Zentren sind ein typisches Phänomen für die Bereiche erhöhter Temperatur, sie lassen sich durch Absenken der Temperatur reversibel in tetraedrisch koordinierte Zn -Zentren zurückführen.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem von Spencer *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus^[21] der Druck-induzierten Phasenumwandlung **zni-coi** zeigt (Abb. 4, Kapitel 2.2), dass bei der thermisch induzierten Phasenumwandlung **coi-zni** offensichtlich dieselben Zn-N -Kontakte aufgebrochen und neugebildet werden. Interessant ist auch ein Vergleich mit den Arbeiten von Cheetham und Mitarbeitern über die thermisch induzierte Amorphisierung einiger gastfreier, mikroporöser $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phasen und die Rekristallisation von amorphem $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ (a -ZIF) zur **zni**-Phase.^[28,29] Die Temperaturen der Amorphisierung ($280 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. Rekristallisation ($360 \text{ }^\circ\text{C}$) stimmen in auffälliger Weise gut mit den Temperaturen des Beginns der negativen thermischen Ausdehnung (ca. $280 \text{ }^\circ\text{C}$) der **coi**-Phase und der Phasenumwandlung **coi-zni** überein. Dies deutet möglicherweise an, dass das Ausbleiben der Kristallisation von metastabilen a -ZIF zur stabilen **coi**-Phase mit der beginnenden Instabilität der **coi**-Phase (Bildung trigonaler Zn -Zentren) vor ihrer Umwandlung in die **zni**-Phase zusammenhängt.

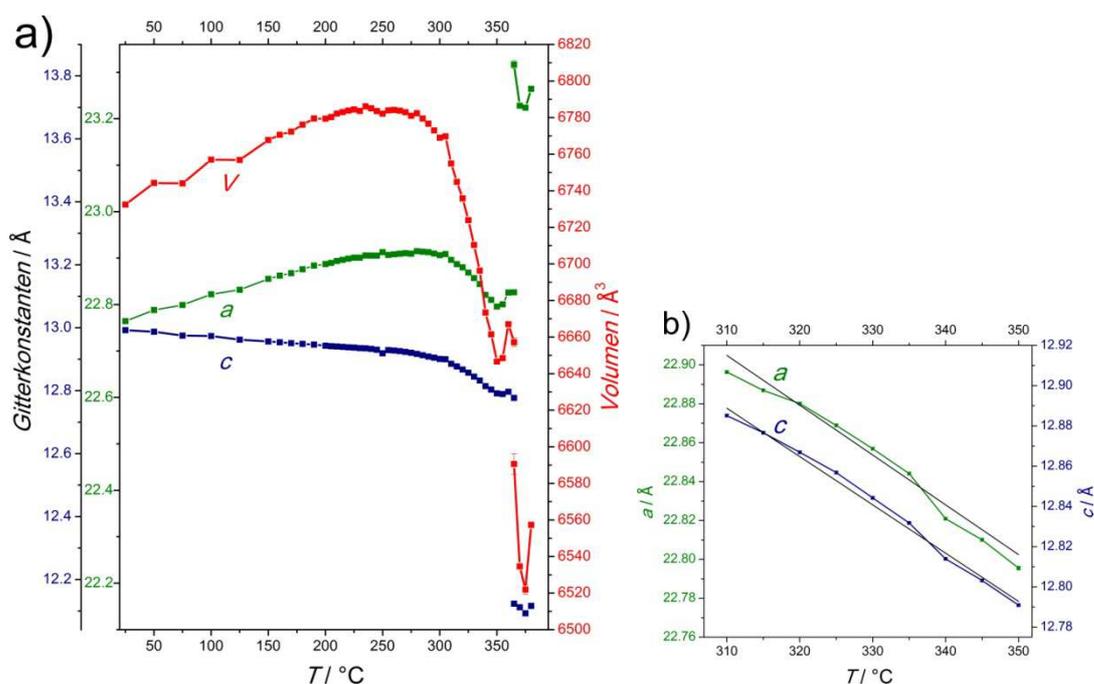


Abb. 16: a) Verhalten der Gitterkonstanten (a , c) und des Zellvolumens (V) für die **coi**-Phase als Funktion der Temperatur. b) Verhalten der Gitterkonstanten (a , c) im Temperaturbereich von 310–350 °C, die Ausgleichsgeraden sind als schwarze Linien eingezeichnet.

In diesem Kapitel konnte anhand experimenteller und theoretischer Untersuchungen dargelegt werden, dass im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ die Phasen **coi** und **zni** den thermodynamischen Grundzustand darstellen: Die **coi**-Phase ist bei Normaldruck bis zu einer Temperatur von ca. 360 °C thermodynamisch stabil, die **zni**-Phase oberhalb dieser Temperatur. Dies ging aus DSC-Messungen hervor, aus denen experimentell eine endotherme Enthalpie für die Phasenumwandlung **coi**–**zni** von $\Delta H_{\text{exp}} = 2.9(1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden konnte. Mittels DFT-Rechnungen, die auch Dispersionskräfte berücksichtigen, wurde ein Wert von $\Delta H_{\text{vv}10} = 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden, der sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment befindet. Vor der strukturellen Phasenumwandlung tritt eine stark negative thermische Ausdehnung der **coi**-Phase auf. Wie MD-Simulationen zeigen, ist dies auf eine Bildung „trigonaler“ Zn-Zentren zurückzuführen, die als Vorstufe für die rekonstruktive Phasenumwandlung angesehen werden können.

4.2 Synthese und Charakterisierung von phasenreinem $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$

Zur Synthese von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ wurde eine von Tian *et al.* veröffentlichte Synthesevorschrift angewandt.^[30] Bei Einhaltung der Bedingungen, die von den Autoren für die Solvothermalsynthese berichtet wurden (statisches Heizen im Umluftofen), führte die Synthese zu Phasengemischen aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$. Daher wurde die Reaktion mit *In-situ*-EDXRD-Experimenten verfolgt, auf die im nachfolgenden Abschnitt eingegangen wird, und es wurden die Reaktionsbedingungen systematisch variiert. Damit konnte ein Protokoll etabliert werden, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ phasenrein herzustellen: Dazu wird eine Lösung von 1.36 g (20.0 mmol) Imidazol (Him) in 30 mL (0.51 mol) Ethanol zu einer Lösung von 1.82 g (8.3 mmol) Zinkacetat-Dihydrat in 30 mL (0.37 mol) Pyridin gegeben. Für die molaren Verhältnisse der Komponenten gilt $\text{Zn} : \text{Him} : \text{Pyridin} : \text{Ethanol} = 1 : 2.4 : 45 : 62$. Bereits beim Zusammengeben bildet sich ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich innerhalb von ca. 2 h wieder auflöst unter Bildung einer bisher unbekanntenen, kristallinen Phase. Die Isolierung und Charakterisierung dieser neuen Phase ergab, dass diese die Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ (py = Pyridin) und die Gerüsttopologie **neb** besitzt. Die Charakterisierung wird in Kapitel 4.4 beschrieben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur für 24 h gerührt und anschließend für 24 h Stunden bei 140 °C solvothermal behandelt. Dazu werden 4 mL in einem Kulturröhrchen (GL 14, 7 mL Nennvolumen) unter kräftigem Rühren in einem Ölbad erhitzt. Der obere Teil des Reaktionsgefäßes muss sich außerhalb des Ölbad befinden, um ein Erhitzen unter Rückfluss-Bedingungen zu ermöglichen. Nach dem Abkühlen der Mischung wird $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ als weißes Pulver abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 60 % bezogen auf Zink. In Abbildung 17 ist ein Pulverdiffraktogramm des so erhaltenen Produktes zusammen mit einem aus Kristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm gezeigt. Die gute Übereinstimmung der Diffraktogramme beweist die Phasenreinheit des Produktes.

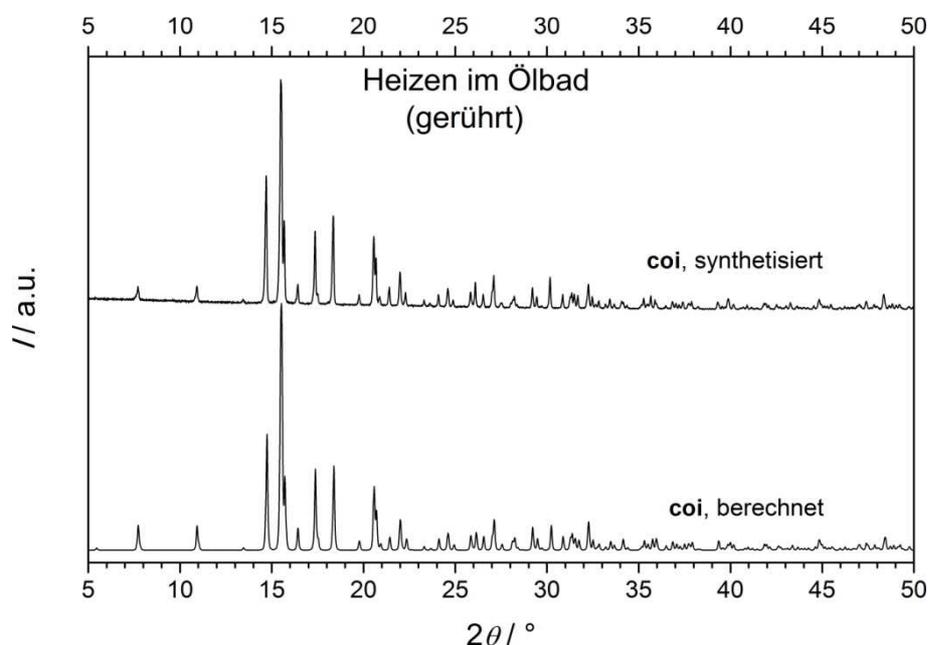


Abb. 17: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$, hergestellt nach der neuen Methode unter Rückfluss-Bedingungen (siehe Text). Zum Vergleich ist unten ein berechnetes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ gezeigt.^[21]

In Abbildung 18 ist ein Pulverdiffraktogramm des Produktes gezeigt, das aus einer Synthese gemäß der Vorschrift von Tian *et al.* erhalten wurde. Die Synthese weicht von der oben beschriebenen, neu entwickelten nur dadurch ab, dass das Erhitzen unter statischen Bedingungen in einem Umluftofen erfolgt (kein Rühren, kein Rückfluss).

Das Diffraktogramm zeigt, dass das erhaltene Produkt ein Phasengemisch aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ ist. Auch ein Erhitzen der Reaktionsmischung im Ölbad führt zu einem Phasengemisch aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, sofern dies unter statischen Bedingungen erfolgt (kein Rühren aber Rückfluss). Das entsprechende Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 19 dargestellt.

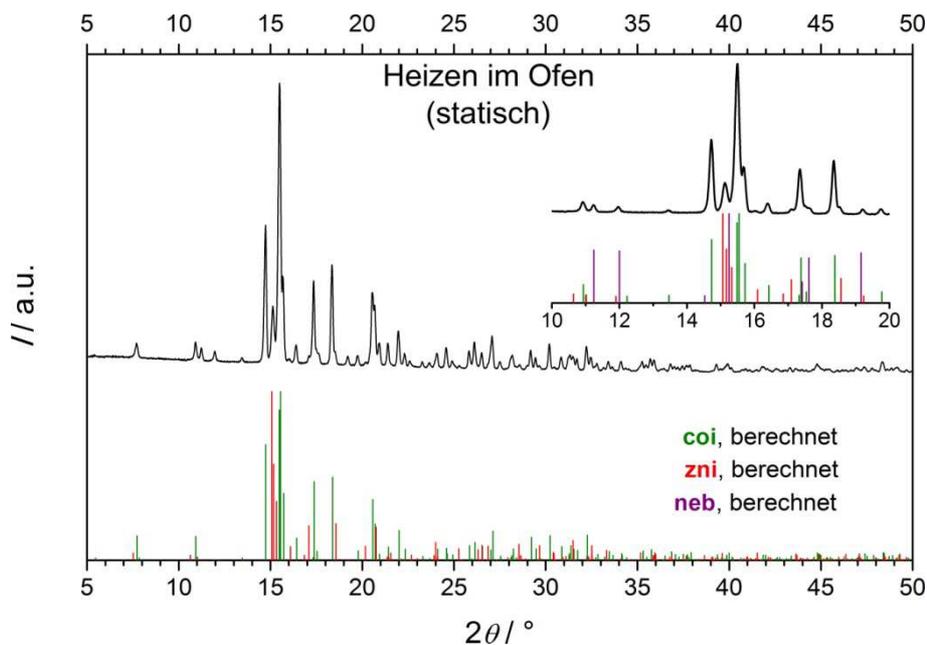


Abb. 18: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarze Kurve) eines Gemisches aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, das aus einer Solvothermalsynthese gemäß der Vorschrift von Tian *et al.* erhalten wurde (Umluftofen bei 140 °C für 24 h).^[30] Zum Vergleich sind unten aus Kristallstrukturdaten berechnete Reflexlagen für $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ gezeigt; anhand der Vergrößerung (oben rechts) wird ersichtlich, dass in dem Gemisch auch noch geringe Mengen von $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ vorhanden sind (Reflexe bei 11.2, 12.0 und 19.2 °2θ).

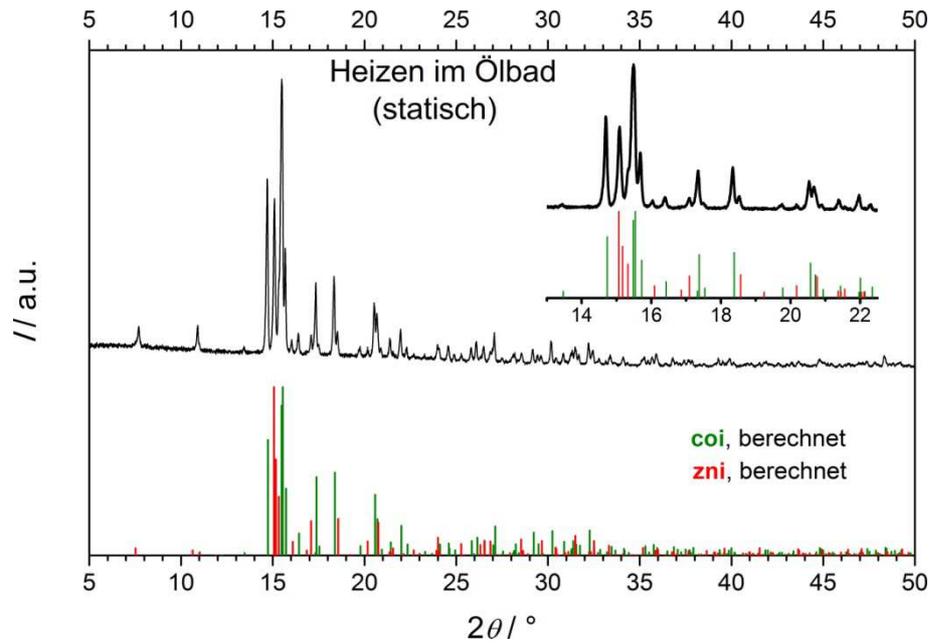


Abb. 19: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarze Kurve) eines Gemisches aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, das aus einer Solvothermalsynthese im Ölbad erhalten wurde, wobei die Reaktionsmischung während der Synthese nicht gerührt wurde (140 °C, 24 h). Zum Vergleich sind unten aus Kristallstrukturdaten berechnete Reflexlagen für $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ gezeigt; die Vergrößerung (oben rechts) stellt den Bereich der intensivsten Reflexe dar.

Eine thermogravimetrische Analyse an einer phasenreinen Probe der **coi**-Phase zeigt, dass die Verbindung bis ca. 400 °C thermisch stabil ist (Abb. 20). Die pulverförmige Probe war zunächst aktiviert worden, indem sie für 2 h auf 250 °C erhitzt wurde. Der auftretende Massenverlust (60 %) befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem berechneten (60 %), wenn angenommen wird, dass sich die Probe in flüchtige Bestandteile und hexagonales Zinkoxid zersetzt. Letzteres konnte anhand eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden. Nicht-aktivierte Proben enthalten meist etwa 1 % an verbliebenem Lösungsmittel.

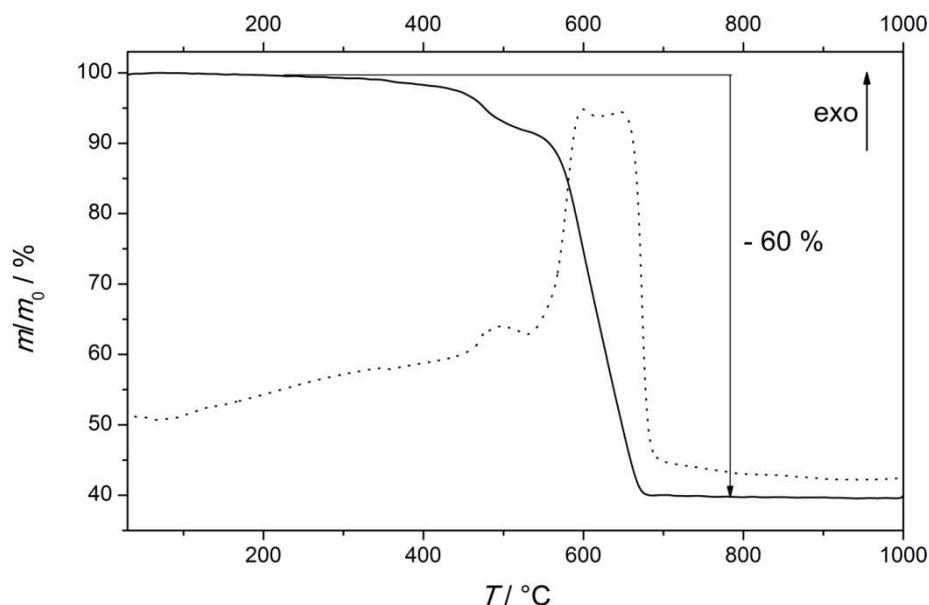


Abb. 20: TGA- (durchgezogene Linie) bzw. DTA-Kurven (gepunktete Kurve) für eine pulverförmige Probe von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$.

Für die Schwierigkeiten, phasenreines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ herzustellen, lassen sich aufgrund der experimentellen Beobachtungen zwei mögliche Erklärungen diskutieren. Zum einen sedimentieren unter statischen Bedingungen die $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ -Partikel vermutlich zu Boden, sodass es nicht mehr zu intensivem Kontakt zwischen der Partikeloberfläche und der Lösung kommt. Möglicherweise ist ein intensiver Kontakt die Voraussetzung, dass die Nukleation der **coi**-Phase stattfindet, da diese über heterogene Keimbildung an den $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ -Partikeln erfolgen könnte. Zum anderen lässt sich spekulieren, dass durch das Rühren die globale Übersättigung gering gehalten wird. Das heißt, die globale Übersättigung bleibt unterhalb der höheren Löslichkeit der metastabilen **zni**-Phase, liegt aber oberhalb der geringeren Löslichkeit der stabilen **coi**-Phase, sodass nur diese kristallisieren kann. Durch das Rühren werden hohe lokale Übersättigungen, die die Kristallisation der kinetisch begünstigten **zni**-Phase ermöglichen, vermieden.

Hilfreich für das Auffinden der Bedingungen für die Synthese der reinen **coi**-Phase waren *In-situ*-EDXRD-Untersuchungen der Methode nach Tian *et al.* Bei EDXRD-Experimenten muss die Synthesemischung intensiv gerührt werden, um das Sedimentieren von Feststoff aus dem Röntgenstrahl zu verhindern. Abbildung 21 zeigt EDXRD-Spektren für ein solches Experiment zur Bildung der **coi**-Phase aus einer Mischung der Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{Him} : \text{Pyridin} : \text{Ethanol} = 1 : 2.4 : 45 : 62$. Es wurde festgestellt, dass bereits zu Beginn des Experiments die neue **neb**-Phase vorlag und sich bei 140°C nach ungefähr 120 min in die erwartete **coi**-Phase umwandelte. Ein hochaufgelöstes Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes nach dem EDXRD-Experiment zeigte, dass dieses reines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ war. Aus den Umsatzkurven geht hervor, dass die **neb**-Phase in einem kurzem Zeitfenster (90 – 120 min) verschwindet und sich die $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ -Kristalle erst dann bilden, nachdem ein signifikanter Anteil (ca. 50 %) der **neb**-Phase verschwunden ist (Abb. 22). Dies weist darauf hin, dass es sich bei der Umwandlung nicht um eine Fest-fest-Phasenumwandlung handelt, sondern um einen Lösungsmittel-vermittelten Auflösungs- und Rekristallisationsprozess. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und Gerüststrukturen der beiden Phasen auch eher zu erwarten.

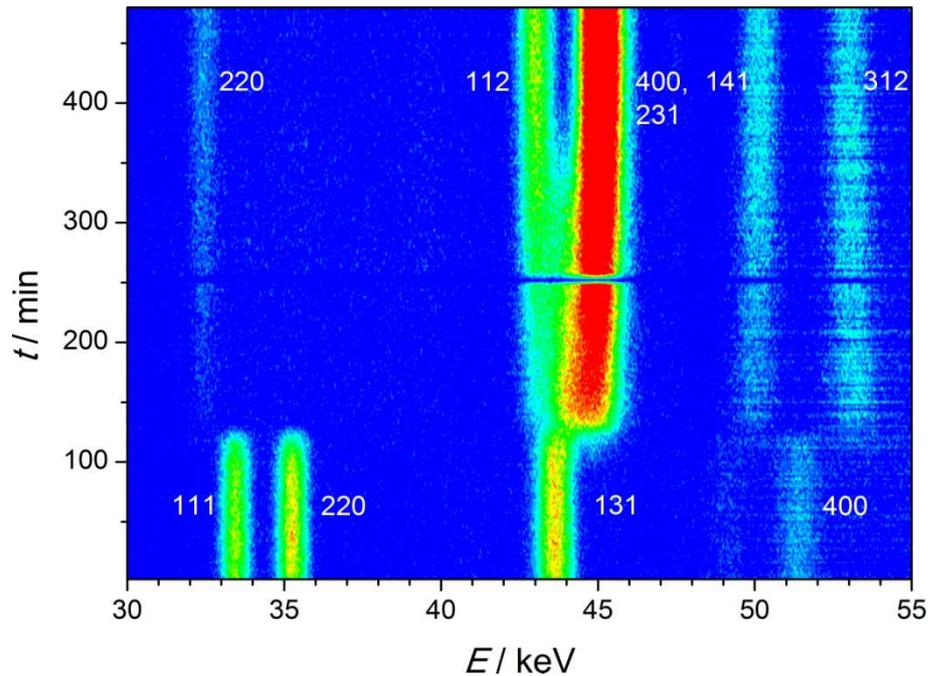


Abb. 21: EDXRD-Spektren als Funktion der Zeit, aufgenommen während einer Solvothermalbehandlung von einer $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-neb}$ enthaltenden Reaktionsmischung bei 140 °C . Nach 250 min erfolgte eine Neubefüllung des Speicherringes, weswegen zu dieser Zeit keine Datenpunkte vorliegen. Die hkl -Indices der Bragg-Reflexe sind angegeben.

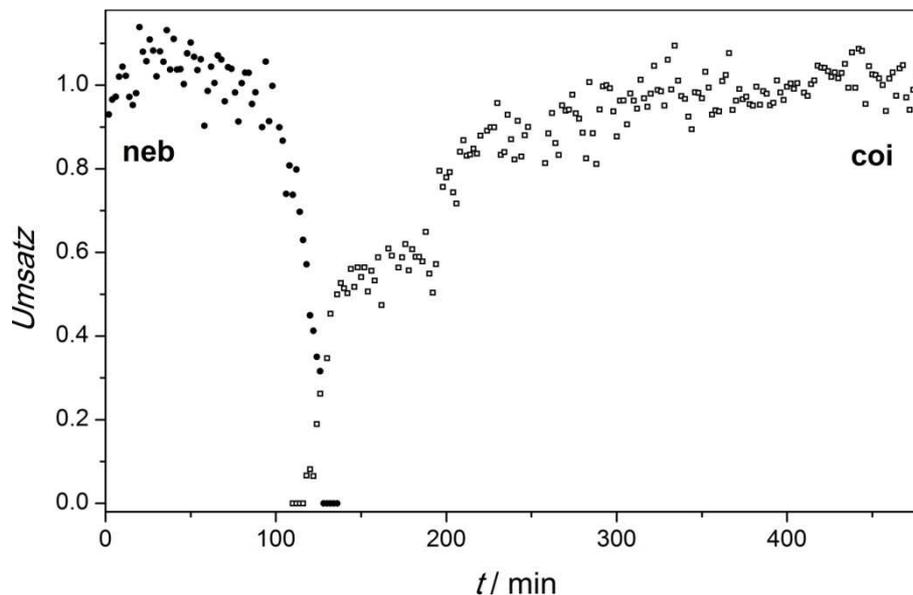


Abb. 22: Umsatzkurven für das Auflösen von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ und das Kristallisieren von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$. Die Umsatzwerte wurden aus den integrierten Intensitäten der 111/220-Reflexe ($[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$) bzw. 400/231- und 112-Reflexe ($[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$) bestimmt. Die Unstetigkeit in den Umsatzwerten für das Kristallisieren von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ bei etwa 200 min rührt daher, dass die 400/231- und 112-Reflexe bis zu diesem Zeitpunkt stark überlappen und die Profilentfaltung zur Bestimmung integrierter Intensitäten schwierig ist. Sie wird als Artefakt interpretiert.

In diesem Kapitel wurden die Schwierigkeiten diskutiert, die Phase $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ unter solvothermalen Bedingungen phasenrein herzustellen. Erst die Untersuchung der Reaktion mittels *In-situ*-EDXRD-Experimenten ermöglichte es, die geeigneten Bedingungen zu finden, unter denen die **coi**-Phase ohne Nebenprodukte erhalten werden kann. Im Zusammenhang mit diesen EDXRD-Studien wurde eine neue, kristalline Phase entdeckt, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$, die sich solvothermal in die **coi**-Phase umwandelt. Dies geschieht vermutlich über einen Auflösungs- und Rekristallisationsprozess.

4.3 Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$

Im Gegensatz zur schwierigen Synthese von unterhalb von ca. 360 °C stabilem $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ kann die Synthese der metastabilen **zni**-Phase leicht aus Lösung erfolgen, so z. B. aus methanolischer Lösung bei Raumtemperatur, mit Zinknitrat-Hexahydrat und Imidazol als Edukten. Dabei muss die Lösung aber gerührt werden, da andernfalls auch nach sehr langen Zeiträumen (Wochen) keine Fällung auftritt. Durch den Zusatz einer geringen Menge an Base (Kaliumhydroxid) kann die Fällung auch ohne Rühren der Reaktionsmischung erreicht werden. Unter solchen Bedingungen wurde die Bildung der **zni**-Phase mit unterschiedlichen Methoden untersucht: Eventuelle Vorkeimspezies wurden an nicht-reagierenden Reaktionslösungen (ungerührt und ohne Zusatz von Base) mittels ESI-MS studiert. Mit zeitaufgelöster, statischer Lichtstreuung wurden erste Partikel und deren Übergang zu Sekundäraggregaten in KOH-aktivierten Lösungen verfolgt. Das weitere Wachstum der Sekundäraggregate konnte über eine *Ex-situ*-REM-Studie in Kombination mit Röntgen-Pulverbeugungs-Experimenten aufgeklärt werden, während erste *In-situ*-SAXS-Experimente durchgeführt wurden, um Einblicke in die sehr schnelle Bildung der Primärpartikel zu gewinnen.

Erste massenspektrometrischer Experimente wurden an Reaktionslösungen mit der Zusammensetzung von $\text{Zn} : \text{Him} : \text{MeOH} = 1 : 4 : 2000$ durchgeführt. Ein nicht-reagierendes System, das aber formal an $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ übersättigt ist, wurde gewählt, um mögliche Vorstufen wie mehrkernige Zink-Imidazol-Komplexe eventuell leichter beobachten zu können als in notwendigerweise zeitaufgelösten Experimenten an schnell reagierenden Lösungen (siehe später). Abbildungen 23 und 24 zeigen typische Positiv- bzw. Negativ-Ionen-Spektren, wobei die größten beobachteten Peaks m/z -Werte von 1291 bzw. 1203 aufweisen. Bei den in den Positiv-Ionen-Spektren auftretenden Peaks handelt es sich wahrscheinlich um Ionen der allgemeinen Summenformel $[\text{Zn}_m(\text{NO}_3)_n(\text{Him})_o(\text{im})_p]^+$, $m = 1 - 5$ Zn-Zentren. Diese enthalten keine Solvens-Moleküle wie Methanol oder H_2O da letztere vermutlich bereits in der Gasphase des Spektrometers abgegeben werden. In der Tabelle 3 bzw. 4 finden sich Auflistungen der beobachteten Ionen und eine Zuordnung möglicher Spezies.

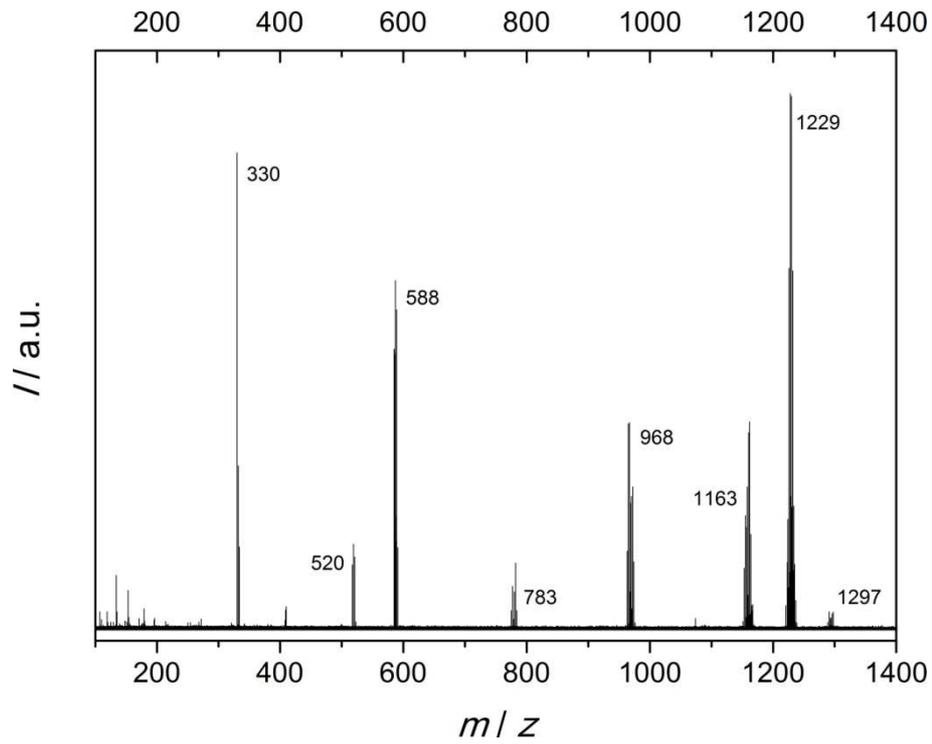


Abb. 23: Positiv-Ionen-Spektrum von einer Lösung der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : 4 : 2000.

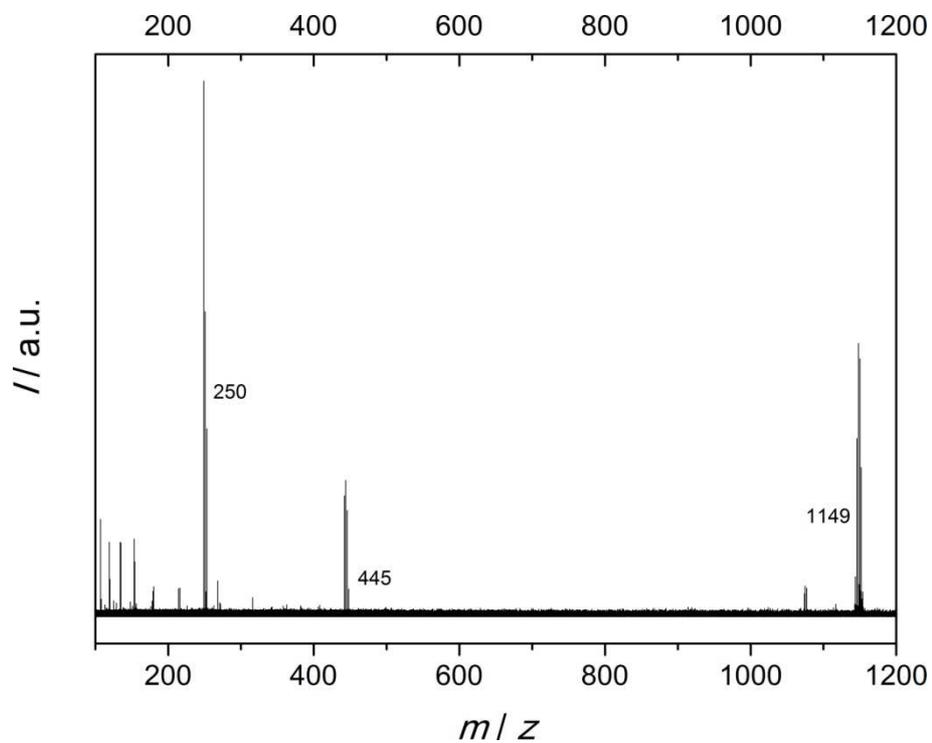


Abb. 24: Negativ-Ionen-Spektrum von einer Lösung der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : 4 : 2000.

Tab. 3: Im Positiv-Ionen-Spektrum (Abb. 23) gefundene Ionen mit zugeordneten Spezies, ermittelt durch Simulation der Isotopenverteilungen.

<i>m/z</i> , gefunden	<i>m/z</i> , berechnet	zugeordnete Spezies
107.9340	–	<i>unbekannt</i>
134.9926	–	<i>unbekannt</i>
261.9926	261.9919	[Zn(NO ₃)(Him) ₂] ⁺
330.0323	330.0293	[Zn(NO ₃)(Him) ₃] ⁺
517.9517	517.9341	[Zn ₂ (NO ₃) ₃ (Him) ₃] ⁺
587.9871	585.9715	[Zn ₂ (NO ₃) ₃ (Him) ₄] ⁺
707.8940	707.8358	[Zn ₃ (NO ₃) ₅ (Him) ₃] ⁺
780.9880	780.9151	[Zn ₃ (NO ₃) ₄ (Him) ₃ (im)] ⁺
963.8623	963.7781	[Zn ₄ (NO ₃) ₇ (Him) ₄] ⁺
1155.8030	1155.7261	[Zn ₅ (NO ₃) ₈ (Him) ₄ (im)] ⁺
1224.9020	1224.7622	[Zn ₅ (NO ₃) ₈ (Him) ₅ (im)] ⁺
1291.8550	1291.8044	[Zn ₅ (NO ₃) ₈ (Him) ₆ (im)] ⁺

Tab. 4: Im Negativ-Ionen-Spektrum (Abb. 24) der Lösung Zn : Him : MeOH = 1 : 4 : 2000 gefundene Ionen mit zugeordneten Spezies, ermittelt durch Simulation der Isotopenverteilungen.

<i>m/z</i> , gefunden	<i>m/z</i> , berechnet	zugeordnete Spezies
134.2749	–	<i>unbekannt</i>
249.8953	249.8926	[Zn(NO ₃) ₃] [–]
401.8220	–	<i>unbekannt</i>
442.8500	442.8392	[Zn ₂ (NO ₃) ₃ (im)] [–]
1020.7040	1020.6319	[Zn ₅ (NO ₃) ₈ (im) ₃] [–]
1146.7130	1146.6232	[Zn ₅ (NO ₃) ₁₀ (Him) ₂ (im)] [–]
1203.6090	1203.4947	[Zn ₆ (NO ₃) ₁₁ (im) ₂] [–]

Eine genaue strukturelle Interpretation der in den MS-Spektren beobachteten mehrkernigen Zinkkomplex-Ionen ist wegen der zahlreichen infrage kommenden Isomeren unmöglich. Für gewöhnlich wird Zink tetraedrisch von vier Imidazol-Liganden koordiniert. Das kleine Nitrat-Ion ermöglicht aber auch höhere Koordinationszahlen und kann sowohl als einzähniger als auch zweizähniger Chelat- oder Brückenligand fungieren. Nach Isolation eines Ions können durch Bestrahlung mit IR-Laserlicht unterschiedlicher Intensität die Stabilität und Zersetzungsreaktionen dieses Ions untersucht werden (IRMPD-MS, infrared multiphoton decomposition mass spectrometry). Die Abbaureihen können Hinweise auf die Struktur geben. Beispielhaft ist ein solches IRMPD-Tandem-MS-Spektrum für das Ion [Zn₅(NO₃)₈(Him)₄(im)]⁺ mit *m/z* = 1228 in Abbildung 25 dargestellt. Auch dieses hilft bei der Strukturinterpretation nicht weiter. Auffällig ist, dass alle Mehrkernkomplexe einen hohen Anteil an Nitrat-Liganden enthalten. Wiegend er deutlich geringeren Koordinationsstärke von Nitrat gegenüber Imidazol/Imidazolat ist dies ein unerwarteter Befund. Auch scheinen sie als mögliche Vorkeimspezies für die Bildung von [Zn(im)₂]-**zni** nicht in Betracht zu kommen. Solche sollten eher Komplexe mit einem hohen Anteil an Imidazol-/Imidazolat-Liganden sein. Eventuell handelt es sich um Mehrkernkomplexe mit einem Nitrat-reichen Kern und einer Imidazol-reichen Schale. Mehrkernige Zink-Nitrat-Komplexe könnten bereits in der methanolischen Zinknitratlösung vorliegen.

Wird diese Lösung mit der methanolischen Imidazol-Lösung durchmischt, koordiniert der Imidazol-Ligand zunächst außen an diese Zink-Nitrat-Einheiten. Wird die Reaktionsmischung dann gerührt, könnte der Energieeintrag dazu führen, dass sich diese Nitrat-reichen Einheiten zersetzen und stattdessen Imidazol-reiche Zinkkomplexe bilden, was schließlich eine Fällung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ auslöst.

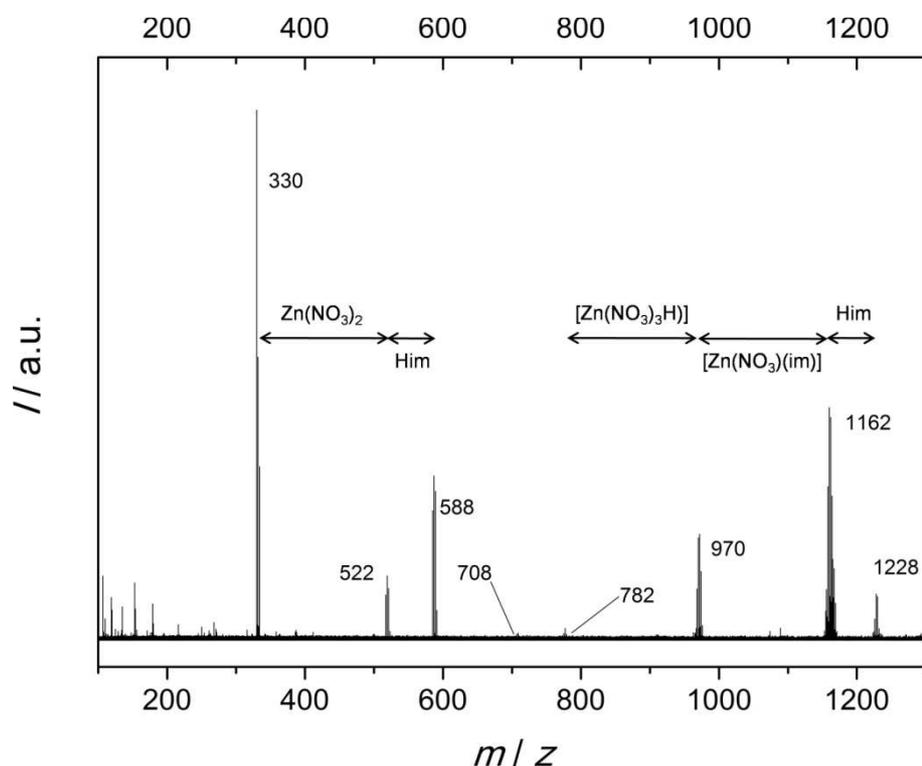


Abb. 25: IRMPD-Tandem-MS-Spektrum des massenselektierten Ions $[\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_8(\text{Him})_4(\text{im})]^+$ ($m/z = 1228$).

Aus den durchgeführten ESI-MS-Untersuchungen können somit keine Rückschlüsse auf Vorkeimspezies bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ -Partikeln gezogen werden. Dies ist in Zukunft möglicherweise durch *In-situ*-Untersuchungen an reagierenden Systemen möglich.

Mittels zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung (SLS) wurde die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ *in-situ* an mit KOH „aktivierten“ Lösungen untersucht, deren Gesamtzusammensetzungen $\text{Zn} : \text{Him} : \text{MeOH} = 1 : x : 2000$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) betragen, die KOH-Konzentration lag bei $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Aus den Streukurven wurden jeweils der Gyrationradius, R_g , und die mittlere, Massen-gemittelte Molmasse, M_w , ermittelt. Diese sind als Funktion der Zeit in Abbildung 26 und 27 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Partikelbildungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Verhältnis Imidazol : Zink steigt. Repräsentativ sind für die Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{Him} : \text{MeOH} = 1 : 6 : 2000$ in Abbildung 28 sowohl R_g als auch M_w als Funktion der Zeit dargestellt.

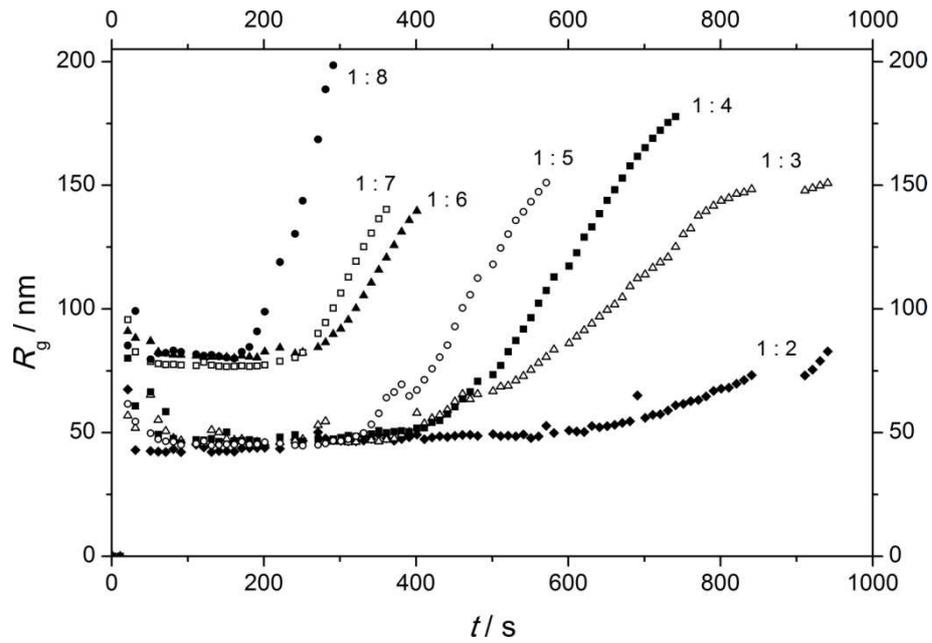


Abb. 26: Gyrationradien R_g der Partikel als Funktion der Zeit für Reaktionsmischungen mit der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : x : 2000, das Verhältnis Zn : Him ist jeweils angegeben.

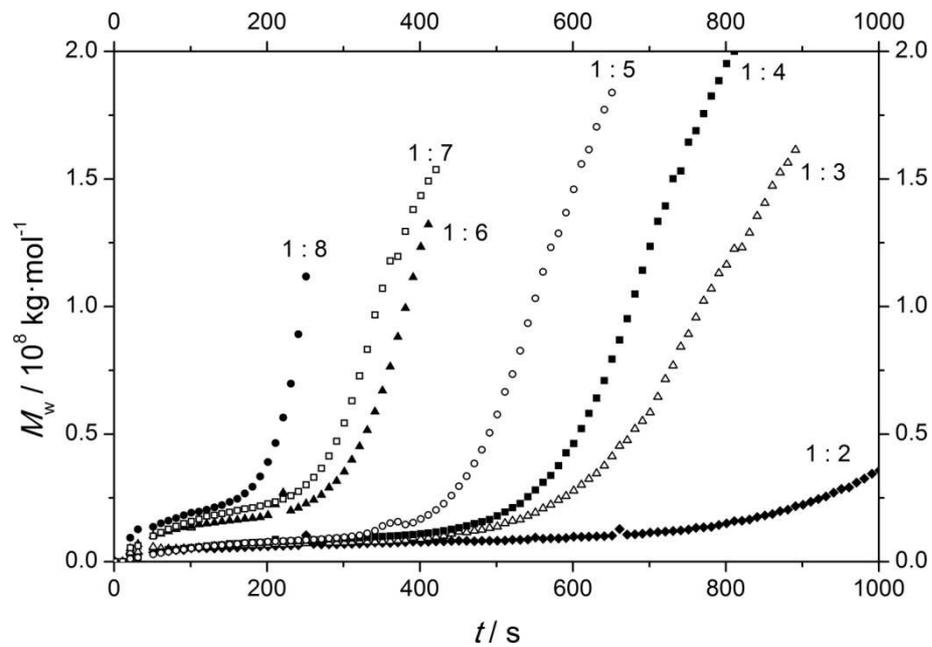


Abb. 27: Massen-gemittelte molare Masse M_w als Funktion der Zeit für $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -zni-Partikel aus Reaktionsmischungen mit der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : x : 2000, die Zusammensetzung 1 : x ist angegeben.

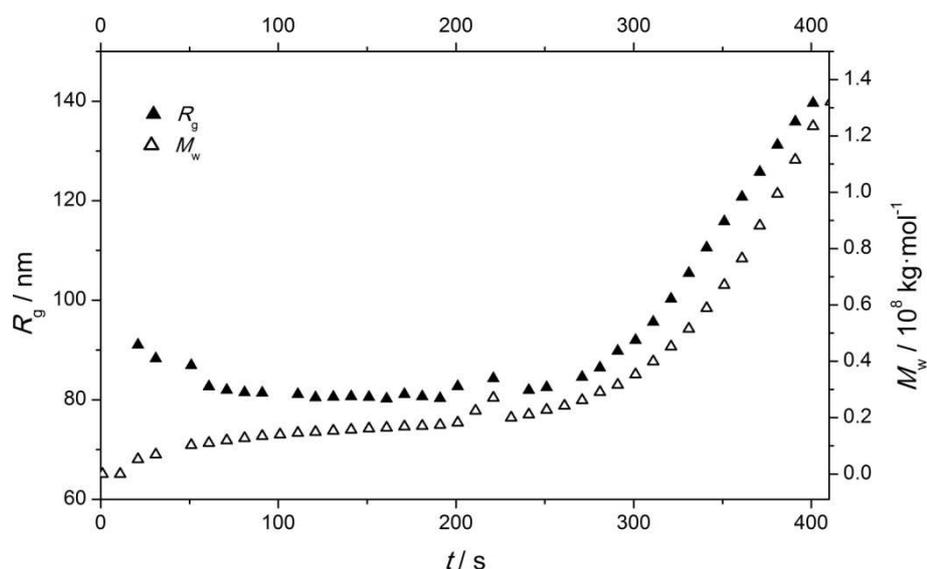


Abb. 28: Gyrationradien R_g und Massen-gewichtete molare Masse M_w als Funktion der Zeit für $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -zni-Partikel aus Reaktionsmischungen mit der Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{Him} : \text{MeOH} = 1 : 6 : 2000$

Die Untersuchungen zeigen, dass die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -zni ein zweistufiger Prozess ist: In der ersten Phase (Ende nach ca. 250 s für eine Reaktionsmischung der Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{Him} : \text{MeOH} = 1 : 6 : 2000$) werden Primärpartikel gebildet (Abb. 28). Die Größe der Partikel hängt nicht vom Überschuss an Imidazol ab, jedoch kann beobachtet werden, dass bei höheren Überschüssen (1 : 6 bis 1 : 8) um den Faktor 2 größere Primärpartikel entstehen. Dieser Befund wird als zufällig betrachtet, da es in weiteren Experimenten nicht reproduziert werden konnte. Daher wurde ein mittlerer Radius für die Primärpartikel bestimmt, der bei 60 ± 18 nm liegt. Während der Radius R_g innerhalb der ersten Phase konstant bleibt, steigt die Massen-gewichtete molare Masse M_w kontinuierlich an. Dies kann mit einer langsamen und kontinuierlichen Nukleation neuer Partikel begleitet von schnellem Wachstum der Partikel auf den Gyrationradius $R_g = 60$ nm erklärt werden. Bei dieser Partikelgröße bricht das Wachstum ab. Die Massenzunahme resultiert also aus einer ständig steigenden Konzentration der Partikel. Die zweite Phase des Prozesses beginnt vermutlich dann, wenn eine kritische Konzentration an Primärpartikeln erreicht wurde. Dies geht umso rascher, je größer der Überschuss an Imidazol in der Lösung ist. In der zweiten Phase steigen dann sowohl R_g als auch M_w deutlich schneller an als in der ersten Phase, was auf einen anderen Mechanismus in der zweiten Phasen hindeutet. Um mehr über diesen Mechanismus zu erfahren, wird die Korrelation von R_g und M_w betrachtet. Für selbst-ähnliche Objekte lässt sich die Beziehung der beiden Parameter mit einem einfachen Potenzgesetz beschreiben: $R_g \sim M_w^\alpha$. Aus der Größe des Exponenten α können sowohl strukturelle als auch mechanistische Informationen erhalten werden. Im Falle rein geometrischer Betrachtungen bedeutet ein Wert von $\alpha = 1/3$, dass dichte, sphärische oder würfelförmige Partikel vorliegen. Ein Wert von $\alpha = 1/2$ zeigt das Vorliegen von Gausschen Knäulen und $\alpha = 1$ von unendlich dünnen Stäbchen an. In einem zeitabhängigen Experiment zur Untersuchung der Kinetik besitzt α eine andere Bedeutung, in diesem Fall lassen sich Aussagen über den Wachstumsmechanismus treffen. Im Falle sphärischer Partikel steht ein Wert von $\alpha = 1/3$ für einen Koaleszenz-Mechanismus, in dem Partikel verschmelzen, sobald ihr Abstand geringer als die Summe ihrer Radien wird.^[76] Ein Wert von $1/6$ hingegen deutet auf sphärische Partikel hin, die über einen Monomer-Additions-Mechanismus wachsen. Bei diesem Mechanismus wachsen

die Partikel, indem sie graduell Monomere aus der Lösung integrieren. Das Modell nimmt an, dass die Monomere denselben Streukontrast wie die Partikel besitzen. Die gefundenen Ergebnisse folgen aber nicht einem einfachen Potenzgesetz, da in einer doppelt logarithmischen Auftragung von R_g gegen M_w keine Gerade erhalten wird. Die resultierenden Kurven sind vielmehr gekrümmt (Abb. 29). Für den vorliegenden, komplizierten Fall wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Huber (Universität Paderborn) ein Modell entwickelt, das für das Partikelwachstum in der zweiten Phase einen Monomer-Additions-Mechanismus mit den in der ersten Phase gebildeten Primärpartikeln als den Monomeren annimmt. Mit diesem Modell konnte die experimentell beobachtete Korrelation von R_g und M_w sehr gut theoretisch reproduziert werden, wie der Vergleich der experimentellen Daten mit theoretisch abgeleiteten Kurven in Abbildung 29 zeigt.

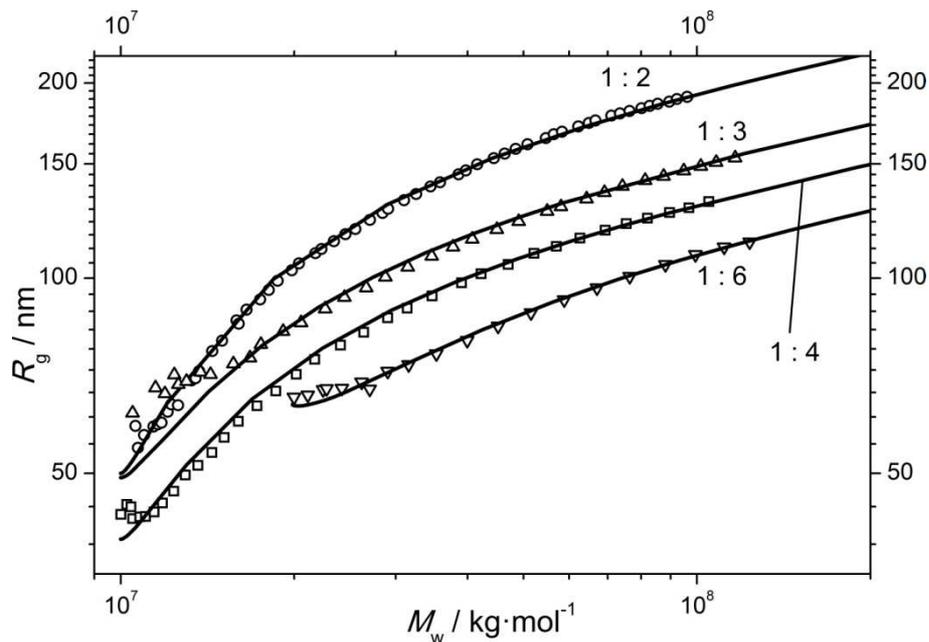


Abb. 29: Korrelation für den Gyrationradius R_g und die Partikelmasse M_w für die zweite Phase der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$. Die durchgezogenen Linien stehen für theoretisch abgeleitete Kurven. Das Verhältnis Zink : Imidazol in der jeweiligen Reaktionsmischung ist angegeben.

In-situ-Experimente mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurden ebenfalls an diesem System durchgeführt, um zu klären, ob während der zweiten Phase weiterhin Monomere (Primärpartikel) gebildet werden oder ob deren Bildung nach der ersten Phase endet. Mit der DLS lassen sich effektive hydrodynamische Radien bestimmen; für die meisten Zusammensetzungen der Reaktionslösung war die Methode allerdings zu empfindlich, sodass das Experiment schon vor Beginn der zweiten Phase abgebrochen werden musste. Eine genauere Untersuchung konnte aber an einer Reaktion mit einem sub-stöchiometrischem Mischungsverhältnis von Zn : Him : MeOH von 1 : 1 : 2000 durchgeführt werden. Wie in Abbildung 30, die die zeitliche Entwicklung der Verteilung der reziproken Abklingzeiten (I) zeigt, zu erkennen ist, treten nach Beginn der zweiten Phase (ungefähr 50 min) zwei Populationen auf, die den kleineren Monomeren (Peak I_1) und den größeren Sekundärpartikeln (Peak I_2) entsprechen. Dabei bleibt die Zahl der Primärpartikel aber über den Beobachtungszeitraum relativ stabil. Die integrierte Intensität des Peaks I_1 ist proportional zu den Diffusionskoeffizienten der Monomere. Mit dieser ergibt sich ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 45$ nm. Der Peak I_2 für die Sekundärpartikel gewinnt im Verlauf der Zeit kontinuierlich an Intensität. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass in der zweiten

Phase Monomere über einen großen Zeitraum gleichermaßen nachgebildet werden, wie sie beim Aufbau größerer Aggregate verbraucht werden.

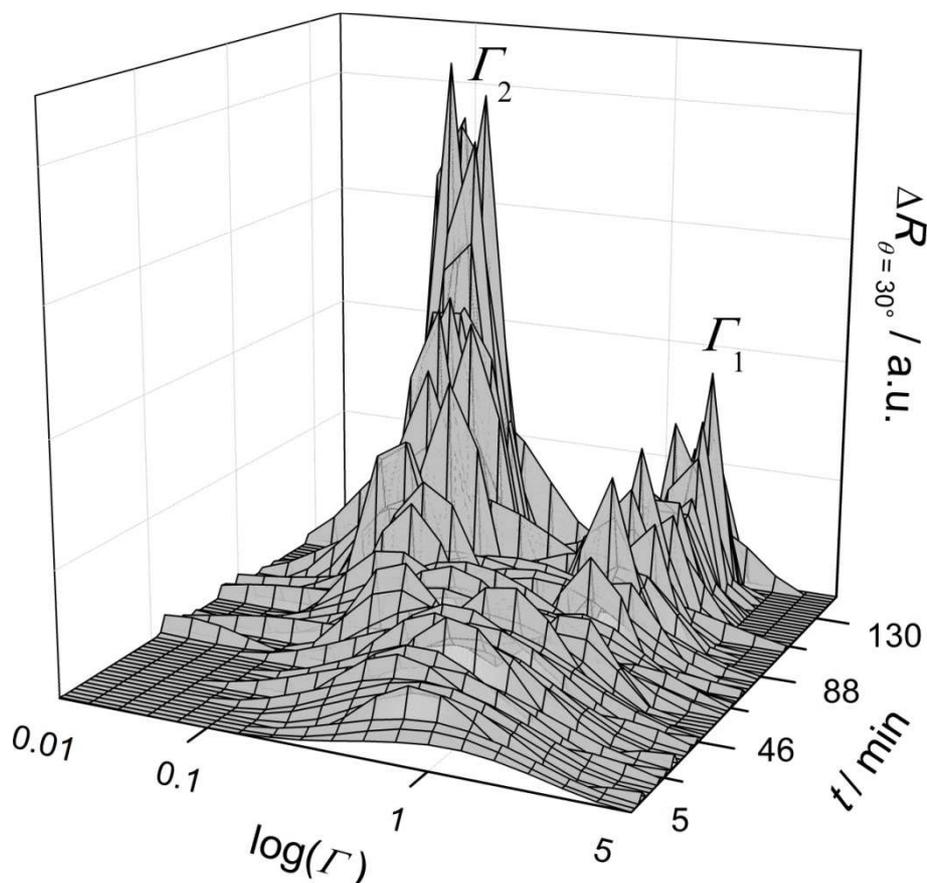


Abb. 30: DLS-Messung an einer Reaktionslösung mit der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : 1 : 1000.: Es ist die Verteilung der inversen Abklingzeiten Γ (logarithmische Auftragung) als 3D-Graphen $\Delta R_{\theta=30^\circ}$ gegen $\log(\Gamma)$ und die Zeit t dargestellt.

Mittels der zeitaufgelösten *In-situ*-Lichtstreu-Experimente konnte bisher gezeigt werden, dass die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ über zwei Phasen abläuft. In der ersten Phase werden kontinuierlich neue Primärpartikel gebildet. Sie wachsen während dieser Phase bis zu einem Gyrationradius von ca. 60 nm. Nachdem eine kritische Konzentration der Primärpartikel überschritten ist, findet in der zweiten Phase die Bildung von Sekundäraggregaten statt. Sie entstehen gemäß einem Monomer-Additions-Mechanismus, mit den Primärpartikeln als dem Monomer. Während der zweiten Phase werden weiterhin Primärpartikel gebildet.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ mit der Röntgen-Kleinwinkel- und Weitwinkel-Streuung (SAXS/WAXS) untersucht. Die *In-situ*-Messungen fand am Messplatz ID02 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich statt. Details zum experimentellen Aufbau und der Vorgehensweise finden sich in Kapitel 3.3. Für die Experimente wurden die molaren Verhältnisse von Zn : Him : MeOH mit 1 : 4 : 2000 gewählt, um die Reaktion mit den Daten zu vergleichen, die zuvor aus den Lichtstreu-Experimenten gewonnen wurden. Die Bildung wurde bis zu einer Zeit von 45 min verfolgt. Im Gegensatz zu den Lichtstreu-Experimenten kann hier das früheste Stadium der Partikelbildung aufgelöst werden. In Abbildung 31 sind ausgewählte SAXS-Streukurven dargestellt. Zu erkennen ist, dass eine

Streuintensität bei kleinen q -Werten bereits nach 10 s beobachtet wird, kontinuierlich mit der Zeit ansteigt und nach 4 min ihr Maximum erreicht. Anschließend nimmt diese Intensität ab während ein neues Intensitätssignal bei noch kleineren q -Werten auftritt. Dies ist an der Streukurve nach 8 min deutlich zu erkennen, die bei $q \approx 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ einen Knick aufweist (Abb. 31, Einsatz). Bei größeren q -Werten hat die Streukurve die Form der zu früheren Zeiten gemessenen Streukurven, bei kleineren q -Werten steigt die Streukurve stärker an. Dies zeigt das Auftreten von zwei Partikelpopulationen und ist mit den Befunden aus der Lichtstreuung konsistent. Dort trat die zweite Phase der Reaktion, die Bildung und das Wachstum nach dem Monomer-Additions-Mechanismus, für die gleiche Zusammensetzung nach etwa 6 bis 7 min ein. Die Primärpartikel besitzen nach 8 min einen mittleren Gyrationradius von etwa 100 nm, wie eine Abschätzung nach der Guinier-Methode ergibt. Das Signal bei kleineren q -Werten entspricht den Sekundärpartikeln. Diese haben nach kurzer Zeit bereits eine Größe erreicht, die mit dem kleinsten registrierten q -Wert ($q = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, entspricht 500 nm) nicht mehr bestimmt werden kann. Die Steigung der Streukurve nach 40 min hat einen Wert von ungefähr -4.0 , das heißt, die Grenzfläche zwischen den Sekundärpartikeln und der umgebenden Lösung ist scharf (Porod-Gesetz).

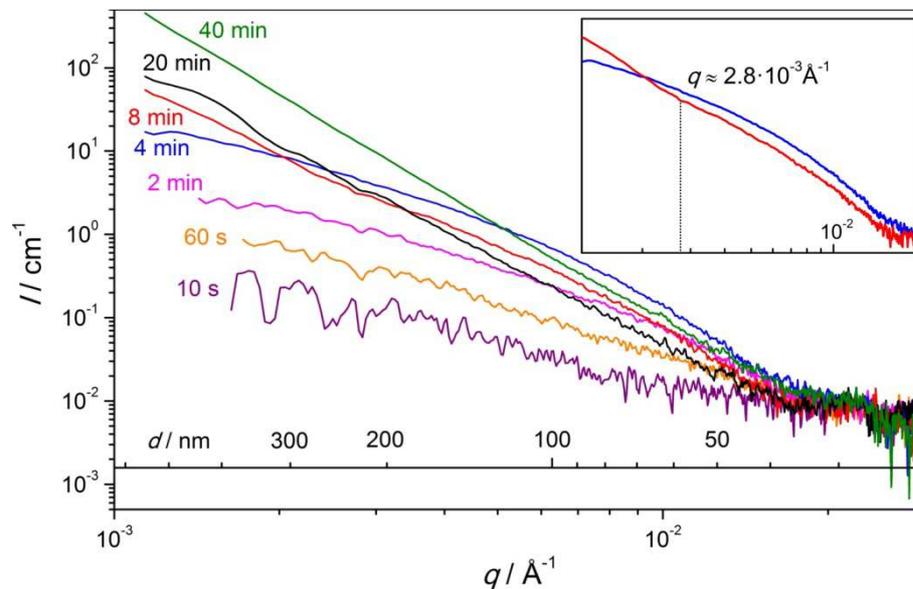


Abb. 31: Ausgewählte SAXS-Streukurven, gemessen an einer Lösung mit der Zusammensetzung von Zn : Him : MeOH mit 1 : 4 : 2000. Die Zeiten, nach denen die jeweiligen Kurven gemessen wurden, sind angegeben. In der Streukurve nach 8 min wird ein Knick bei $q \approx 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet (kleines Diagramm).

In den WAXS-Streukurven tritt erstmals nach ca. 20 min bei $q \approx 1.07 \text{ \AA}^{-1}$ ein Signal auf, das auf das Vorhandensein kristalliner Domänen hindeutet. Dieses Signal kann den sehr eng beieinander liegenden 400-, 112- und 321-Bragg-Reflexen von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-znl}$ zugeordnet werden, wie Abbildung 32 veranschaulicht. Die leicht asymmetrische Form des Signals steht dabei im Einklang mit der Tatsache, dass im Bereich um diesen q -Wert die drei Bragg-Reflexe auftreten. Bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes bei 40 min ist das Signal-Rauschverhältnis für das bei $q = 1.07 \text{ \AA}^{-1}$ gefundene Signal sehr niedrig, was nahelegt, dass bis zum Ende des Experiments nur ein geringer Anteil an kristalliner Substanz in der Lösung vorliegt. Da die Kristallinität vergleichsweise spät beobachtet wird, kann geschlossen werden, dass die Primärpartikel amorph sind. Erst nach dem Eintreten der Aggregationsphase werden kristalline Domänen beobachtet.

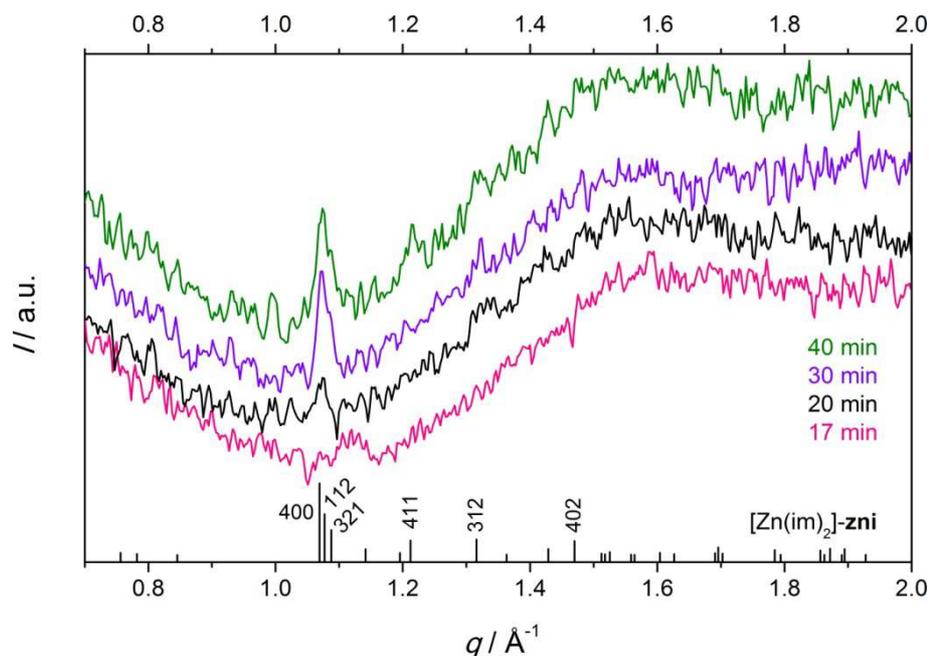


Abb. 32: Ausgewählte WAXS-Streukurven, gemessen an einer Lösung mit der Zusammensetzung von Zn : Him : MeOH mit 1 : 4 : 2000. Die Zeiten, nach denen die jeweiligen Kurven gemessen wurden, sind angegeben. Zum Vergleich ist unten ein berechnetes Pulverdiffraktogramm für [Zn(im)₂]-zni gezeigt; die *hkl*-Indices einiger Bragg-Reflexe sind angegeben.

Zu den Lichtstreu- und SAXS-/WAXS-Experimenten wurden begleitende, *ex-situ*-rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die um *Ex-situ*-Röntgen-Pulverbeugungs-Experimente ergänzt wurden. An Lösungen der molaren Verhältnisse von Zn : Him : MeOH = 1 : x : 2000 mit $x = 2, 4, 6$ wurde die Reaktion jeweils nach 30, 50 und 240 min abgebrochen und aufgearbeitet. Die Probenahme lag zeitlich immer deutlich hinter dem letzten Messpunkt der entsprechenden Lichtstreu-Experimente; zwischen den SAXS-/WAXS-Messungen und den REM-Experimenten besteht aber eine zeitliche Überlappung von 10 min. Wegen der geringen Ausbeute in der Anfangsphase war es nicht möglich, zu frühen Zeiten ausreichend Material für entsprechende REM- oder Röntgen-Pulver-Charakterisierungen zu erhalten. Auf einer REM-Aufnahme nach einer Reaktionszeit von 30 min lassen sich Primärpartikel (Monomere) auf der Oberfläche eines Sekundär-Aggregates erkennen (Abb. 33). Die Größe der Primärpartikel liegt bei ca. 100 nm, was mit den Daten aus der Lichtstreuung gut übereinstimmt. Nach einer Reaktionszeit von 50 min finden sich auf REM-Aufnahmen große Partikel, wobei es sich um die Sekundär-Aggregate handelt (Abb. 34 a). Diese sind maximal ca. 3 μm groß und weisen eine raue Oberfläche auf, das heißt sie bestehen aus Primärpartikeln. Ihre Form wird von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung bestimmt und lässt sich näherungsweise wie folgt beschreiben: Für $x = 2$ liegen Aggregate in der Form abgeflachter Sphäroide vor, für $x = 4$ werden Würfel beobachtet und bei $x = 6$ lassen sich gestreckte Sphäroide erkennen. Bei diesen Sekundärpartikeln handelt es sich um kristallines [Zn(im)₂]-zni, wie mithilfe der Röntgenpulverbeugung gezeigt werden konnte. In Abbildung 35 sind experimentelle Pulverdiffraktogramme einem aus Kristallstrukturdaten berechneten gegenübergestellt. Die typischen Formen, die von der einer Kugel abweichen, deuten auf polykristalline Aggregate hin, deren einzelne anisotrope Kristallkörner eine bevorzugte Orientierung aufweisen.

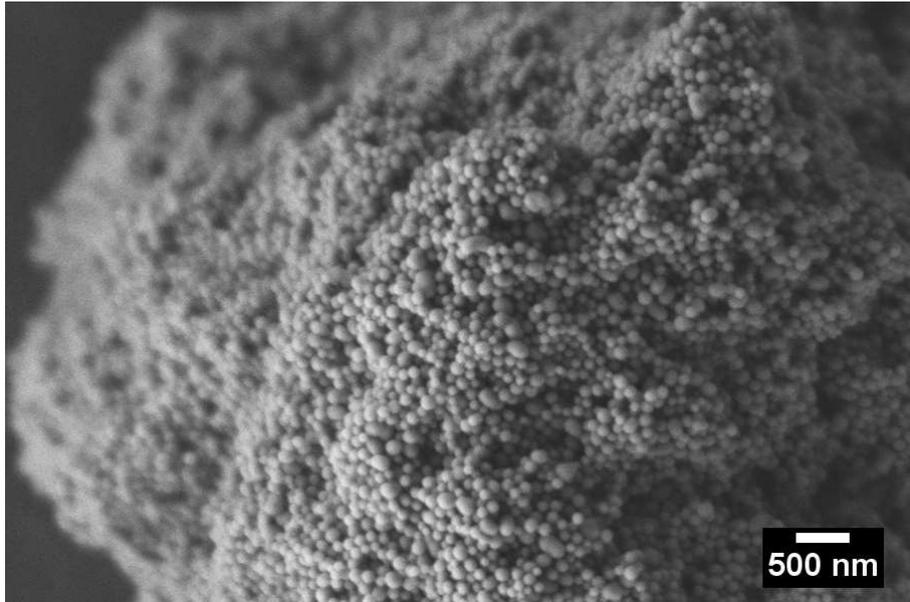


Abb. 33: REM-Aufnahme für eine Reaktionsmischung mit der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : 6 : 2000 nach einer Reaktionszeit von 30 min.

Nach einer Reaktionszeit von 240 min sind die Sekundärpartikel kaum weiter gewachsen, sie sind nach wie vor ca. 3–5 μm groß (Abb. 34 d). Es sind nun aber Polykristalle entstanden, deren einzelne Körner deutlich vergrößert sind. Daneben liegen Monokristalle vor, die klar erkennbare Kristallflächen aufweisen. Der Grad der „Monokristallinität“ nimmt dabei umso stärker zu, je kleiner die Partikel sind. Auch bei diesen Proben handelt es sich um phasenreines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, wie aus Pulverdiffraktogrammen hervorgeht (Abb. 36). Für alle untersuchten Zusammensetzungen weisen sowohl die Polykristalle als auch die Monokristalle jeweils dieselben, nicht-kugelförmigen Formen auf wie die nach 30 min gefundenen Sekundäraggregate. Das heißt, die Sekundäraggregate durchlaufen offensichtlich einen komplexen, internen Reifungsprozess hin zu den endgültigen Kristallen.

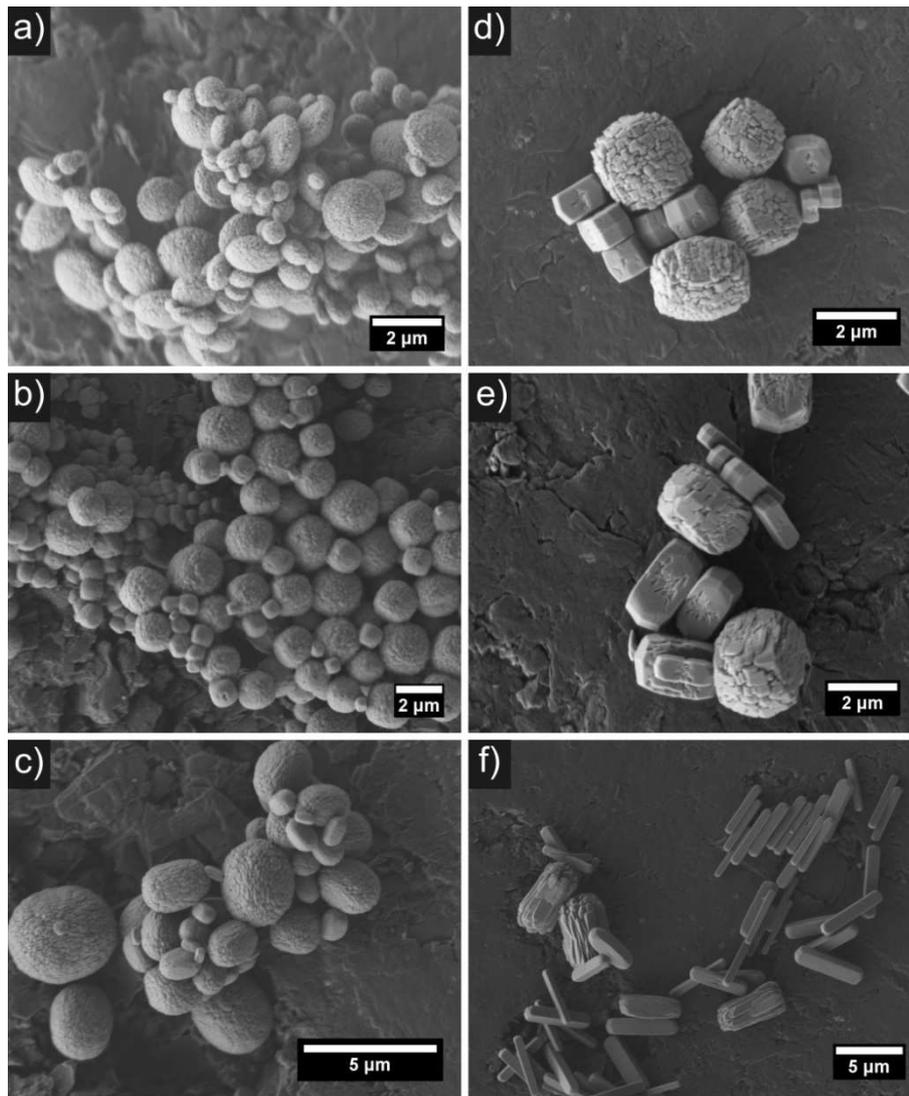


Abb. 34: REM-Aufnahmen für Reaktionsmischungen mit der Zusammensetzung Zn : Him : MeOH = 1 : x : 2000 und einer Reaktionszeit t . (a) $x = 2$, $t = 50$ min; (b) $x = 4$, $t = 50$ min; (c) $x = 6$, $t = 50$ min; (d) $x = 2$, $t = 240$ min; (e) $x = 4$, $t = 240$ min; (f) $x = 6$, $t = 240$ min.

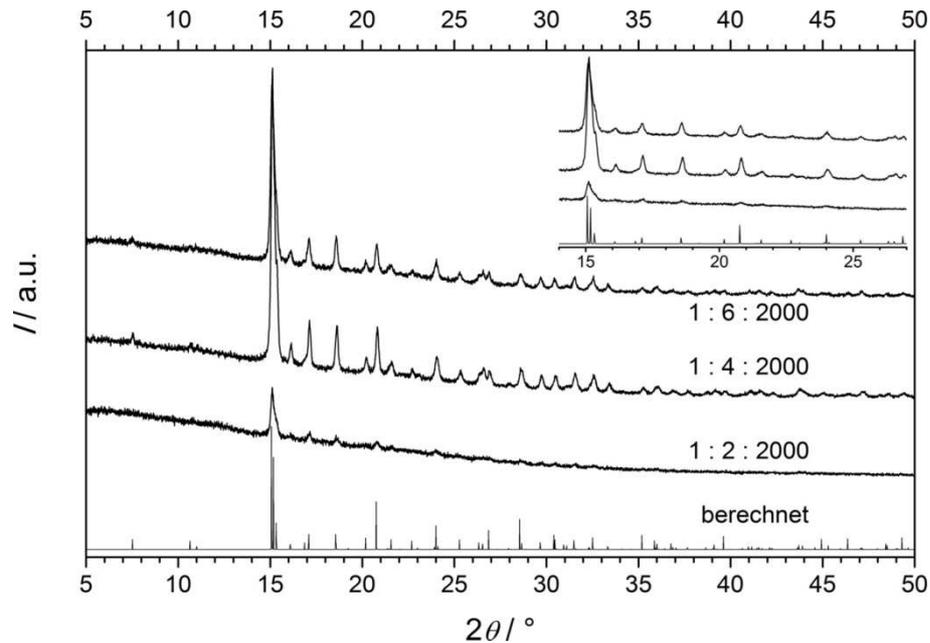


Abb. 35: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ nach einer Reaktionszeit von 50 min, die molaren Verhältnisse von $\text{Zn}:\text{Him}:\text{MeOH}$ sind angegeben. Im Vergleich dazu ist ein berechnetes Pulverdiffraktogramm gezeigt; der wichtigste Ausschnitt der Beugungsbilder ist einer Vergrößerung dargestellt.

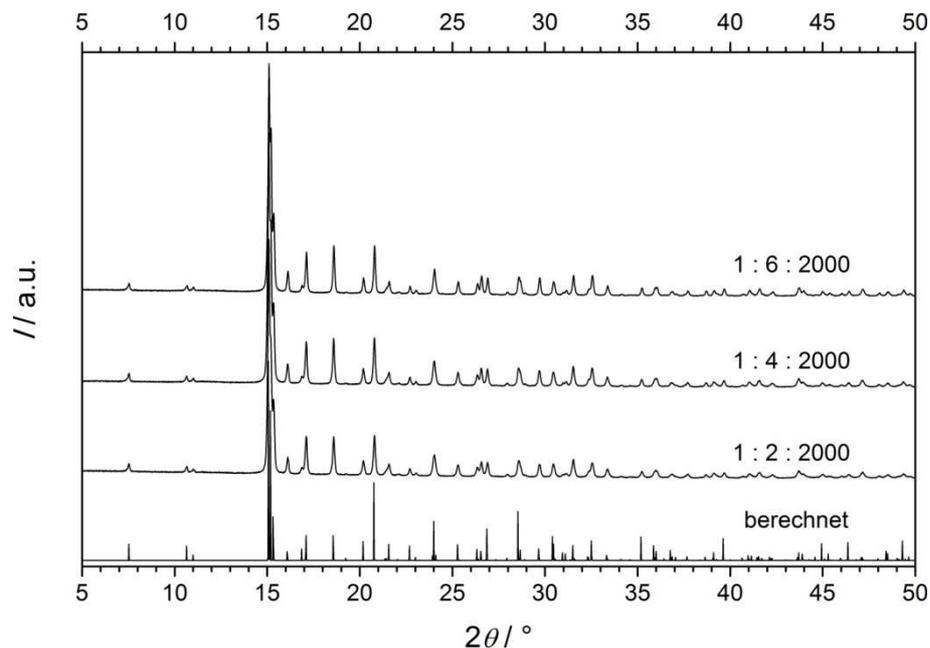


Abb. 36: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ nach einer Reaktionszeit von 240 min, die molaren Verhältnisse von $\text{Zn}:\text{Him}:\text{MeOH}$ sind angegeben. Im Vergleich dazu ist ein berechnetes Pulverdiffraktogramm gezeigt.

Die Morphologie der wohl-definierten Monokristalle weist darauf hin, dass es sich um Zwillinge handelt: Ihre Tracht besteht aus zwei Kristallformen, nämlich einem tetragonalem Prisma und einer tetragonalen Bipyramide. Die Prismenachse verläuft parallel zur kristallographischen c -Achse. $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$, der die Kristallklasse $4mm$ zugrunde liegt. Diese Kristallklasse enthält keine Spiegelebene senkrecht zur 4-zähligen

Drehachse, das heißt, die Kristallform einer tetragonalen Bipyramide ist nicht möglich. Die morphologisch sichtbare Spiegelebene senkrecht zu $[001]$ zeigt an, dass es sich um „Ebenen-Zwillinge“ handelt (Abb. 37).

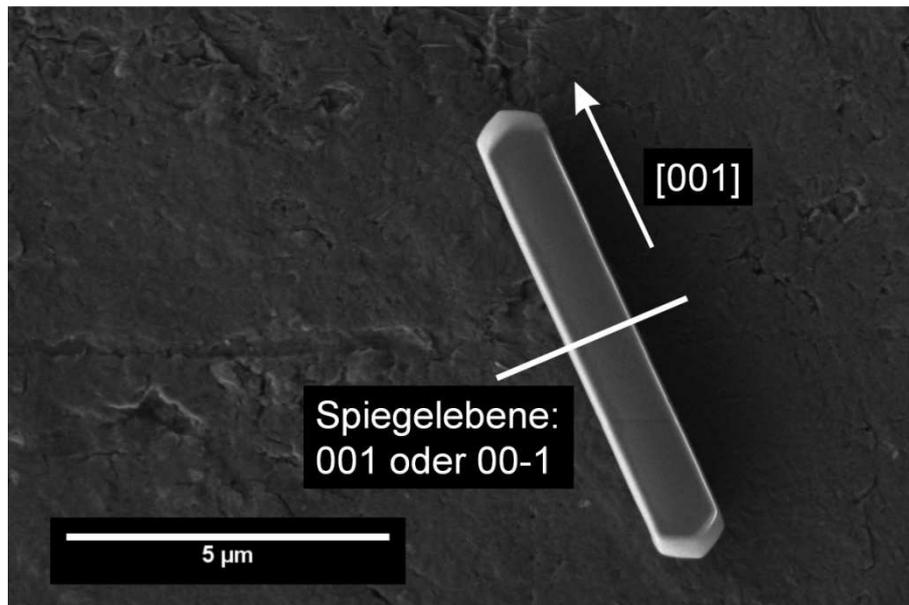


Abb. 37: Stäbchenförmiger Kristall von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ erhalten aus einer Reaktionslösung mit der Zusammensetzung 1 : 6 : 2000 nach 240 min. Die Zwillingslebene ist eingezeichnet.

Wie die REM-Aufnahmen zeigen, ist das Aspektverhältnis der Monokristalle abhängig von der Zusammensetzung der Reaktionslösung: Je höher das Verhältnis Imidazol zu Zink ist, desto größer wird auch das Aspektverhältnis der Kristalle. Das heißt, das Verhältnis Zink : Imidazol bestimmt die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallflächen. Dafür kann folgende Erklärung gegeben werden: Die Dichte der tetraedrisch koordinierten Zinkatome mit terminalen, hängenden Liganden unterscheidet sich für die einzelnen Kristallflächen. Auf den Flächen des tetragonalen Prismas, $\{100\}$, ist die Dichte dabei geringer als auf den Pedion-Flächen, $\{001\}$ und $\{00\bar{1}\}$. Die Pedion-Flächen können näherungsweise den flachen Pyramidenflächen gleichgesetzt werden. Daher ist die Wachstumsgeschwindigkeit für die Pyramidenflächen auch entsprechend größer als die der Prismenflächen, sofern alle terminalen Liganden Imidazol sind und deswegen zum Aufbau des Netzwerkes und damit zum Wachstum des Kristalls beitragen können. Bei niedriger Imidazol-Konzentration in Lösung, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass konkurrierende Liganden an die Zinkkationen koordinieren. Dabei kann es sich um NO_3^- , H_2O oder MeOH handeln; diese Liganden sind nicht in der Lage, das Netzwerk fortzuführen. Das betrifft vor allem die Pyramidenflächen, deren Wachstumsgeschwindigkeit so herabgesetzt wird. Je geringer der Anteil von Imidazol in der Lösung, desto kleiner wird auch das Aspektverhältnis der entstehenden Kristalle.

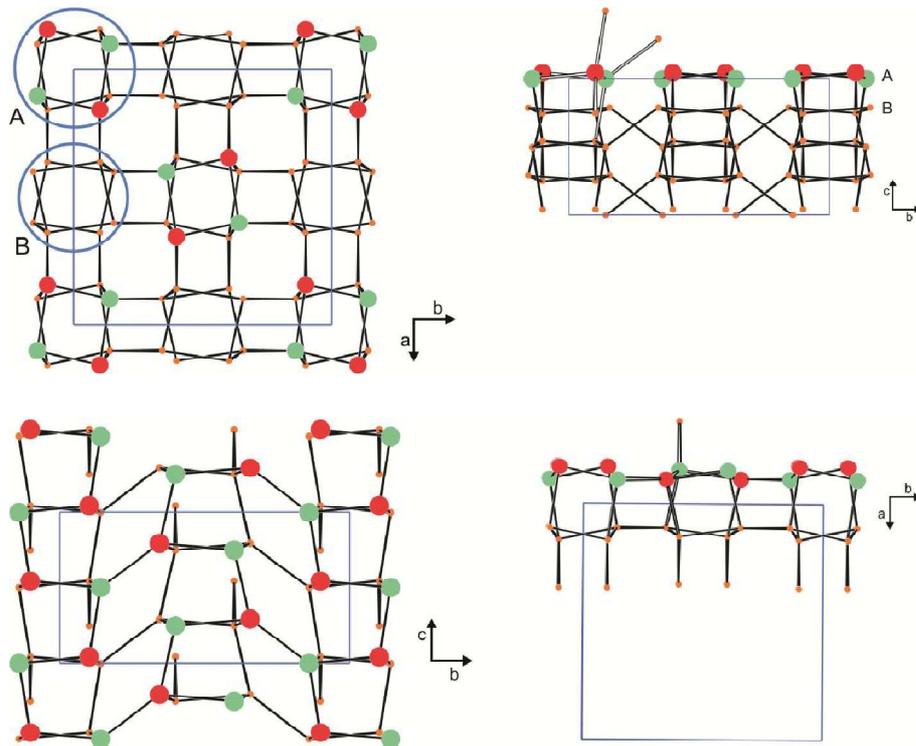


Abb. 38: Konnektivität der Zinkionen in der Struktur von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$. Oben: Darstellung der Pedionfläche $(001)/(00\bar{1})$ als Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Unten: Darstellung der Prismenflächen $\{001\}$ als Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Die großen, grünen und roten Kreise stellen die zwei kristallographisch unterschiedlichen Zinkionen dar, die sich in der oberen Atomlage der jeweiligen Kristallfläche befindet. Zinkionen, die unterhalb dieser Flächen auftreten, sind durch kleine orange Kreise repräsentiert. Es wird ersichtlich, dass alle Zinkionen in der obersten Lage einer $(001)/(00\bar{1})$ -Fläche einen terminalen Liganden besitzen (dies ist in der Abbildung für einen repräsentativen grünen und roten Kreis gezeigt). Die Zinkionen in der obersten Lage der $\{001\}$ -Flächen weisen hingegen nur zur Hälfte einen terminalen Liganden auf (das ist für einen repräsentativen grünen Kreis gezeigt; die roten Kreise weisen eine Vierfach-Konnektivität wie die Zinkionen innerhalb des Kristalls auf).

In diesem Kapitel wurden Studien diskutiert, mit denen die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ aus verdünnten Lösungen näher untersucht werden konnte. ESI-MS-Experimente ergaben, dass in nicht-reagierenden Reaktionslösungen Nitrat-reiche Zink-Mehrkernkomplexe vorliegen. Dabei handelt es sich vermutlich nicht um Vorkeimspezies, da solche eher reich an Imidazol sein sollten. Über zeitaufgelöste *In-situ*-Lichtstreu-Experimente wurde aufgedeckt, dass die $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ -Bildung in zwei Phasen abläuft: In der ersten Phase entstehen kontinuierlich Primärpartikel, die schnell bis zu einer Größe von ca. 60 nm wachsen. In der zweiten Phase entstehen Sekundärpartikel über einen Monomer-Additions-Mechanismus mit den Primärpartikeln als dem Monomer. Aus DLS-Experimenten ging hervor, dass auch während der zweiten Phase noch Primärpartikel gebildet werden. Die Befunde aus der Lichtstreuung konnten mit ersten *In-situ*-SAXS-Experimenten, mit denen das frühe Stadium der Primärpartikelbildung zeitlich aufgelöst werden konnte, bestätigt werden. In simultan durchgeführten *In-situ*-WAXS-Experimenten konnte das Vorhandensein kristalliner Domänen erstmals nach ca. 20 min beobachtet werden, was darauf hinweist, dass die Primärpartikel amorph sind. Mittels einer *Ex-situ*-REM-Studie ließ sich die Entwicklung der Sekundäraggregate zu Mikrometer-großen, Monokristallen verfolgen. Während dieser Entwicklung auftretende, nicht-kugelförmige Partikelformen deuten darauf hin, dass polykristalline Aggregate vorliegen, deren einzelne Kristallkörner eine Vorzugsorientierung

besitzen. Anhand von Röntgen-Pulverbeugungsexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei allen nach 50 min beobachteten Partikeln um kristallines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ handelte. Abhängig von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung variiert das Aspektverhältnis der Kristalle, da die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallflächen maßgeblich durch das Verhältnis Zink : Imidazol bestimmt werden.

4.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb (py = Pyridin, mor = Morpholin)

Bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb (py = Pyridin) handelt es sich um einen neuen, metastabilen ZIF, der als Vorläuferverbindung bei der Synthese der **coi**-Phase entdeckt wurde (siehe Kapitel 4.1). Die Phase war von Leoni und Mitarbeitern vorhergesagt worden,^[4] ihre Existenz wird hiermit experimentell bestätigt. Die Verbindung enthält eine geringe Menge der Lösungsmittel Pyridin und Ethanol. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese neue Phase erstmals präparativ im Grammmaßstab hergestellt und charakterisiert. Ferner wurde eine isostrukturelle Verbindung synthetisiert, die anstatt Pyridin Morpholin enthält (die Strukturformeln der beiden Gastmoleküle sind in Abbildung 39 dargestellt). Dieses Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung der beiden Phasen. Es wurden außerdem zur Untersuchung der Bildungsmechanismen dieser neuen Verbindungen zeitaufgelöste *In-situ*-EDXRD- und *Ex-situ*-REM-Studien durchgeführt, welche im folgenden Kapitel diskutiert werden.

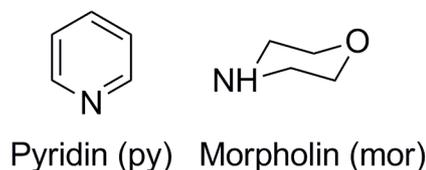


Abb. 39: Strukturformeln von Pyridin und Morpholin.

Um $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb herzustellen, wurde eine von Tian *et al.* stammende Synthesevorschrift, die für die Cobalt-analoge Verbindung veröffentlicht wurde, in modifizierter Form angewandt.^[30] Dazu wurde typischerweise eine Lösung von 1.36 g (20.0 mmol) Imidazol (Him) in 30 mL (0.51 mol) Ethanol zu einer Lösung von 1.82 g (8.3 mmol) Zinkacetat-Dihydrat in 30 mL (0.37 mol) Pyridin gegeben; die molaren Verhältnisse betragen dabei Zn : Him : Pyridin : Ethanol = 1 : 2.4 : 45 : 62. Im Moment des Zusammengebens entstand ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich unter Rühren innerhalb der nächsten 2 h wieder auflöste, währenddessen $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb ausfiel. Zwischendurch trat keine klare Lösung auf. Der Feststoff wurde als weißes Pulver abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 62 % bezogen auf Zink.

In ähnlicher Weise erhält man aus Morpholin-haltigen Reaktionsmischungen $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb (mor = Morpholin). Diese Phase bildet sich aber erst unter Solvothermalbedingungen. Eine typische Synthese verlief wie folgt: Eine Lösung von 470 mg (6.86 mmol) Imidazol (Him) in 10 mL (171 mmol) Ethanol wurde zu einer Suspension von 1.02 g (3.43 mmol) Zinknitrat-Hexahydrat in 15 mL (171 mmol) Morpholin gegeben. Die molaren Verhältnisse betragen Zn : Him : Morpholin : Ethanol = 1 : 2 : 50 : 50. Die gelartige Mischung wurde typischerweise für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann bei 140 °C für 4 h im Ölbad unter Rühren erhitzt. Farblose Kristalle von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb wurden anschließend abfiltriert und mit Ethanol gewaschen; die Ausbeute betrug 83 % bezogen auf Zink.

Die Kristallstrukturen von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb wurden durch Röntgen-Einkristallstrukturanalysen bestimmt. Tabelle 5 enthält die kristallographischen Daten und einige Angaben zur Strukturbestimmung. Die beiden Verbindungen kristallisieren isostrukturell; der Gerüststruktur liegt das **neb**-Netz zu Grunde, welches dreidimensional und vierbindig ist. Die **neb**-Topologie ist eng verwandt mit der von **dia** (Diamant) und **lon**

(Lonsdaleit), wie von Tian *et al.* im Zusammenhang mit der Strukturbeschreibung von [Co(im)₂·0.5py]-**neb** diskutiert wird.^[30]

Tab. 5: Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung für die beiden Verbindungen [Zn(im)₂·0.5py]- und [Zn(im)₂·0.5mor]-**neb**.

Formel	C ₁₇ H ₁₇ N ₉ Zn ₂ [Zn(im) ₂ ·0.5py]- neb	C ₁₆ H ₂₁ N ₉ OZn ₂ [Zn(im) ₂ ·0.5mor]- neb
Molare Masse / g·mol ⁻¹	478.18	486.26
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>Fdd2</i>
Z	8	8
<i>a</i> / Å	18.5049(1)	17.8706(1)
<i>b</i> / Å	23.8735(1)	26.3592(2)
<i>c</i> / Å	9.3156(1)	9.1507(1)
<i>V</i> / Å ³	4115.42(6)	4310.48(6)
<i>T</i> / K	173	173
ρ / g·cm ³	1.543	1.452
μ (CuK α) / mm ⁻¹	3.047	2.89
Flack-Parameter	0.08(4)	-0.02(9)
Unabhängige Reflexe	1710	1476
R _{int}	0.0566	0.0656
Verfeinerte Parameter	128	120
R1 [$\sigma(F_0^2) > 4 \cdot F_0^2$]	0.0283	0.0586
wR2 [alle Daten]	0.0732	0.1641
S	1.031	0.662
Finale $\Delta\rho_e$ [Elektronen/Å ³]	+0.37 / -0.23	+0.39 / -0.88

In beiden Zinkverbindungen sitzen die Zinkionen auf den Knoten des **neb**-Netzes und sind über die Imidazol-Liganden verbrückt. In Abbildung 40 ist die Gerüststruktur dargestellt. Man erkennt Kanäle parallel zur kristallographischen *c*-Achse, ferner findet man Kanäle entlang der Richtung [110]. Alle Kanäle werden durch Sechseringe definiert. In der Struktur treten Hohlräume aus jeweils sechs Sechseringen auf, [6⁶]-Käfige. Diese Käfige bilden die Kachel (tile) des **neb**-Netzes, das heißt, sie lassen sich raumerfüllend aneinanderlegen, sodass die resultierenden Eckpunkte den Knoten des **neb**-Netzes entsprechen. Jeder Käfig wird von einem Pyridin- bzw. Morphinmolekül besetzt (Abb. 41). Das Pyridinmolekül liegt geordnet vor und es existieren schwache Wasserstoffbrücken zwischen dem Pyridin-Stickstoff und den Imidazol-Wasserstoffatomen, C–H···N(py), sowie zwischen dem π -Elektronensystem des Pyridins und Imidazol-Wasserstoffatomen, C–H··· π (py). Darauf weisen die für solche intermolekularen Wechselwirkungen typischen geometrischen Parameter hin: $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3.655 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}) = 136^\circ$ für C–H···N(py) sowie $d(\text{C}\cdots\text{Zentroid}) = 3.889 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Zentroid}) = 171^\circ$ für C–H··· π (py).

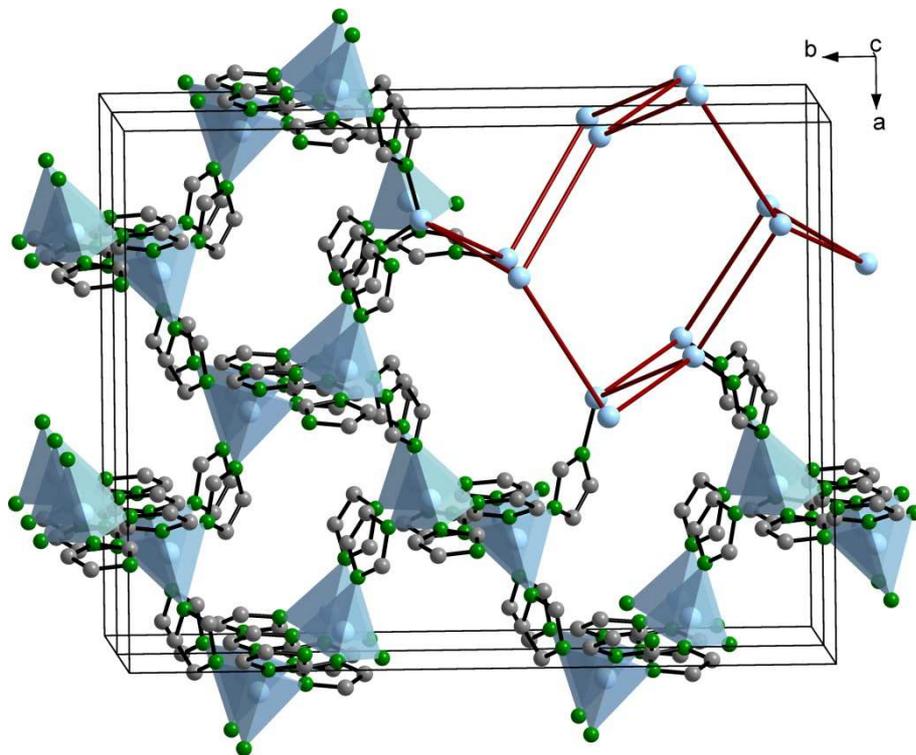


Abb. 40: Gerüststruktur von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** mit Blick entlang von Kanälen, die parallel zu der kristallographischen c -Achse der orthorhombischen Elementarzelle verlaufen. In der rechten oberen Ecke ist die Topologie vereinfacht dargestellt. Die dem **neb**-Netz zugrunde liegende Kachel, der $[6^6]$ -Käfig, ist rot hervorgehoben (hellblau: Zink, grau: Kohlenstoff, grün: Stickstoff).

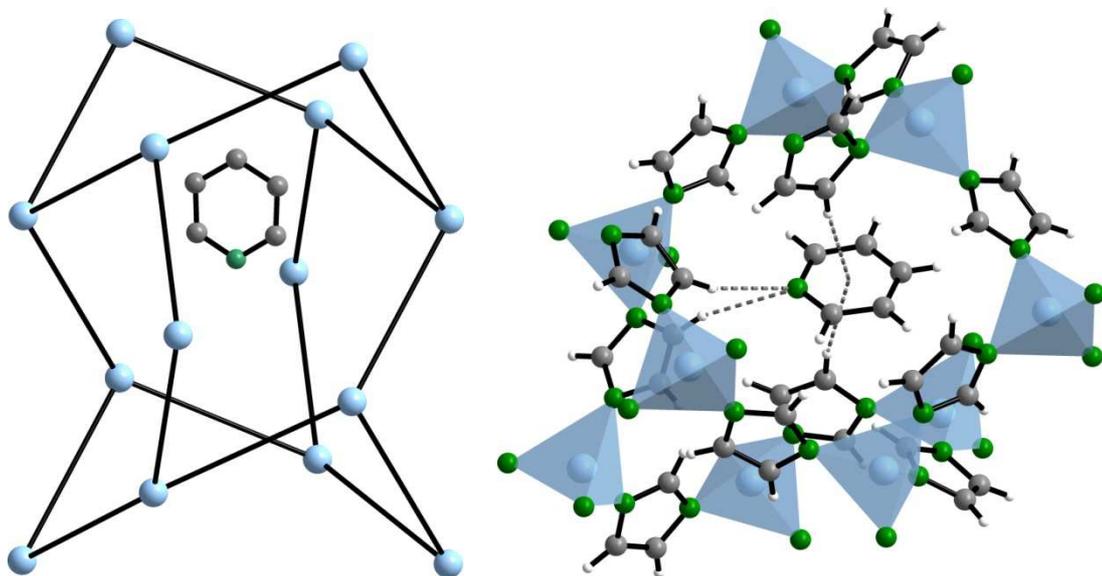


Abb. 41: Anordnung des Pyridinmoleküls im $[6^6]$ -Käfig der **neb**-Gerüststruktur (links) und zwischen den Imidazolol-Ringen und dem Pyridinmolekül bestehende Wasserstoffbrückenbindungen (rechts; grau: Kohlenstoff, grün: Stickstoff, weiß: Wasserstoff).

Demgegenüber liegt das Morpholinmolekül in zweifacher Orientierungsfehlordnung vor. Beide Orientierungen werden mit 50 %-iger Wahrscheinlichkeit eingenommen und sind in Abbildung 42 gezeigt. Zwischen den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen des Morpholinmoleküls

konnte bei der Strukturanalyse nicht unterschieden werden, sodass der Grad der Orientierungsfehlordnung möglicherweise höher als zwei ist.

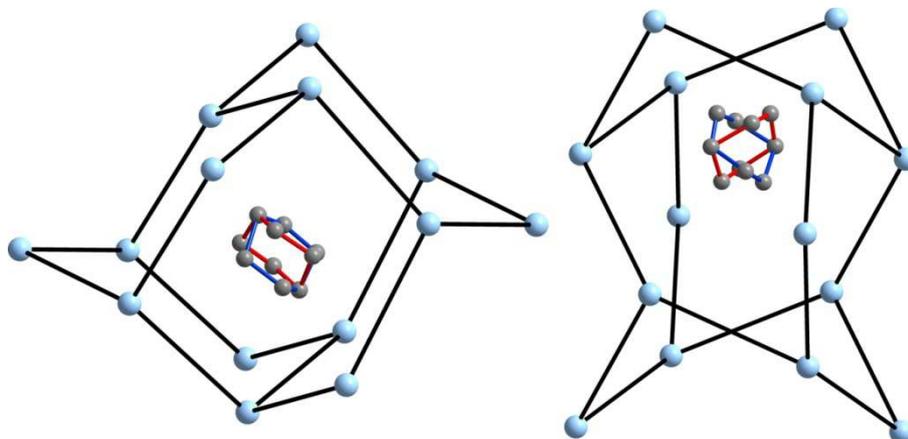


Abb. 42: Mögliche Anordnungen des orientierungsfehlgeordneten Morpholinmoleküls im $[6^6]$ -Käfig der **neb**-Gerüststruktur, dargestellt in unterschiedlichen Farben (rot bzw. blau). Zur besseren Veranschaulichung der Lagen des Morpholinmoleküls sind zwei Perspektiven gezeigt. Die Stickstoff- und Sauerstoffatome im Morpholinmolekül sind als Kohlenstoffatome dargestellt, da erstere anhand der Kristallstrukturdaten nicht sicher zugeordnet werden konnte.

Mit den Kristallstrukturdaten wurden für $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** Röntgen-Pulverdiffraktogramme berechnet. Die experimentellen Pulverdiffraktogramme sind diesen in Abbildung 43 gegenübergestellt. Man erkennt, dass die oben beschriebenen Syntheseverfahren zu phasenreinen Verbindungen führen. Die deutlich unterschiedlichen Reflexlagen und -intensitäten der isostrukturellen Verbindungen sind auf die unterschiedlich großen Gitterkonstanten zurückzuführen, als Folge der unterschiedlich großen Gastmoleküle. Das Volumen der Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** ist um 4.7 % größer als das von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**. Schon Tian *et al.* fanden für die Cobalt-haltige **neb**-Phase heraus, dass die Elementarzelle einer Cyclohexanol-haltigen Verbindung um 5.8 % größer ist als die der Pyridin-haltigen.^[30] Das zeigt, dass die **neb**-Gerüststruktur bezüglich der Größe der eingeschlossenen Gastmoleküle flexibel ist.

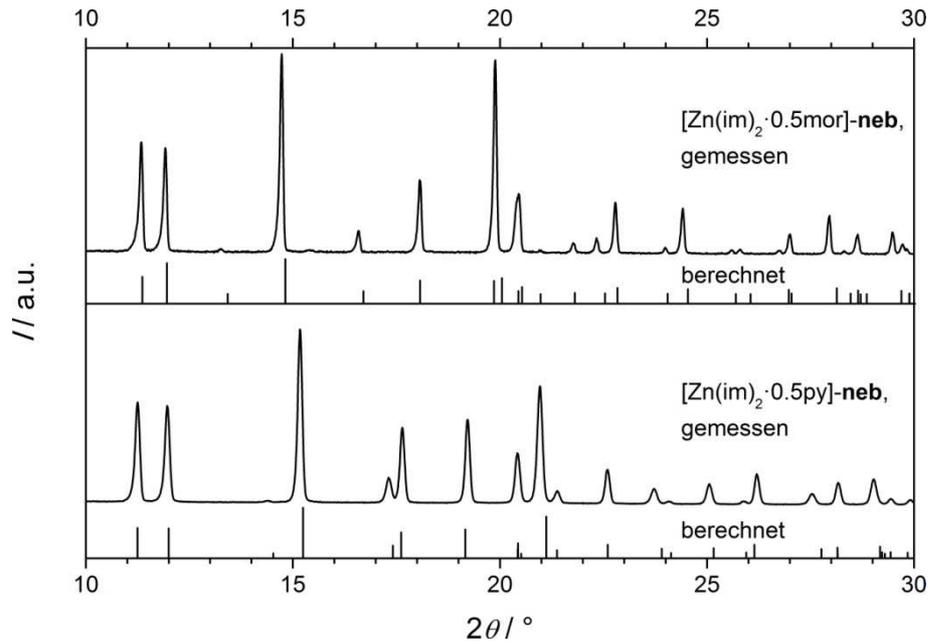


Abb. 43: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ sowie die jeweiligen, aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme.

Untersuchungen mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie an Pulvern von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ bestätigen die Art der jeweils eingeschlossenen Gastmoleküle. Abbildungen 44 und 45 zeigen an beiden Proben gemessene Spektren mit Zuordnung der Signale. Die Multipllett-Aufspaltung für das Imidazoliat ist in beiden Fällen mit den unterschiedlichen Umgebungen der C-Atome in den Kristallstrukturen im Einklang. Es gibt jeweils zwei kristallographisch unabhängige Liganden-Moleküle (Duplett-Signale). Ferner sind die Umgebungen der C4-/C5-Kohlenstoffatome leicht unterschiedlich (C4-Multipllett-Signal im Fall von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$). Die fehlende Aufspaltung der Signale des Pyridins ist im Einklang mit der geordneten Anordnung der Moleküle im Kristall, die Aufspaltung der Signale des Morpholins weist auf die Orientierungsfehlordnung der Moleküle im Kristall hin. ·

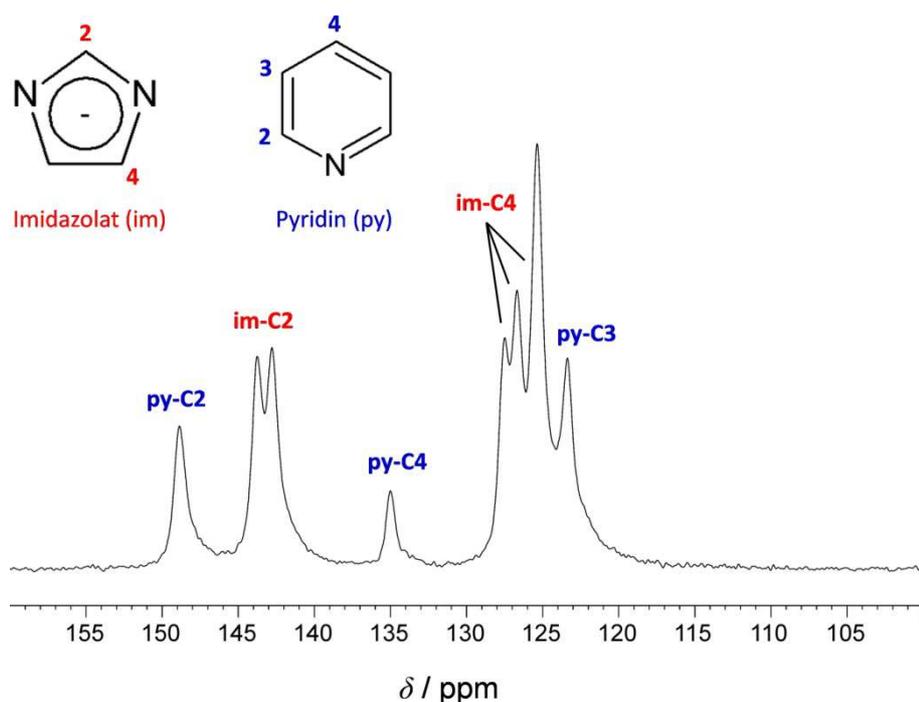


Abb. 44: Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$. Die δ -Werte betragen: 148.91 (py-C2); 143.81 und 142.82 (im-C2); 135.05 (py-C4); 127.54, 126.73 und 125.40 (im-C4); 123.51 (py-C3).^[77,78]

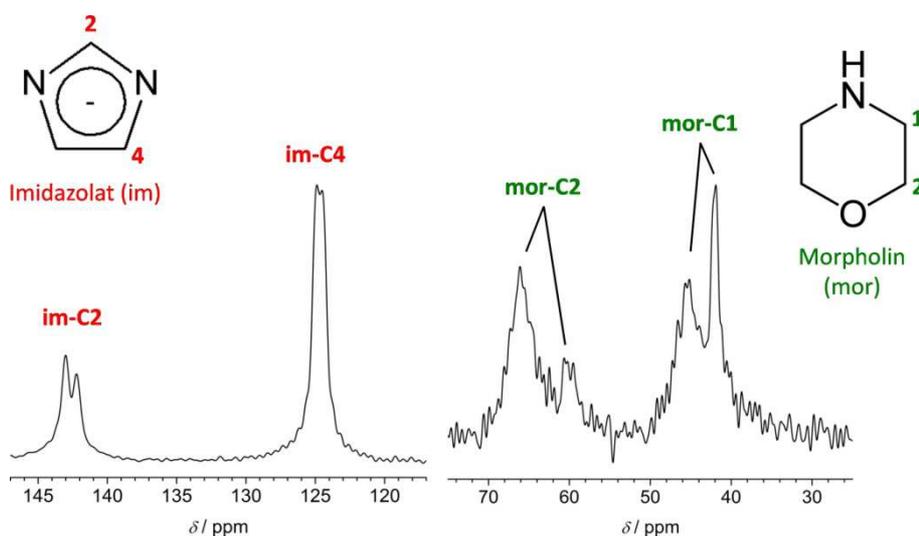


Abb. 45: Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]\text{-neb}$. Die δ -Werte betragen: 41.93 und 45.43 (mor-C1); 60.17 und 66.04 (mor-C2); 124.53 und 124.93 (im-C4); 142.22 und 143.03 (im-C2).^[77,79]

Die IR-Spektren der beiden **neb**-Phasen sind in Abbildung 46 gezeigt, in Abbildung 47 ist eine Vergrößerung des Bereichs von 2300 bis 3800 cm^{-1} dargestellt. In dem Spektrum von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ sind neben den C–H-Streckschwingungen des Imidazolot-Linkers (ca. 3130 cm^{-1} , Duplett) weitere C–H-Streckschwingungen für aromatische CH-Gruppen zu erkennen (2980 – 3080 cm^{-1}), die die Anwesenheit des Pyridins nachweisen. Das Spektrum von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]\text{-neb}$ enthält Banden, die eindeutig dem Morpholin zugeordnet werden können. Die scharfe Bande bei ca. 3340 cm^{-1} kann auf die Streckschwingung einer N–H-Gruppe, die nicht

an stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, zurückgeführt werden. Die Banden zwischen 2800 und 2970 cm^{-1} können als Streckschwingungen aliphatischer CH-Gruppen interpretiert werden.

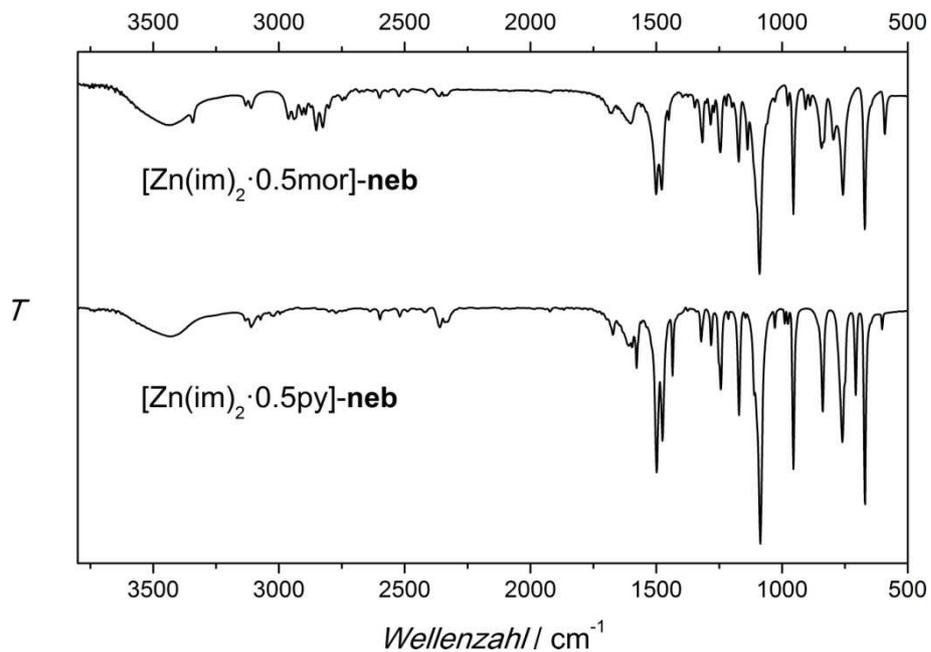


Abb. 46: FT-IR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]\text{-neb}$.

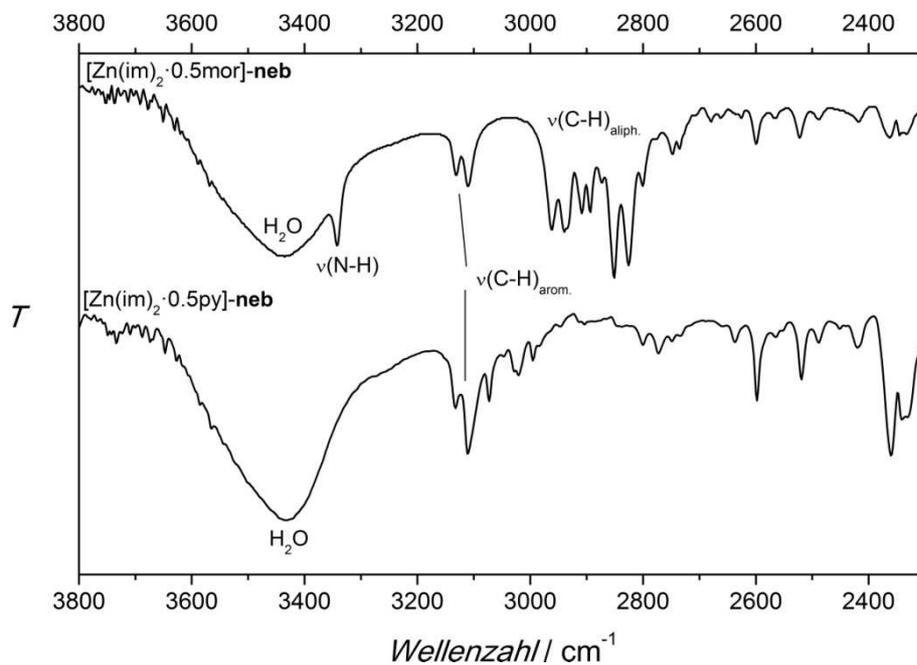


Abb. 47: FT-IR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]\text{-neb}$, Ausschnittsvergrößerung der vorhergehenden Abbildung.

Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde mittels simultaner Thermoanalyse und Temperatur-variabler Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. TG-/DTA-Kurven sind in der Abbildung 48 dargestellt. Für beide Phasen wurden bei Temperaturen unterhalb von ca. 300 °C Massenverluste von 18 % ($[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**) bzw. 17 % $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**) gefunden. Dies korreliert gut mit den jeweils berechneten Massenverlusten für die vollständige Abgabe von Pyridin (18 %) bzw. Morpholin (17 %). Die Abgabe von Morpholin beginnt bei einer Temperatur von ca. 150 °C (Siedepunkt von Morpholin: 129 °C), bei ca. 320 °C ist die Probe dann frei von Morpholin. Bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** hingegen erfolgt die Abgabe des Pyridins bei geringerer Temperatur, bei ca. 120 °C (Siedepunkt von Pyridin: 115 °C). Bei ca. 220 °C ist dieser Vorgang bereits abgeschlossen. Die Zersetzung des organischen Linkers schließt sich bei beiden Verbindungen an: Zunächst geschieht dies mit geringer Zersetzungsrate, ab ca. 550 °C dann deutlich schneller. Die Zersetzungsrate für den ersten Abschnitt dieser Stufe ist dabei für $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** niedriger als für $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** ($0.7 \cdot 10^{-2} \text{ m-\%} \cdot \text{K}^{-1}$ gegenüber $3 \cdot 10^{-2} \text{ m-\%} \cdot \text{K}^{-1}$). Oberhalb von ca. 750 °C liegt nur noch Zinkoxid vor. Dies wurde durch Röntgen-Pulveraufnahmen an den festen Rückständen aus den TG-Experimenten nachgewiesen. Die experimentellen Gesamtmassenverluste für die Pyridin-Verbindung (67 %) und die Morpholin-Verbindung (67 %) stimmen gut mit den berechneten Gesamtmassenverlusten (66 % bzw. 67 %) überein.

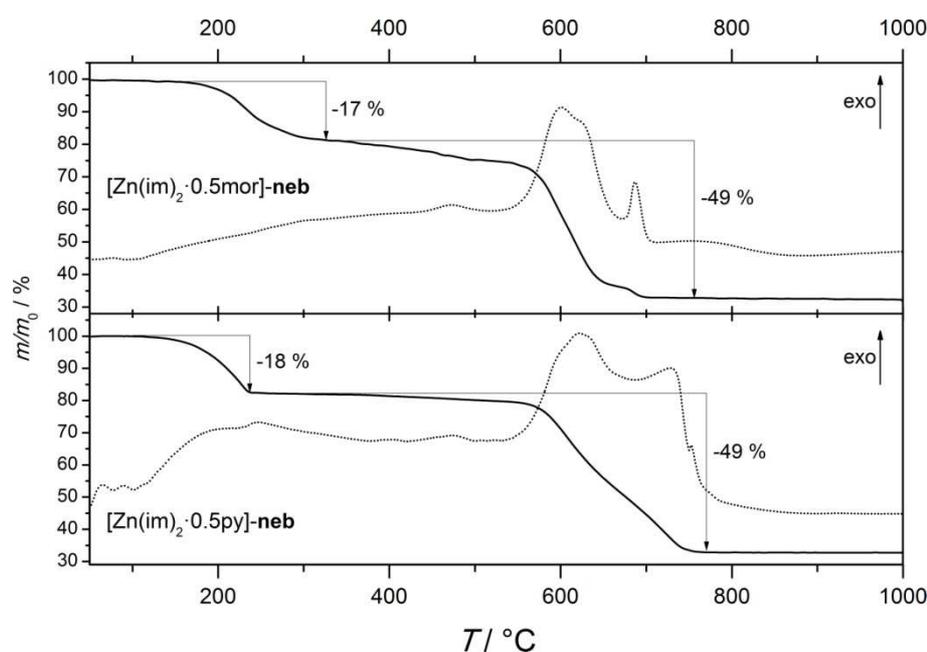


Abb. 48: Relative Massen von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** als Funktionen der Temperatur (durchgezogene Kurven) und die dazugehörigen DTA-Kurven (gepunktet).

Temperatur-variable Röntgen-Pulverdiffraktogramme für $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** sind in den Abbildungen 49 und 51 gezeigt. Daraus kann entnommen werden, dass die Gerüststrukturen bei ca. 220 °C bzw. 240 °C vollständig kollabiert sind. Im Falle der Pyridinverbindung entspricht dies der Temperatur, bei der gemäß Thermogravimetrie die Gastmoleküle vollständig entwichen sind (im Falle der Morpholinverbindung erstreckt sich dieser Prozess noch bis ca. 320 °C). Die Gerüststrukturen sind also in Abwesenheit der Gäste instabil und es können keine permanent mikroporösen ZIFs mit **neb**-Topologie erhalten werden. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Tian *et al.* an Cobalt-analogen **neb**-Phasen überein.^[30] Die

beiden **neb**-Phasen sind somit weitere Beispiele für die relativ geringe Stabilität von ZIF-Gerüsten mit unsubstituiertem Linker in Abwesenheit von stabilisierenden Molekülen (siehe Kapitel 2.2). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen weiterhin, dass das thermische Ausdehnungs- und Zersetzungsverhalten der beiden Verbindungen deutlich unterschiedlich sind. Bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** verschieben sich die Reflexpositionen mit zunehmender Temperatur bis 210 °C, der Temperatur vollständiger Zersetzung, sehr stark. Für die aus Pulverdaten bestimmten Gitterkonstanten gilt für den Bereich von Raumtemperatur bis 210 °C Folgendes: Die *a*-Achse verkürzt sich um 2.4 % (-0.44 \AA), die *b*-Achse verlängert sich um 5.3 % ($+1.30 \text{ \AA}$) und die *c*-Achse erfährt keine Veränderung. Das ergibt eine Zunahme des Volumens der Elementarzelle um 2.8 % ($+117 \text{ \AA}^3$). Die thermisch induzierte Abgabe der Pyridinmoleküle ist offensichtlich mit starken, anisotropen Änderungen der Konformation der Gerüststruktur verbunden. Bei einer Temperatur von ca. 120 °C, bei der laut Thermogravimetrie die Freisetzung des Pyridins beginnt, treten in den Pulverdiffraktogrammen neben Reflexen der **neb**-Phase weitere Bragg-Reflexe und diffuse „Buckel“ (z. B. bei ca. $15^\circ 2\theta$) auf. Diese konnten auf die Bildung der stabilen **coi**-Phase, der bei dieser Temperatur metastabilen **zni**-Phase sowie auf amorphes Material zurückgeführt werden. Dies wird in Abbildung 50 durch Vergleich eines experimentellen Pulverdiffraktogramms mit berechneten Referenzdiagrammen demonstriert. Bei ca. 220 °C verschwinden die Reflexe der **neb**-Phase, und bei ca. 360 °C werden die Umwandlungen der **coi**-Phase sowie des amorphen Materials in die jetzt stabile **zni**-Phase beobachtet.

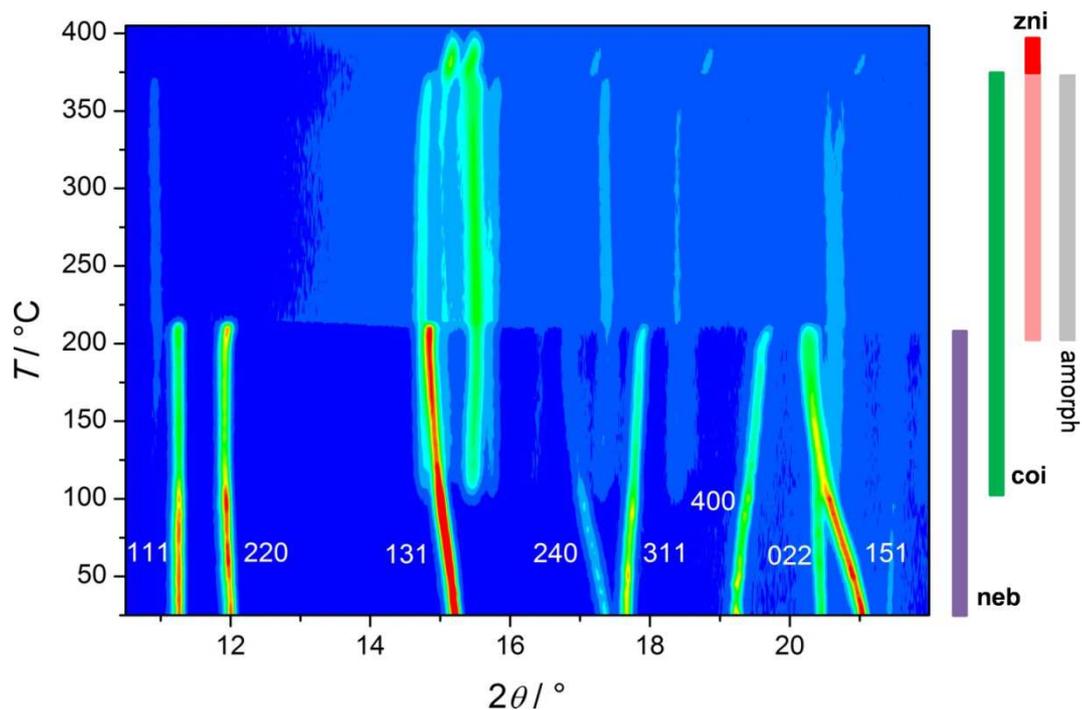


Abb. 49: Temperatur-variable Röntgen-Pulverdiffraktogramme für eine pulverförmige Probe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**. Die *hkl*-Indices der Bragg-Reflexe der **neb**-Phase sind angegeben.

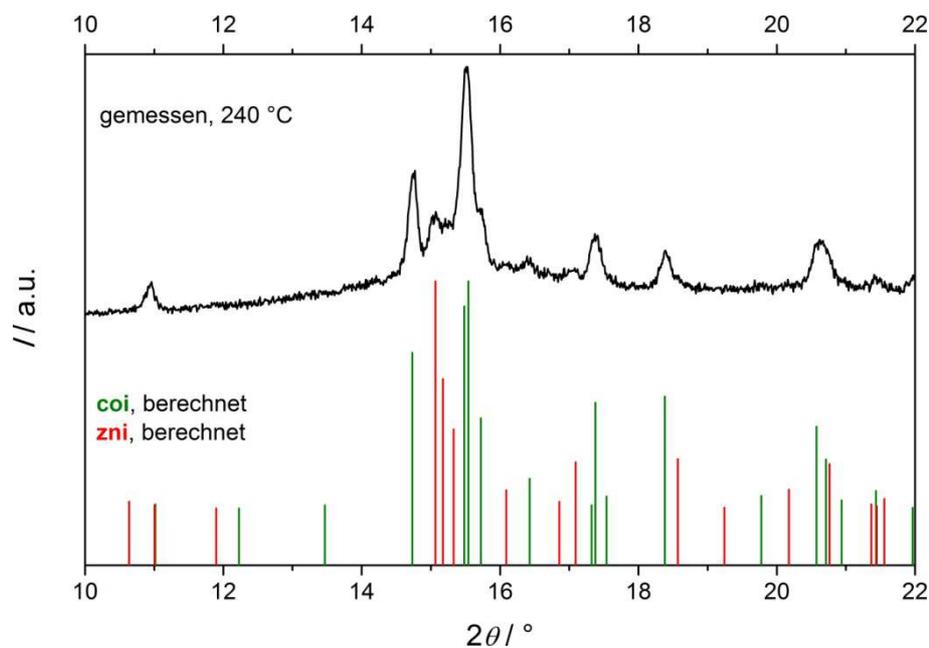


Abb. 50: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**, die einem Heiz-Experiment unterzogen wurde, gemessen bei 240 °C im Vergleich mit berechneten Reflexlagen für $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** (unten).

Demgegenüber sind für $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** fast keine Verschiebungen der Reflexpositionen bis zur Zersetzung bei ca. 240 °C zu beobachten. Bei ca. 240 °C zerfällt die **neb**-Phase in einem relativ engen Temperaturbereich in die metastabile, dichte **zni**-Phase. In Abbildung 52 wird ein bei 310 °C mit den aus Strukturdaten der **zni**-Phase berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen.

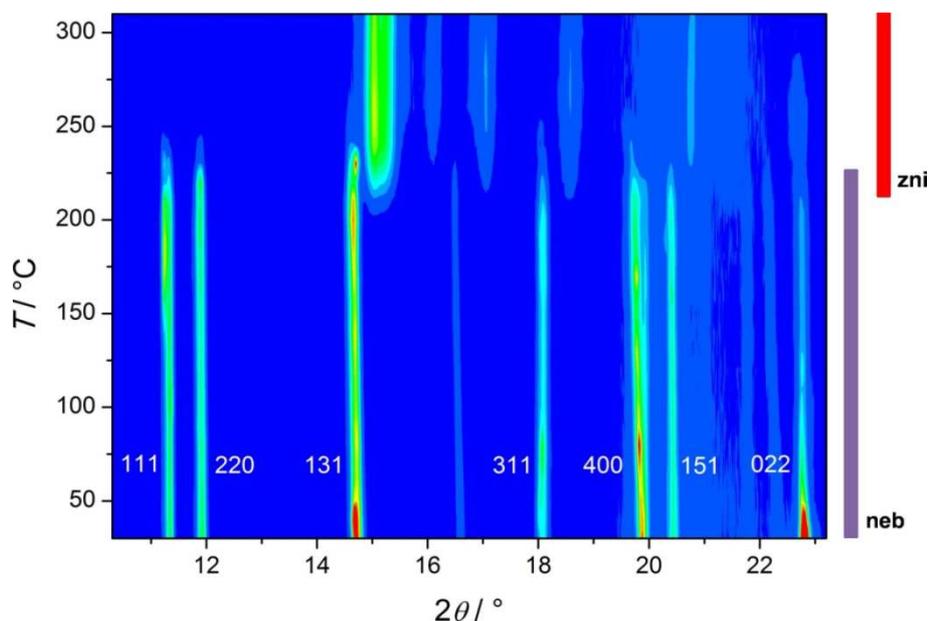


Abb. 51: Temperatur-variable Röntgen-Pulverdiffraktogramme für eine pulverförmige Probe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**. Die Indices der Bragg-Reflexe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** sind angegeben. Bei der großen Intensität des 131- und 022-Reflexes zwischen Raumtemperatur und ca. 50 °C handelt es sich wahrscheinlich um ein Artefakt.

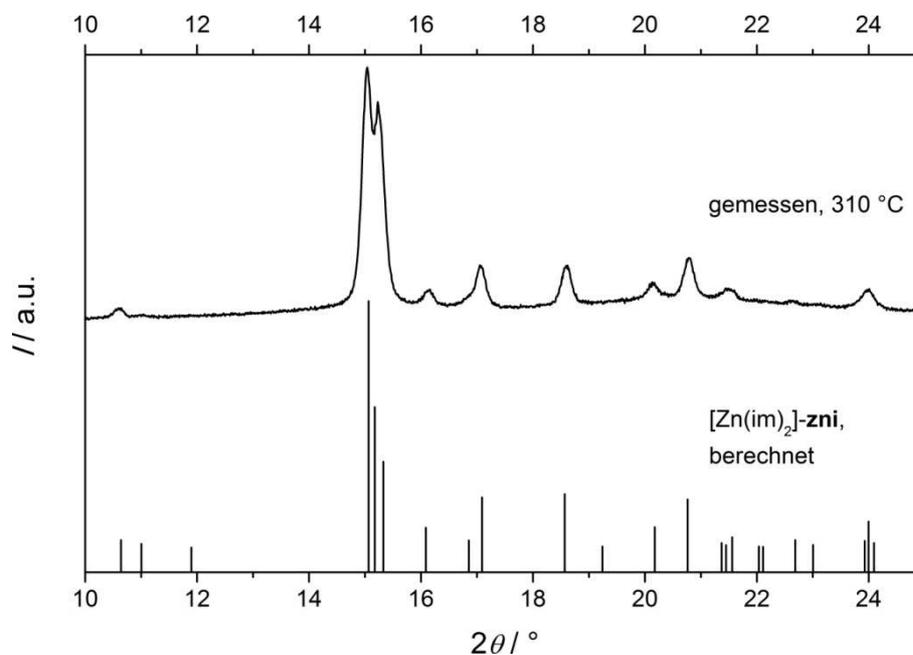


Abb. 52: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$, die einem Heiz-Experiment unterzogen wurde, gemessen bei 310 °C im Vergleich mit den berechneten Reflexlagen für $[\text{Zn}(\text{im})_2] \cdot \text{zni}$ (unten).

Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallisation der beiden Verbindungen $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ nur in Gegenwart der Gastmoleküle, aber nicht in reinem Ethanol erfolgt (in diesem Falle erhält man bei ähnlichen Temperaturen die **zni**-Phase), können Pyridin und Morpholin als Strukturdirektoren für die Bildung des **neb**-Gerüsts angesehen werden. Die deutlich unterschiedlichen Zellvolumina beider Phasen belegen, dass das **neb**-Gerüst konformativ sehr flexibel ist. Daher können geometrisch sehr unterschiedliche Moleküle – wie Pyridin und Morpholin – als Strukturdirektoren wirken und im Gerüst eingeschlossen werden. Pyridin scheint einen stärkeren Struktur-dirigierenden Effekt zu haben, da $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ bereits bei Raumtemperatur gebildet wird, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ dagegen erst unter solvothermalen Bedingungen. Die geordnete Anordnung der Pyridinmoleküle im Kristall scheint ferner auf stärkere Wirt-Gast-Wechselwirkungen hinzuweisen als für den Fall des fehlgeordneten Morpholins.

In diesem Kapitel wurden Synthese und Charakterisierung des neuen, metastabilen ZIFs mit der Formel $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{S}] \cdot \text{neb}$ ($\text{S} = \text{Solvens}$) beschrieben. Die Phase kann als Pyridin-haltige Verbindung ($[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$) durch Fällung aus der Lösung bei Raumtemperatur präpariert werden. Die Synthese einer analogen, Morpholin-haltigen Verbindung ($[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$) erfordert hingegen Solvothermalbedingungen. Der Kristallstruktur von beiden Verbindungen liegt das **neb**-Netz zugrunde, in dem $[\text{6}^6]$ -Käfige auftreten, in denen die jeweiligen Gastmoleküle lokalisiert sind. Bestätigt werden die Befunde aus der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse und durch ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen. Die in den NMR-Spektren gefundenen Multipllett-Aufspaltungen sind im Einklang mit der im Kristall erwarteten Anordnung der Imidazolatl-Linker und den Pyridin- bzw. Morpholinmolekülen. Die organischen Bestandteile der Verbindungen können zudem anhand charakteristischer Banden in FT-IR-Spektren nachgewiesen werden. Mittels thermogravimetrischer Analysen und Temperatur-variabler Röntgen-Pulverbeugung wurde die thermische Stabilität der Verbindungen untersucht. In beiden Fällen erfolgt mit Abgabe

der Gastmoleküle die Zersetzung der Gerüststruktur bei 220 bis 240 °C. Folglich sind keine permanent mikroporösen [Zn(im)₂]-ZIFs mit **neb**-Topologie herzustellen.

4.5 Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen beschrieben, mit denen versucht wurde, die Bildungsmechanismen von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb aufzuklären, deren Synthese und Charakterisierung im vorangegangenen Kapitel beschrieben sind.

Die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb wurde *in situ* mit Energie-dispersiver Röntgenbeugung bei Raumtemperatur untersucht. Im Gegensatz zu der typischen Synthese (siehe Kapitel 4.4) wurden die Konzentrationen der Komponenten verdoppelt, sodass sich für die EDXRD-Experimente die molaren Verhältnisse von Zn : Him : Py : EtOH von 1 : 2.4 : 23 : 31 ergaben, dies wird nachfolgend als Standardzusammensetzung bezeichnet. Dies geschah um die Konzentration an gebildetem, kristallinem Material zu erhöhen und so das Signal-Untergrund-Verhältnis in den Spektren zu verbessern. Bei dieser Zusammensetzung tritt kein anfänglicher Niederschlag auf. In Abbildung 53 sind die EDXRD-Spektren für ein typisches Experiment dargestellt. Die neb-Phase bildet sich unter diesen Bedingungen nach einer Induktionszeit von $t_0 \approx 30$ min direkt aus der Reaktionsmischung, ohne dass eine kristalline Zwischenphase auftritt. Wenn die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb einmal begonnen hat, erfolgt sie relativ schnell. Innerhalb von ca. 25 min erreichen die Intensitäten der Reflexe ihre Maximalwerte, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. In Abbildung 54 sind die Reaktionsumsätze als Funktion der Zeit für das Experiment aus Abbildung 53 und ein weiteres Experiment gezeigt.

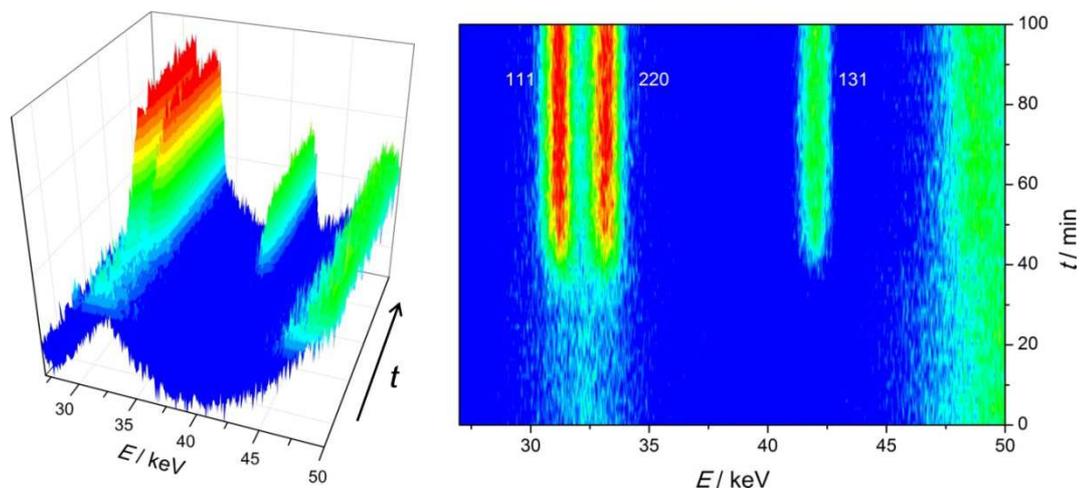


Abb. 53: EDXRD-Spektren, die *in situ* während der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -neb aufgenommen wurden (links: 3D-Darstellung, rechts: zugehöriges Kontur-Diagramm). Die hkl -Indices der Bragg-Reflexe für die neb-Phase sind angegeben.

Die Reproduzierbarkeit der Reaktion erwies sich dabei mit Bezug auf die Induktionszeiten als nicht sehr gut, zwischen vergleichbaren Experimenten schwankte die Induktionszeit um ca 5 bis 10 min. Wird der Umsatz jedoch als Funktion der Induktionszeit-korrigierten, reduzierten Zeit t_{red} ($t_{\text{red}} = t - t_0$) aufgetragen, ist ein gut reproduzierbarer Verlauf der Umsatzkurven ersichtlich (Abb. 54). Bei ergänzenden Untersuchungen im Labor stellte sich heraus, dass bestimmte Parameter einen großen Einfluss auf die Induktionszeit haben. Diese Parameter sind zum Beispiel die Intensität der anfänglichen Durchmischung der Komponenten, die Rührgeschwindigkeit, das Volumen der Reaktionsmischung und die Form des Reaktionsgefäßes.

Für begleitende Untersuchungen mit anderen Methoden (siehe später) waren diese zeitlichen Schwankungen problematisch. In den gezeigten Beispielen von Abbildung 54 beträgt die Dauer des gesamten Kristallisationsvorgangs jeweils ca. 25 min.

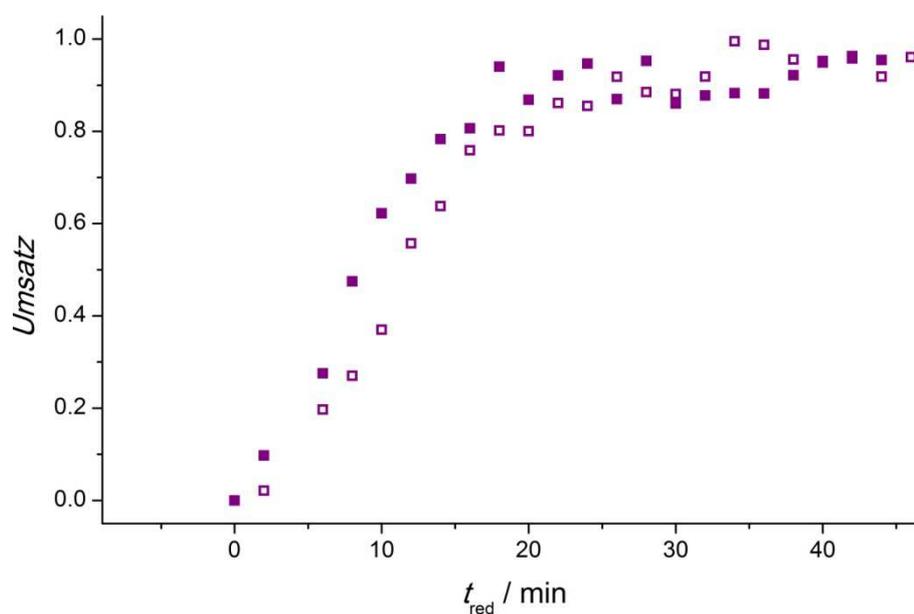


Abb. 54: Umsatz (β) als Funktion der reduzierten Zeit t_{red} ($t_{\text{red}} = t - t_0$) für die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$, ermittelt aus den Intensitäten des 131-Reflexes. Die mit Hohlsymbolen dargestellte Kurve wurde für das in Abbildung 53 gezeigte Experiment erhalten, die mit ausgefüllten Symbolen dargestellte Kurve für ein weiteres Experiment unter gleichen Bedingungen.

In Abbildung 55 ist die Auswertung der Umsatzkurven nach der Methode von Sharp und Hancock dargestellt (siehe Kapitel 2.2.2). Aus der Auswertung gemäß Gleichung (8) erhaltene Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tab. 6: Kinetische Parameter für die Kristallisationsreaktion von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$, erhalten nach der Methode von Sharp und Hancock.

	t_0 / min	k / min^{-1}	n
1. Experiment	32	0.004	2.1
2. Experiment	26	0.013	1.8

Die bestimmten Exponenten n aber besonders die Geschwindigkeitskonstanten k weichen deutlich voneinander ab. Dies liegt vermutlich daran, dass für die Auswertung im relevanten Umsatzbereich zwischen 0.25 und 0.80 nur 5 bzw. 6 Messpunkte vorliegen, was die Qualität der linearen Regression einschränkt. Die gefundenen Avrami-Exponenten von $n \approx 2$ deuten darauf hin, dass die Reaktion nukleationskontrolliert ablaufen könnte.^[80] Dies gilt nur, wenn ein dreidimensionales Kristallwachstum vorliegt. Anhand von REM-Aufnahmen kann jedoch nicht sicher gesagt werden, dass dieses Kriterium erfüllt ist. Abbildung 56 zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme einer Probe nach 20 min Reaktionszeit. Darauf sind mehrere isometrisch erscheinende Kristalle zu erkennen, die ein dreidimensionales Wachstum nahelegen, ferner liegen Aggregate kleinerer Kristalle vor, bei denen die Morphologie der individuellen Kristalle nicht gut zu erkennen ist. Die Kristallmorphologie lässt sich aber nicht zweifelsfrei bestimmen, ferner

weisen die Partikel zum Teil starke Beschädigungen auf, vermutlich hervorgerufen durch die mechanische Beanspruchung beim Rühren der Reaktionsmischung.

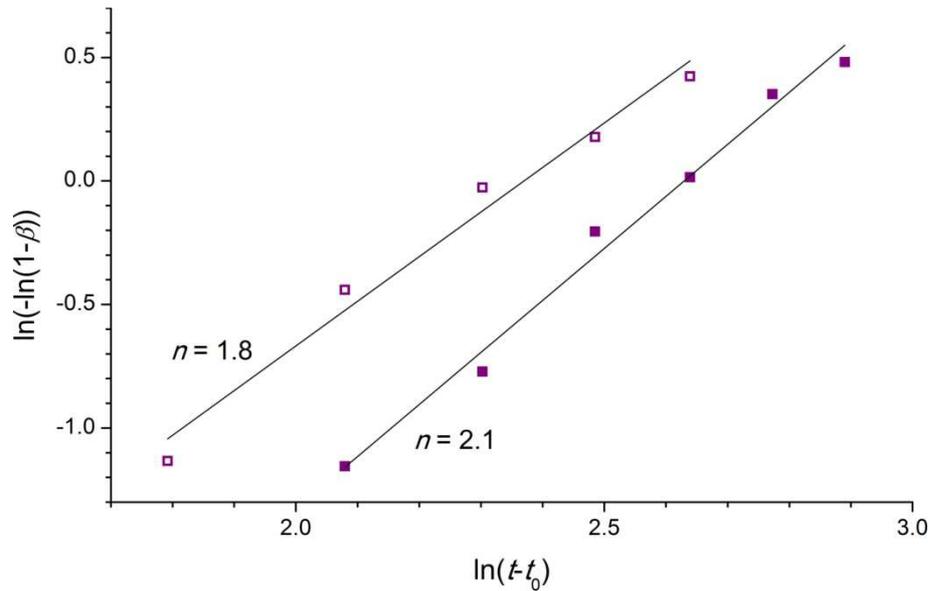


Abb. 55: Sharp-Hancock-Auftragung der Umsatzkurven für die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$. Ausgleichsgeraden sind als schwarze Linien eingezeichnet, die Avrami-Exponenten n sind angegeben.

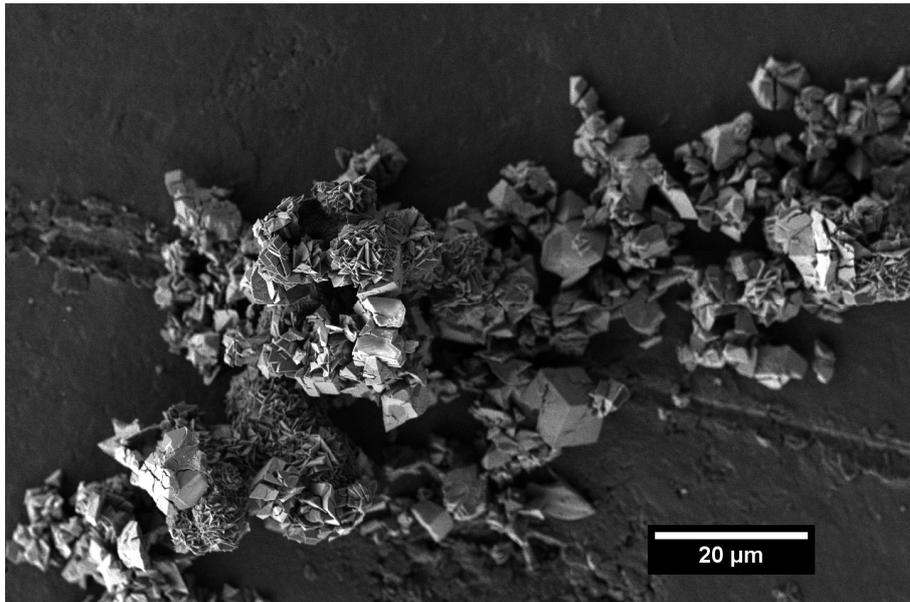
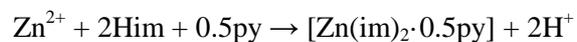


Abb. 56: REM-Aufnahme von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ -Partikeln nach einer Reaktionszeit von 20 min erhalten unter gleichen Bedingungen wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten.

Die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ läuft nach der folgenden Netto-Reaktionsgleichung ab:



Da während der Bildung Protonen freigesetzt werden, sollte auch der pH-Wert von dem Reaktionsfortschritt abhängig sein. In unabhängigen Experimenten wurde daher der pH-Wert während der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ aufgezeichnet. Um die pH-Sonde (Mettler-Toledo InLab Science) in die Reaktionsmischung tauchen zu können, musste ein 100 mL-Reaktionsgefäß verwendet werden anstatt des Kulturröhrchens, welches bei den EDXRD-Experimenten üblicherweise eingesetzt wurde. Abbildung 57 zeigt solchermaßen gemessene pH-Werte als Funktion der Zeit. Bei der blauen Kurve handelt es sich dabei um eine Reaktion mit der Standardzusammensetzung. Die schwarze Kurve wurde hingegen für eine leicht verdünnte Reaktionsmischung aufgezeichnet. Beide Kurven sind sich im Verlauf ähnlich. Der pH-Wert für die Mischung mit den Standard-Konzentrationen unterliegt größeren Schwankungen. In beiden Experimenten dauert es etwa gleich lange (30 min), bis eine pH-Wert-Änderung eintritt, was ungefähr mit den Induktionszeiten aus den EDXRD-Experimenten übereinstimmt. Die Abnahme des pH-Werts erstreckt sich über einen Zeitraum von etwa 30 min. Er stimmt damit recht gut mit dem aus den Umsatzkurven ermittelten Zeitraum für den gesamten Kristallisationsvorgang überein.

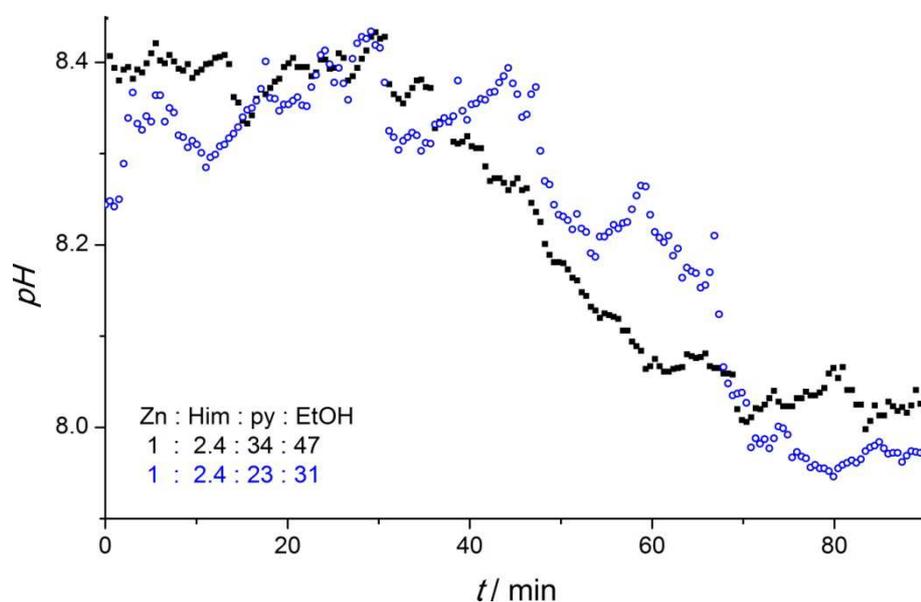


Abb. 57: pH-Werte als Funktion der Zeit für die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$. Die Kurve mit den blauen Symbolen wurde für eine Reaktionsmischung mit der Standardzusammensetzung erhalten, die schwarze Kurve wurde für eine leicht verdünnte Reaktionsmischung aufgezeichnet. Die Mischungsverhältnisse sind angegeben.

Um mehr Informationen über die frühen Stadien bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ zu erlangen, wurden Studien mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Die Bedingungen wurden dazu so gewählt, dass sie denen der EDXRD-Experimente weitestgehend glichen. In einem Kulturröhrchen (GL 14) wurden dafür zu 1.5 mL einer Lösung von 911 mg (4.2 mmol) Zinkacetat-Dihydrat in 10 mL Ethanol das gleiche Volumen einer Lösung von 678 mg (10.0 mmol) Imidazol in 10 mL Ethanol gegeben und bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer mit 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt. Aufgearbeitet wurden die Ansätze, indem die Reaktionsmischungen durch eine nanoporöse Al_2O_3 -Membran (Whatman Anodisc, Porenweite 20 nm) Vakuum-filtriert wurden. Die Membran mit den anhaftenden Partikeln wurde daraufhin in 5 mL reinem Ethanol umgeschwenkt, um die Partikel wieder aufzuschlämmen. Von dieser Suspension wurden drei Tropfen umgehend auf einen REM-Probenträger gegeben. Obwohl

die einzelnen Experimente gleichzeitig angesetzt wurden, trat eine sichtbare Trübung der Lösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf. Die Schwankungen lagen im Bereich einiger Minuten. Die Abbildungen 58 bis 61 zeigen REM-Bilder, die zeitlich nicht nach der Gesamtzeit (vom Zeitpunkt des Mischens bis zur Aufarbeitung) geordnet sind, sondern nach der zeitlichen Differenz zwischen dem Auftreten der Trübung und der Aufarbeitung. Die eintretende Trübung wurde mit bloßem Auge bestimmt und unterliegt daher einer gewissen Unsicherheit, was bei der Ergebnisdiskussion berücksichtigt werden muss. In frühen Stadien finden sich große, isolierte Ansammlungen eines Schwamm-artigen Materials, welches die Träger-Oberseite flach bedeckt (Abb. 58). Vereinzelt liegen auch größere, isolierte und kompakte Partikel vor, die meist vom Schwamm-Material umschlossen sind. Im weiteren Reaktionsverlauf treten anteilmäßig gegenüber dem Schwamm-Material zunehmende Mengen Aggregate aus den kompakten Partikeln auf.

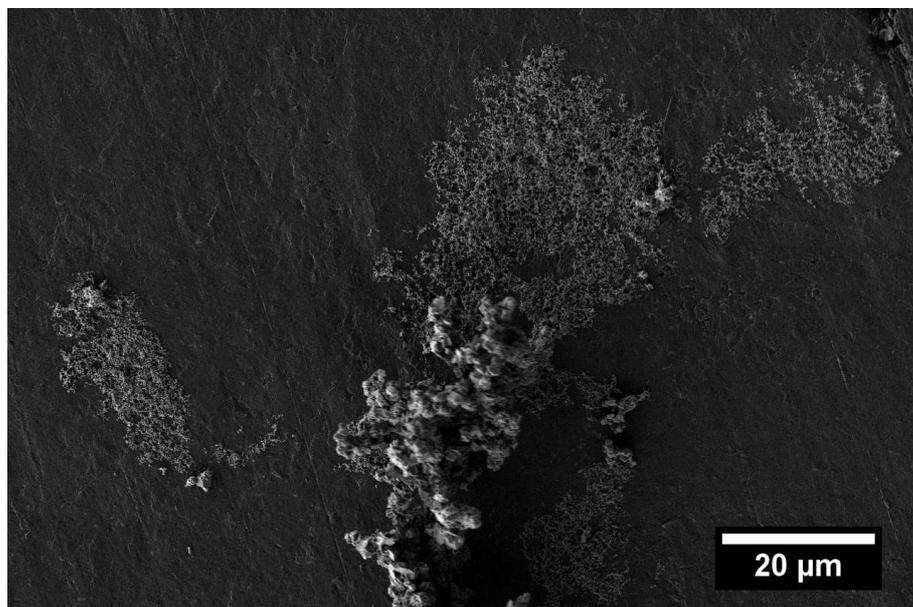


Abb. 58: REM-Aufnahmen für eine Reaktionsmischung 17 min nach dem Zusammengeben bzw. 2 min nachdem eine Trübung mit dem Auge zu erkennen war .

In einer zweiten Versuchsreihe mit gleichen Versuchsbedingungen wurden einzelnen Spezies mit stärkerer Vergrößerung genauer untersucht. Dabei zeigte sich, dass vereinzelt Aggregate sehr kleiner, isometrischer Partikel auftreten, deren Größe etwa im Bereich von 10 nm liegt (Abb. 59), und die neben bis zu 100 nm-großen, unförmigen „Partikeln“ auftreten. Letztere gleichen wahrscheinlich dem Schwamm-Material, welches aus dickeren Bereichen und dünnen, verbrückenden Strängen besteht. Die Stränge sind teilweise bis zu 10 nm dünn und 100 nm lang. Scharfe Kanten und Facettierungen zeigt das Material nicht. Sehr wahrscheinlich ist es amorph (Abb. 60). Die großen, kompakten Partikel mit glatten Oberflächen und scharfen Kanten (Größe: bis zu mehrere Mikrometer) sind meist verschachtelt miteinander verwachsen (Abb. 61, links). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Kristalle von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**. Es werden ebenso große Partikel gefunden, bei denen es sich um Kristallbruchstücke handeln könnte, die infolge des Rührens entstanden sind (Abb. 61, rechts).

Die REM-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Kristallisation der **neb**-Phase nicht aus klarer, homogener Lösung erfolgt sondern dass vorher eine amorphe Phase Schwamm-artigen

Materials gebildet wird. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Interpretation der REM-Studien zu verifizieren und die Mechanismen der Nukleation der **neb**-Phase weiter aufzuklären (z. B. TEM-/ED-Experimente). Es kann zur Zeit nur spekuliert werden, ob es sich bei den Aggregaten der Nanopartikel (Abb. 59) um frühe Stadien der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** handelt.

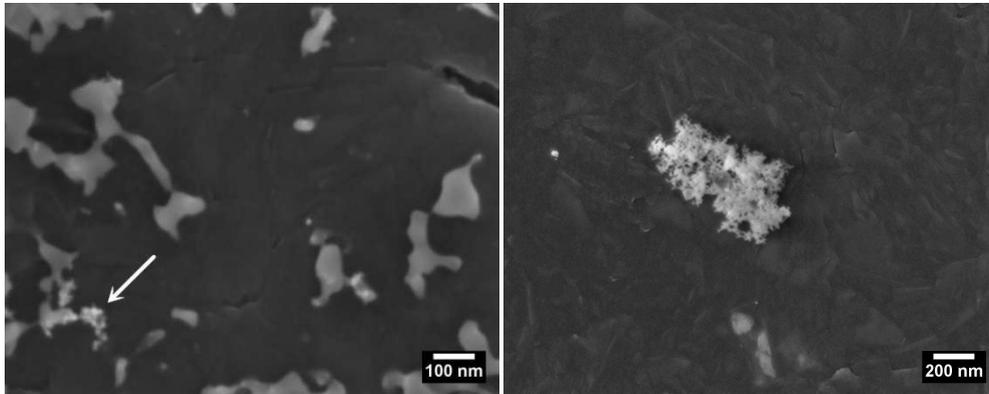


Abb. 59: REM-Aufnahmen, die Aggregate sphärischer Partikel mit einer Größe von ca. 10 nm zeigen (Pfeil). Außerdem finden sich einige Fragmente des Schwamm-artigen Materials (links). Für beide Proben betrug die Zeit vom Mischen bis zur Aufarbeitung 10 min.

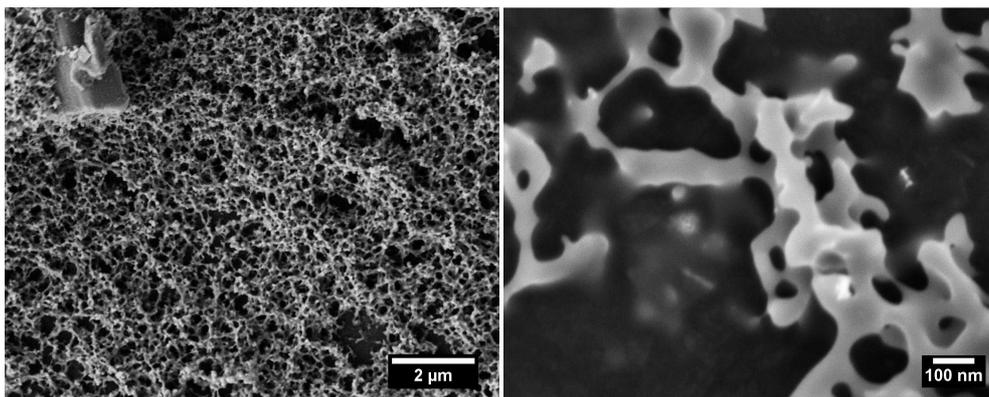


Abb. 60: REM-Aufnahmen, die Schwamm-artiges Material zeigen. Die Zeit vom Mischen bis zur Aufarbeitung für die Probe auch dem links dargestellten Bild betrug 5 min, im Falle des rechten Bildes 20 min.

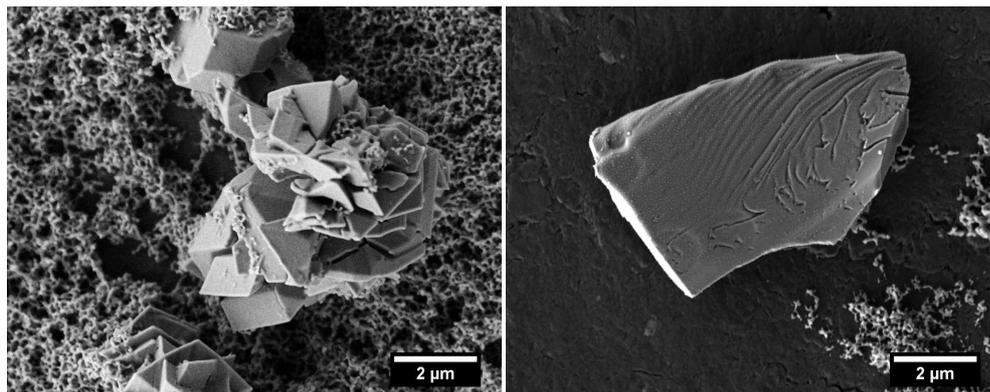


Abb. 61: REM-Aufnahmen, die mehrere μm -große Aggregate kompakter Partikel zeigen. Diese Partikel besitzen definierte Kanten und Facettierungen auf (links), auch werden mechanisch beschädigt scheinende Partikel gefunden, die abgerundete Kanten und gekrümmte Flächen aufweisen (rechts). Für beide Proben betrug die Zeit vom Mischen bis zur Aufarbeitung 20 min.

Aus einem Gel-artigen Gemisch von Zinknitrat-Hexahydrat und Imidazol in Morpholin und Ethanol wurde unter moderaten solvothermalen Bedingungen $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** hergestellt (siehe Kapitel 4.3). Um diese Reaktion genauer zu untersuchen, wurden *In-situ*-EDXRD-Experimente durchgeführt. In Abbildung 62 sind EDXRD-Spektren für ein Experiment bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt, außerdem wurden die Reaktionen unter gleichen Bedingungen bei 85 und $90\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Dabei kann in allen Fällen eine kristalline Zwischenphase beobachtet werden, deren Bragg-Reflexe nach einer Induktionszeit von ca. 15 bis 20 min erscheinen. In Abbildung 63 sind die zugehörigen Kurven für den Reaktionsumsatz als Funktion der Zeit für Experimente bei allen Temperaturen gezeigt. In Abhängigkeit von der Temperatur beginnt sich die Zwischenphase nach ca. 30 bis 60 min wieder aufzulösen, gleichzeitig fängt $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** an, zu kristallisieren. Während bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ und $85\text{ }^\circ\text{C}$ die Kristallisationskurven der **neb**-Phase in einem Umsatzbereich von 0.2 bis 0.9 ungefähr linear verlaufen, zeigt die Kurve bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ein anderes Verhalten. Die Steigung dieser Kurve vergrößert sich für einen Umsatz von ca. 0.4 bis 0.5, was auf einen Mechanismuswechsel hindeuten könnte. Für alle Temperaturen ungefähr gleich ist die Lage des Schnittpunktes der Umsatzkurven (für das Verschwinden der Zwischenphase und die Bildung der **neb**-Phase), er liegt bei ca. 0.5. In der Literatur wird dies häufig mit einer Fest-Fest-Phasenumwandlung in Verbindung gebracht.^[81,82] Ein Lösungsmittel-vermittelter Auflösungs-Kristallisations-Mechanismus ist für solche Fälle aber nicht ausgeschlossen.^[83] In jedem Fall scheinen die molekularen Prozesse, die beim Verschwinden der Zwischenphase und Kristallisieren der **neb**-Phase jeweils ablaufen, stark miteinander korreliert zu sein. Eine Auswertung der Kinetik nach dem Modell von Avrami und Erofeév erfolgte nicht, da im Falle der Zwischenphase die Statistik der Daten zu schlecht ist. Im Falle der **neb**-Phase kann das Modell von Avrami und Erofeév nicht verwendet werden, da eine Voraussetzung dieses Modells die zufällige, unbeeinflusste Keimbildung in homogener Phase ist. Diese Voraussetzung ist wahrscheinlich für die vorliegende Umwandlung der Zwischenphase in die **neb**-Phase nicht erfüllt.

Bei der Zwischenphase handelt es sich um eine bisher unbekannte Verbindung. Es wurde daher versucht, die Zwischenphase durch Abbruch der Reaktion und Aufarbeiten zu isolieren und zu charakterisieren. Diese Versuche waren nicht erfolgreich.

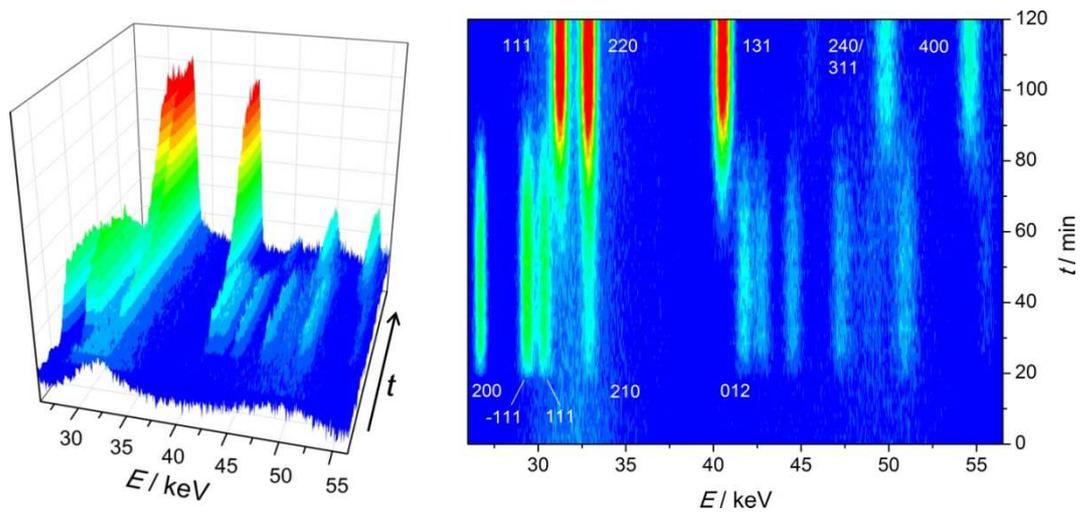


Abb. 62: EDXRD-Spektren, die *in situ* für die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb bei 80 °C aufgenommen wurden (links: 3D-Darstellung, rechts: zugehöriges Kontur-Diagramm). Die hkl -Indices der Bragg-Reflexe von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb sind angegeben.

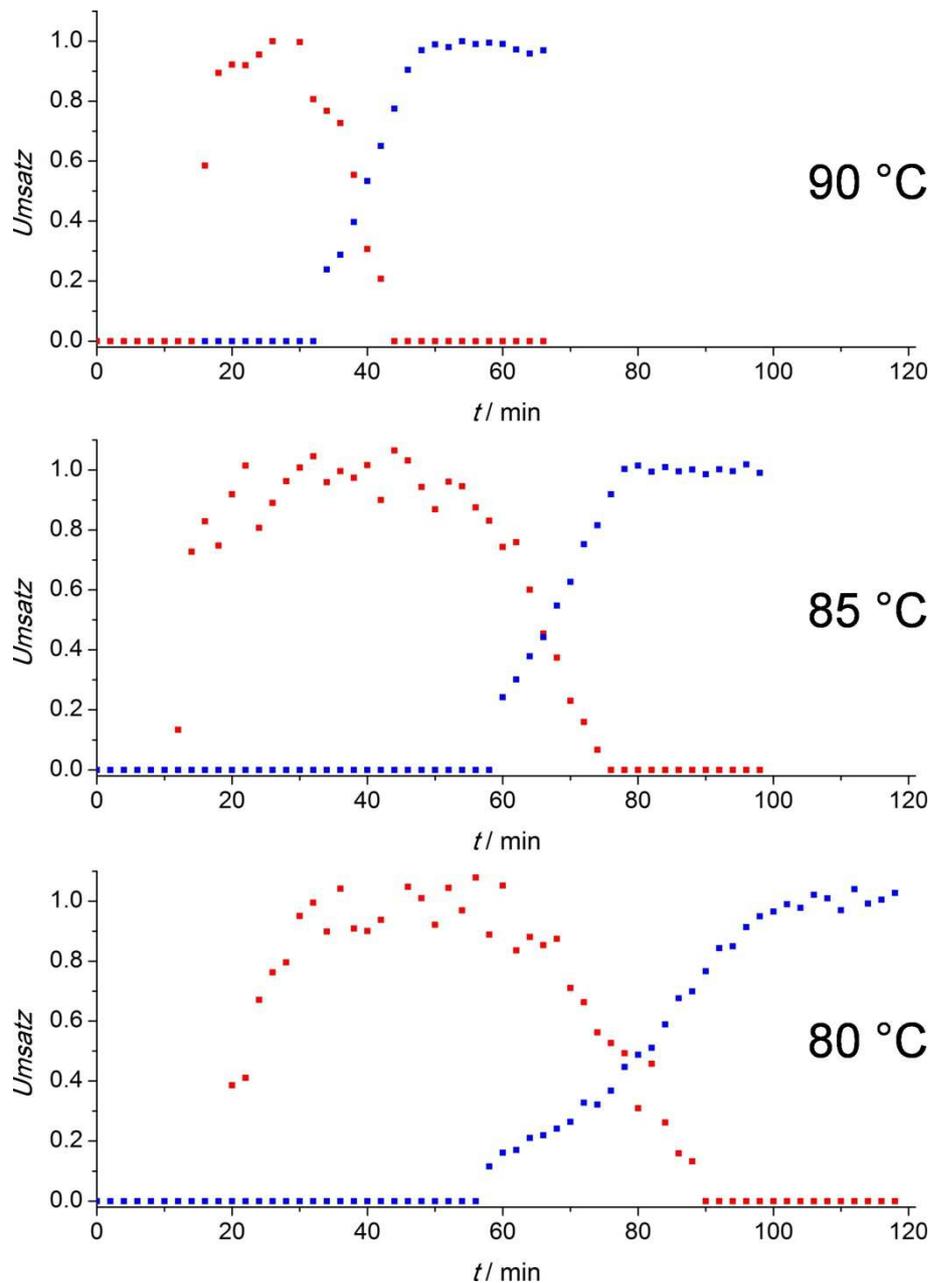


Abb. 63: Der Reaktionsumsatz als Funktion der Zeit für die Bildung und Auflösung der Zwischenphase (rote Symbole) und die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb (blaue Kurve). Das Experiment wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Umsatz wurde ermittelt aus den Intensitäten des Reflexes -111 (Zwischenphase) bzw. 131 (neb-Phase).

Abbildung 64 zeigt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm von einem so erhaltenen Feststoff. Das Pulverdiffraktogramm ist typisch für ein nicht gut kristallines Material und konnte auch nicht erfolgreich indiziert werden. Offensichtlich zersetzt sich die Zwischenphase in Abwesenheit der Mutterlösung. Es wurde aber gefunden, dass sich die Zwischenphase bereits bei Raumtemperatur nach ca. 5 h aus gleichartigen Reaktionsmischungen bildet. Von einer Suspension aus Partikeln der Zwischenphase in der Mutterlösung konnte auf einem Labordiffraktometer ein hochaufgelöstes Röntgen-Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Die Suspension wurde dabei in eine dünnwandige Glaskapillare (Durchmesser: 0.7 mm) eingeschlossen. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 65 gezeigt. Die in den EDXRD-

Spektren beobachteten Reflexe korrelieren gut mit den Reflexen in diesem Pulverdiffraktogramm, womit die Identität beider Phasen nachgewiesen ist (Tab. 7).

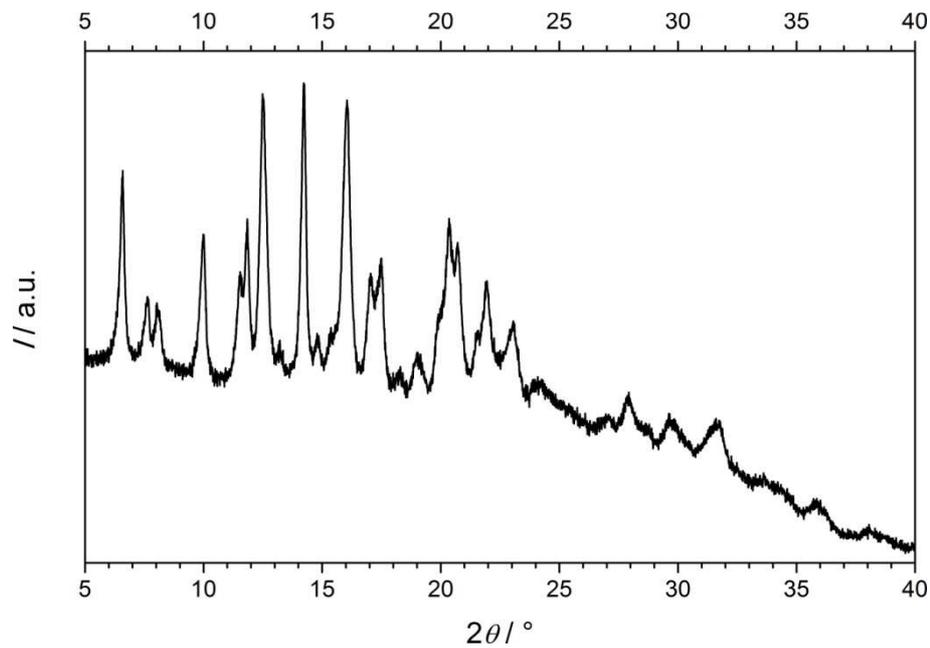


Abb. 64: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb auftretenden Zwischenphase nach der Aufarbeitung.

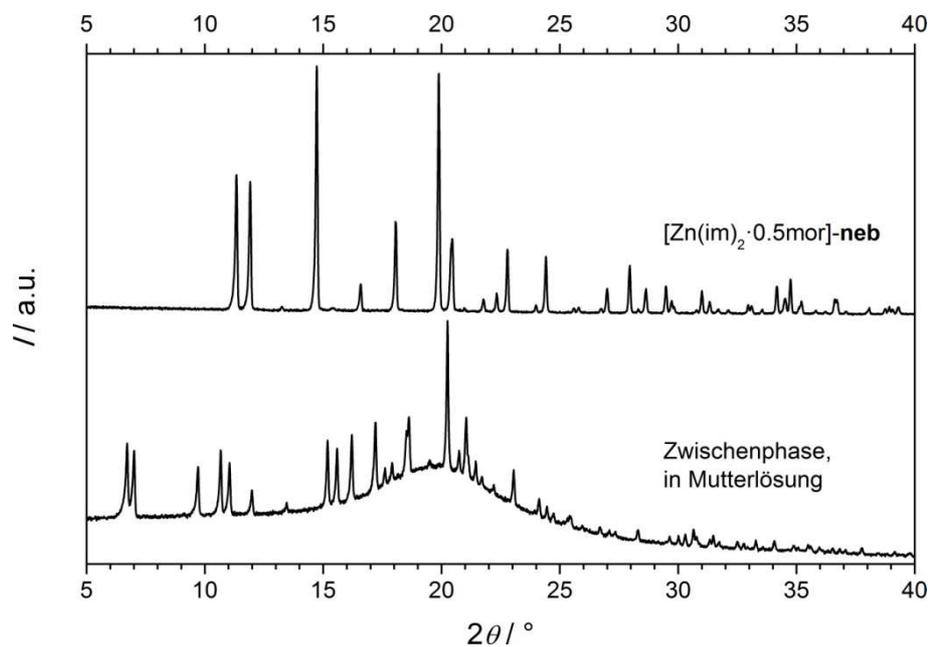


Abb. 65: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb auftretenden Zwischenphase gemessen in der Mutterlösung und Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb.

Tab. 7: Für die Zwischenphase beobachtete Bragg-Reflexe.

<i>hkl</i> -Indices	<i>d</i> / nm		<i>E</i> / keV (EDXRD-Spektren)
	aus Pulverdiffraktogramm	aus EDXRD-Spektren	
001	13.1479	13.19	18.48
011	12.5931	12.66	19.26
200	9.0919	9.13	26.71
-111	8.2744	8.30	29.36
111	7.9934	8.04	30.33
210	7.3715	7.41	32.91

Das hochaufgelöste Pulverdiffraktogramm der Zwischenphase konnte mit einer monoklinen Elementarzelle und guten Gütekriterien erfolgreich indiziert werden. In Tabelle 8 sind die erhaltenen Gitterkonstanten den Gitterkonstanten von [Zn(im)₂·0.5mor]-**neb** gegenübergestellt, die durch Indizierung des ebenfalls in Abbildung 65 dargestellten Pulverdiffraktogramms der **neb**-Phase bestimmt wurden.

Tab. 8: Kristallographische Daten für die Zwischenphase und [Zn(im)₂·0.5mor]-**neb**.

	Zwischenphase	[Zn(im) ₂ ·0.5mor]- neb
Temperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
<i>a</i> / Å	18.219(3)	26.357(20)
<i>b</i> / Å	12.593(6)	18.043(11)
<i>c</i> / Å	13.158(4)	9.321(6)
β / °	93.58(2)	90.00
<i>V</i> / Å ³	3013(2)	4433(5)
Raumgruppe	<i>P2, Pm, P2/m</i> ^a	<i>Fdd2</i>

^a Es sind die aufgrund der systematischen Reflexbedingungen möglichen Raumgruppen genannt.

Die Pulverdiagramme der Zwischenphase und der **neb**-Phase weisen nicht auf eine strukturelle Ähnlichkeit beider Phasen hin. Auf eine solche kann auch nicht aus den kristallographischen Daten geschlossen werden. Dieser Sachverhalt sowie die große, niedersymmetrische Elementarzelle, die auf eine komplexe Struktur hinweist, machen es schwierig, die Kristallstruktur aus Röntgen-Pulverdaten zu lösen. Dabei ist ein weiteres großes Hindernis, dass die genaue Zusammensetzung der Zwischenphase nicht bekannt ist. Um zumindest Hinweise auf die chemischen Komponenten in der Zwischenphase zu erhalten, wurden daher analytische Untersuchungen an dem isolierbaren, in Folge der Aufarbeitung aber zersetzten Feststoffes vorgenommen. Abbildung 66 zeigt eine thermogravimetrische Analyse der aufgearbeiteten Zwischenphase im Vergleich mit der von [Zn(im)₂·0.5mor]-**neb**. Qualitativ ähnelt sich der Verlauf beider Kurven sehr stark, für die Proben wird ein fast gleich großer Gesamtmassenverlust (aufgearbeitete Zwischenphase: 65 %, **neb**-Phase: 67 %) beobachtet. Ein wesentlicher Unterschied im thermischen Zersetzungsverhalten beider Phasen besteht darin, dass im Falle des

aufgearbeiteten Intermediates die Abgabe vermutlicher Gastspezies knapp oberhalb von Raumtemperatur einsetzt, bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb dies aber erst oberhalb von ca. 150 °C beginnt.

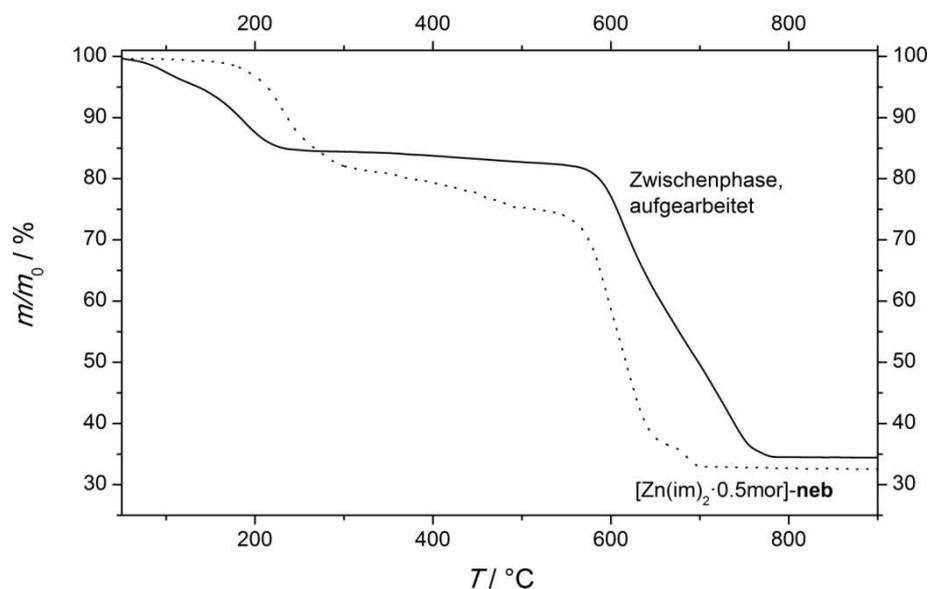


Abb. 66: Relative Masse von der aufgearbeiteten Zwischenphase (durchgezogene Kurve) und von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -neb (gepunktete Kurve) als Funktion der Temperatur.

Da die Abgabe möglicher Gastspezies aus der aufgearbeiteten Zwischenphase bei einer niedrigen Temperatur einsetzt, handelt es sich bei der Gastspezies vermutlich um vergleichsweise niedrig siedende Lösungsmittel und daher eher um Ethanol (Siedepunkt: 78 °C) als um Morpholin (Siedepunkt: 129 °C). Oberhalb von ca. 780 °C liegt nur noch hexagonales Zinkoxid vor, wie durch Röntgen-Pulveraufnahmen an den festen Rückständen aus den TG-Experimenten nachgewiesen werden konnte.

Ferner wurde die aufgearbeitete Zwischenphase in einem Gemisch aus DCl und D_2O aufgelöst und davon ein ^1H -Lösungs-NMR-Spektrum gemessen. Dieses ist in Abbildung 67 gezeigt.

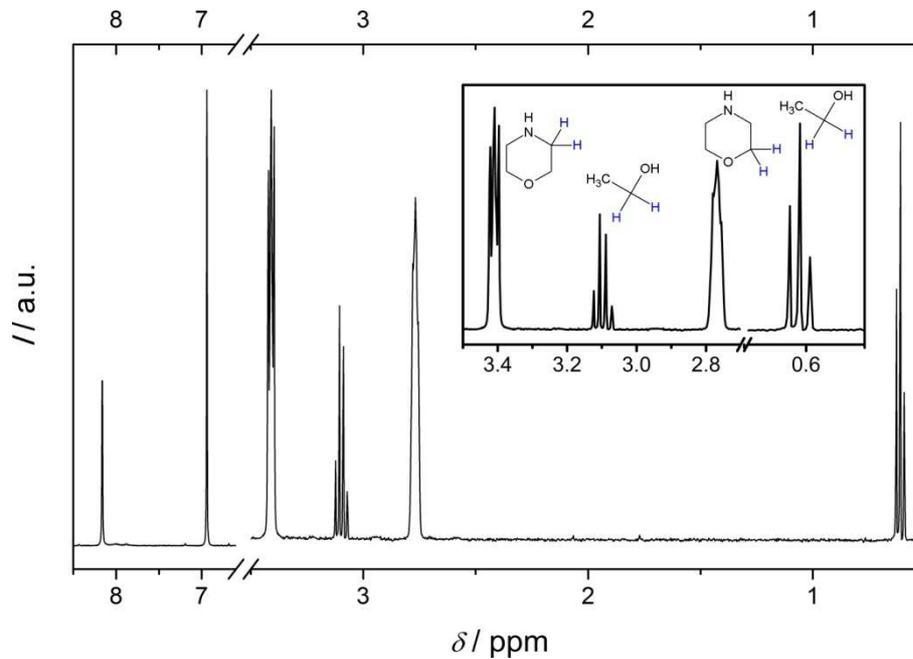


Abb. 67: ^1H -NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Zwischenphase, aufgelöst in $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$. In der Vergrößerung sind die Multipllett-Signale zwischen 0.5 und 3.5 ppm dargestellt; die für die jeweiligen Signale ursächlichen Protonen sind in den eingezeichneten Strukturformeln für die gefundenen Moleküle hervorgehoben.

In Tabelle 9 sind die im NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Zwischenphase gefundene Signale aufgeführt. Aus den relativen integrierten Signalintensitäten kann (nach Normierung auf die Protonenzahl des jeweiligen Signals) auf die molaren Verhältnisse der in der Verbindung nachgewiesenen organischen Moleküle zueinander geschlossen werden. Damit ergibt sich für die aufgearbeitete Zwischenphase eine Zusammensetzung von $(\text{H})\text{im} : \text{mor} : \text{EtOH} = 1 : 0.5 : 0.08$. Das Verhältnis von Imidazol/Imidazolat zu Morpholin ist mit 2 : 1 damit in der aufgearbeiteten Zwischenphase nur halb so groß wie in $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**, in dort beträgt es 4 : 1.

Tab. 9: Für die aufgearbeitete und in DCI/D₂O gelöste Zwischenphase im ¹H-NMR-Spektrum gefundenen Signale.

δ / ppm	Aufspaltungsmuster	Zuordnung des Signals ^[79,84]	Zahl der Protonen für das Signal	auf C4(im)-H/ C5(im)-H bezogene rel. int. Signalintensität ^a
0.61	Triplett	CH ₃ CH ₂ OH	3	0.08
2.78	Triplett	C3(mor)-H ₂ , C5(mor)-H ₂	4	0.50
3.10	Quartett	CH ₃ CH ₂ OH	2	0.08
3.41	Triplett	C2(mor)-H ₂ , C6(mor)-H ₂	4	0.50
6.94	Singulett	C4(im)-H, C5(im)-H	2	1.00
8.16	Singulett	C2(im)-H	1	1.00

^a Es wurde zunächst die integrierte Intensität eines Signals durch die Anzahl der Protonen für das jeweilige Signal geteilt und dann ins Verhältnis zur Signalintensität der C4-, C5-Imidazol-*neb*-Protonen gesetzt.

Die aus den ¹H-NMR-Spektren für die aufgearbeitete Zwischenphase gewonnenen Befunde können mittels FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Abbildung 68 zeigt ein solches IR-Spektrum der Zwischenphase im Vergleich mit dem Spektrum von [Zn(im)₂·0.5mor]-*neb* für den Bereich von 2200 bis 3800 cm⁻¹. Für beide Verbindungen werden die gleichen Banden beobachtet (siehe Kapitel 4.4). Die Bande der N-H-Streckschwingung bei 3340 cm⁻¹ ist bei der Zwischenphase nur sehr schwach ausgeprägt. Die Banden der Streckschwingungen aliphatischer C-H-Gruppen zwischen 2700 und 3000 cm⁻¹ sind für die Zwischenphase weniger gut aufgelöst als für die *neb*-Phase, in Übereinstimmung mit der beobachteten geringen Kristallinität.

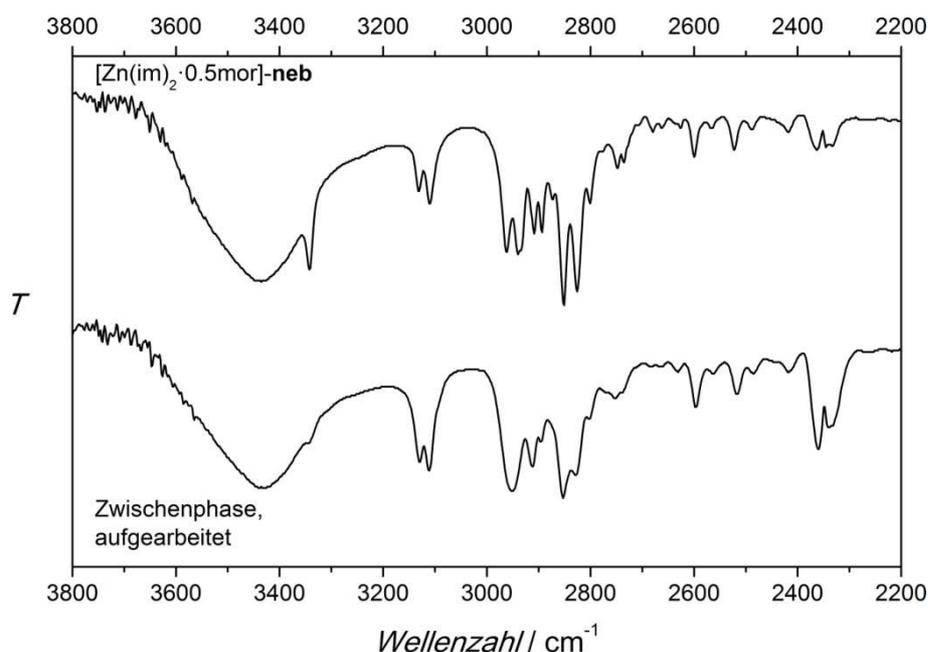


Abb. 68: FT-IR-Spektren der aufgearbeiteten Zwischenphase und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$.

Gemäß diesen Untersuchungen enthält der zersetzte Feststoff und damit vermutlich auch die Zwischenphase Zink, Imidazol bzw. Imidazolat, Morpholin und Ethanol. Wahrscheinlich werden bei der Aufarbeitungsprozedur nur schwach gebundene Moleküle (Gastspezies) wie Ethanol und/oder Morpholin aus der Zwischenphase entfernt.

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen zur Bildung der beiden ZIFs $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ behandelt. Wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, bedarf es dazu unterschiedlicher Temperaturen: $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ wird aus Lösung bei Raumtemperatur erhalten, während zur Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ die Reaktionsmischung solvothermalen Bedingungen unterworfen werden muss. Bei einer entsprechend hoher Konzentration der Edukte bildet sich $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}] \cdot \text{neb}$ aus zunächst klarer Lösung, während bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$ bereits beim Mischen der Komponenten ein hochviskoses Synthesegel entsteht. Solche Gele werden sehr oft bei Synthese von Zeolithen erhalten,^[85,86] sind aber auch für Metall-organische Gerüstverbindungen bekannt.^[87,88] Wie anhand einer REM-Studie deutlich wird, verläuft die Bildung der Pyridinverbindung über eine wahrscheinlich amorphe Vorläuferphase, die auf den REM-Bildern als Schwamm-artiges Material zu erkennen ist. Für die Morpholinverbindung wurde in *In-situ*-EDXRD-Experimenten hingegen eine kristalline Zwischenphase beobachtet. Diese Zwischenphase kann nicht durch Abbruch der Reaktion und anschließendes Aufarbeiten des Feststoffs isoliert werden, da sich die Zwischenphase außerhalb der Mutterlösung zersetzt. Ein ähnliches Verhalten wurde z. B. für die Hydrothermalsynthese eines Galliumoxyfluorophosphates berichtet,^[89] ist aber, soweit bekannt, hier zum ersten Mal für ZIFs beobachtet worden. Wegen ihres invasiven Charakters sind *Ex-situ*-Untersuchungen an der Zwischenphase von begrenztem Nutzen. Aus der Charakterisierung der zersetzten Zwischenphase ergeben sich aber Hinweise darauf, dass diese ähnlich zusammengesetzt sein muss wie $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}] \cdot \text{neb}$.

4.6 Explorative Synthesen im [Zn(im)₂]-System

Dieses Kapitel befasst sich mit einer begrenzten Zahl von Versuchen, neuartige [Zn(im)₂]-Phasen zu präparieren. Leoni und Mitarbeiter veröffentlichten 2008 eine Übersicht von 27 topologisch unterschiedlichen Strukturen im [Zn(im)₂]-System, wovon die meisten nur vorhergesagt waren.^[4] Dies ist ausführlich in Kapitel 2.3 diskutiert worden. Die nachfolgend beschriebenen Synthesen erfolgten explorativ, da bisher eine rationale Synthese nicht möglich ist. Drei Ansätze wurden verfolgt: Die Synthese in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln, die Ionothermal synthese und die Synthese in der Schmelze. Außerdem interessierte, ionothermal einen leichten Zugang zu phasenreinem [Zn(im)₂]-**coi** zu finden, dessen Darstellung aus Lösung sich als schwierig herausstellte (siehe Kapitel 4.2).

Neben den Zinkimidazol-Synthesen in Methanol ([Zn(im)₂]-**zni**) bzw. Ethanol und Pyridin (py; [Zn(im)₂·0.5py]-**neb** und [Zn(im)₂]-**coi**) sowie in Ethanol und Morpholin (mor; [Zn(im)₂·0.5mor]-**neb**) wurden weitere organische Lösungsmittel, die auch als Strukturdirektoren wirken können, als Reaktionsmedium untersucht: Cyclohexanon, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA), *N,N*-Dimethylformamid (DMF), 1,4-Dioxan, und Tetrahydrofuran (THF).

Beabsichtigt wurde zum einen, das Pyridin bzw. Morpholin in der [Zn(im)₂·0.5S]-**neb**-Synthese zu ersetzen. Pyridin besitzt einen intensiven, unangenehmen Geruch, was die Handhabung vor allem an den Experimentierplätzen an Großforschungseinrichtungen erschwert. Die Synthese in Morpholin/Ethanol ist nur eingeschränkt für weitergehende Untersuchungen geeignet, da sie Solvothermalbedingungen erfordert und ausgeht von einer stark heterogenen, Gel-artigen Suspension. *In-situ*-Methoden wie statische Lichtstreuung sind nur bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur möglich und setzen außerdem klare, niedrig-viskose Reaktionslösungen voraus. In der Literatur ist eine Synthese von [Co(im)₂·0.5ch]-**neb** in einem Gemisch aus Cyclohexanol (ch) und Ethanol berichtet worden;^[30] bei Raumtemperatur kann jedoch das feste Cyclohexanol nicht vollständig im vorgesehenen Volumen an Ethanol gelöst werden, weswegen diese Syntheseroute keine Alternative darstellt.

Zum anderen erfolgten die Synthesen auch im Hinblick darauf, neuartige Phasen im System Zink-Imidazol zu präparieren zu können.

Anstatt von Pyridin wurde Cyclohexanon bzw. 1,4-Dioxan als Lösungsmittel eine Komponente in einem Gemisch mit Ethanol zur Synthese von [Zn(im)₂·0.5S]-**neb** (S = Solvens) eingesetzt. Die Synthesen erfolgten gemäß der folgenden Vorschrift: 1.50 g (6.8 mmol, 1 eq) Zinkacetat-Dihydrat wurden in 17.72 mL (170 mmol, 25 eq) Cyclohexanon bzw. 14.58 mL 1,4-Dioxan (170 mmol, 25 eq) gelöst und mit einer Lösung aus 1.86 g (27 mmol, 4 eq) Imidazol in 20 mL (340 mmol, 50 eq) Ethanol gemischt. Nach drei Tagen wurden aus der ungerührten Reaktionslösung farblose, stark verwachsene Kristalle erhalten.

In Abbildung 69 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten Substanzen dargestellt, zum Vergleich ist außerdem ein berechnetes Diffraktogramm für die Pyridin-haltige **neb**-Phase gezeigt. Die Synthese von phasenreinem [Zn(im)₂·0.5S]-**neb** scheint mit keinem der alternativen Lösungsmittel gelungen zu sein.

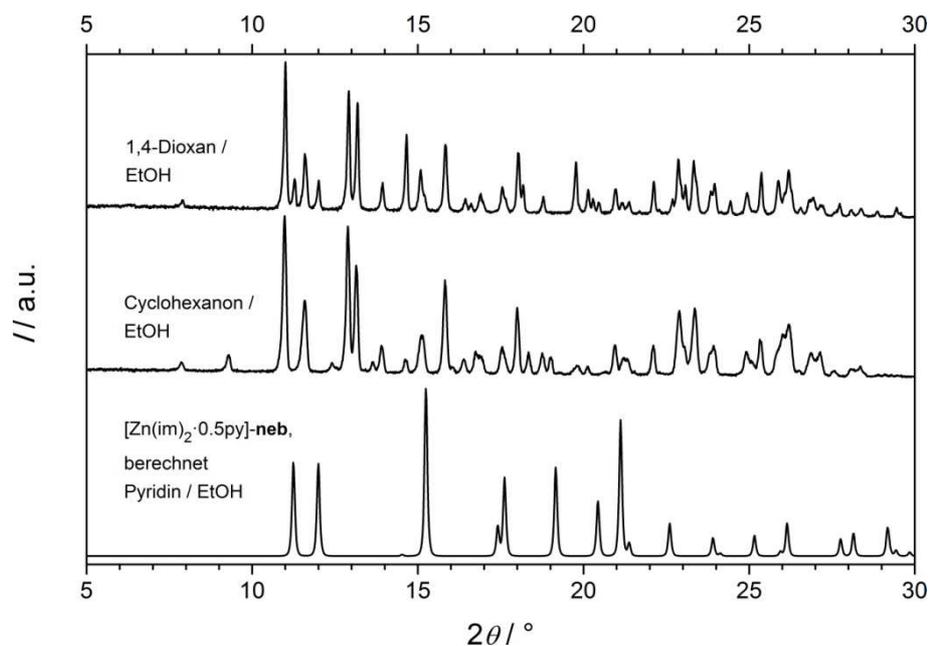


Abb. 69: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Produkte aus Zinkimidazol-Synthesen in Lösungsmittelgemischen, die Komponenten sind angegeben. Im Vergleich dazu ist ein berechnetes Diffraktogramm der **neb**-Phase gezeigt, die aus einem Pyridin/Ethanol-Gemisch synthetisiert wurde.^[30]

Genauer betrachtet scheinen beide Reaktionsprodukte Phasengemische zu sein, wobei die mengenmäßig überwiegende Phase in beiden Produkten enthalten ist, und jeweils eine zweite, unterschiedliche Nebenphase hinzukommt. In Abbildung 70 sind die Diffraktogramme beider Produkte noch mal für einen kleineren Winkelbereich gegenübergestellt.

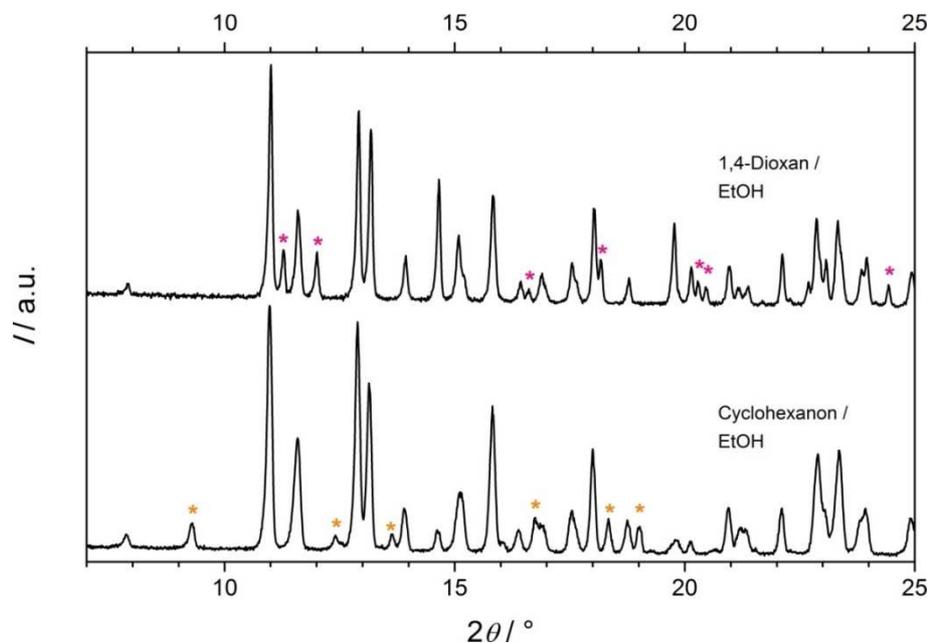


Abb. 70: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Produkte aus Zinkimidazol-Synthesen in Lösungsmittelgemischen, es ist ein vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 69 gezeigt. In beiden Fällen handelt es sich vermutlich um Phasengemische aus mindestens zwei Substanzen, wobei eine Substanz in beiden Produkten auftritt; die beim jeweils anderen Produkt nicht auftretenden Reflexe sind durch farbige Sternchen markiert.

Vermutlich gelingt es weder mit Cyclohexanon noch mit 1,4-Dioxan, den [6⁶]-Käfig des **neb**-Netztes zu stabilisieren, weswegen kein [Zn(im)₂·0.5S]-**neb** gebildet wird. Die Reflexe konnten keinem bekannten [Zn(im)₂]-ZIF zugeordnet werden.

Mit der Absicht, neuartige Polymorphe zu präparieren, wurden verschiedene Lösungsmittelgemische als Reaktionsmedium eingesetzt. Dazu wurde eine Lösung von Imidazol in Ethanol zu einer Lösung von Zinknitrat-Hexahydrat in einem organischen Lösungsmittel gegeben; verwendet wurden hierfür entweder Amide (*N,N*-Dimethylacetamid, DMA, oder *N,N*-Dimethylformamid, DMF) oder heterozyklische Moleküle (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DBU, oder Tetrahydrofuran, THF). Die gewählten Mengen, die molaren Verhältnisse sowie weitere Details zu den Synthesen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Reaktionszeit betrug eine Woche; die Reaktionsmischung wurde währenddessen nicht gerührt.

Tab. 10: Übersicht der Zinkimidazol-Synthesen, bei denen als Reaktionsmedium ein Gemisch aus Ethanol und einem weiteren Lösungsmittel verwendet wurde.

Neben Ethanol verwendetes Lösungsmittel ¹	Masse an Zinknitrat-Hexahydrat in Volumen Lösungsmittel	Masse an Imidazol (Him) in Volumen Lösungsmittel ²	Molare Verhältnisse: Zn : Him : S : EtOH (S = Lösungsmittel)	Reaktionstemperatur	Produkt
DMA	509 mg (1.7 mmol) in 15.9 mL (170 mmol) DMA	233 mg (3.4 mmol) in 10 mL (170 mmol) EtOH	1 : 2 : 100 : 100	RT 130 °C	nein ja
DMF	509 mg (1.7 mmol) in 13.3 mL (170 mmol) DMF	233 mg (3.4 mmol) in 10 mL (170 mmol) EtOH	1 : 2 : 100 : 100	RT 130 °C	nein ja
DBU	1.53 g (5 mmol) in 15 mL (26 mmol) EtOH	700 mg (10 mmol) in 7.7 mL (50 mmol) DBU / 15 mL (26 mmol) EtOH	1 : 2 : 10 : 100	RT 60 °C 100 °C 130 °C	nein nein nein nein
THF	1.02 g (3.4 mmol) in 13.9 mL (170 mmol) THF	934 mg (14 mmol) in 10 mL (170 mmol) EtOH	1 : 4 : 50 : 50	RT	ja

¹ DMA: *N,N*-Dimethylacetamid, DMF: *N,N*-Dimethylformamid, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, THF: Tetrahydrofuran

² EtOH: Ethanol

Im Falle der Synthesen mit DBU wurde kein Produkt erhalten, weder bei Raumtemperatur noch unter Solvothermalbedingungen. Mit den Amidinen DMA und DMF gelang es, zumindest bei 130 °C kristallines Material zu erhalten. In beiden Fällen handelt es sich um Phasengemische aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$.

Die Synthese in THF ergab ein kristallines Produkt, wobei es sich jedoch nicht um ein Zink-Imidazol-Gerüst handelt, sondern um eine bekannte Struktur mit Ketten-artigem Aufbau (Abb. 71): Catena- μ -imidazolato-bis(Imidazol)zinknitrat, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{NO}_3)$.^[90]

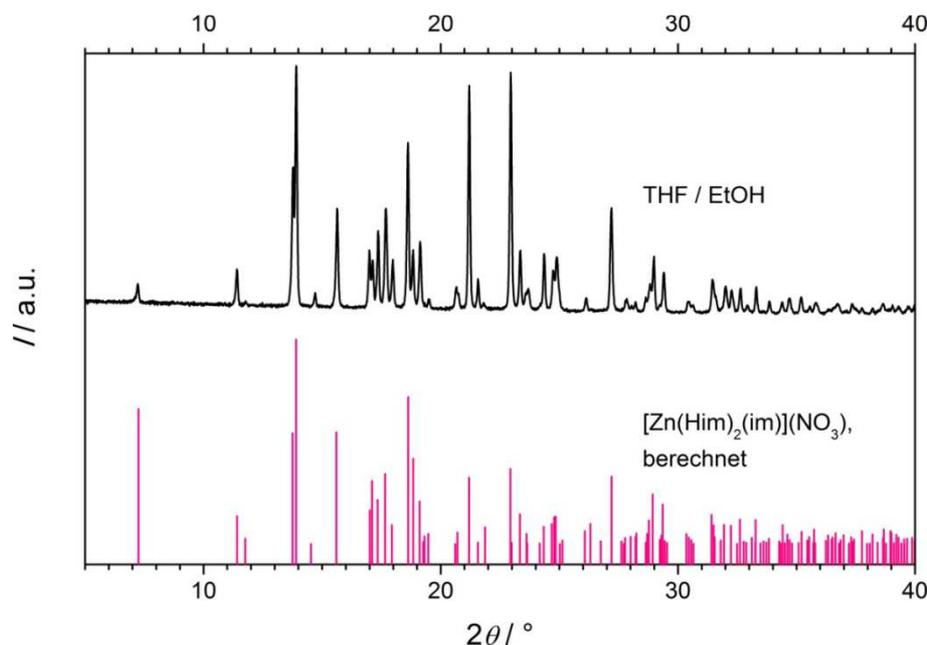


Abb. 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts aus einer Synthese in Tetrahydrofuran (THF) / Ethanol (EtOH), im Vergleich mit den berechneten Reflexlagen für Catena- μ -imidazolato-bis(Imidazol)zinknitrat, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{NO}_3)$.^[90]

Mithilfe der Ionothermalsynthese wurde versucht, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ phasenrein herzustellen (siehe Kapitel 4.2). Zudem interessierte, ob mit dieser Strategie weitere, bestenfalls vorhergesagte, bisher nicht synthetisierte Phasen des Zink-Imidazol-Systems präpariert werden können.

In Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Morris und Mitarbeitern wurden Ionothermalsynthesen in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Emim(Tf_2N), durchgeführt.^[36] Typischerweise wurden 140 mg (0.63 mmol, 1 eq) Zinkacetat-Dihydrat und 1042 mg (15 mmol, 24 eq) Imidazol in 3 g (7.7 mmol, 12 eq) Emim(Tf_2N) gelöst und bei der gewählten Temperatur für 48 h im Umluftofen unter statischen Bedingungen reagieren gelassen. Abbildung 72 zeigt eine Übersicht der Röntgen-Pulverdiffraktogramme für die hergestellten Produkte. Darin ist zu erkennen, dass bei den Synthesetemperaturen von 130 °C bis 150 °C Gemische aus $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$ und $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ gebildet werden, wobei die Reflexe der **zni**-Phase intensiver sind als die der **coi**-Phase, mit Ausnahme des Produktes bei 150 °C. Bei der höchsten Temperatur, 170 °C, wird schließlich reines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ erhalten. Das Ergebnis steht nicht in Einklang mit von Morris publizierten Befunden. Er erhielt bei 150 °C reines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-coi}$, bei 130 °C hingegen ein neuartiges Zinkimidazol, $[\text{Zn}_4(\text{im})_8(\text{Him})]$, bei dem das Gerüst nicht vollständig kondensiert ist.

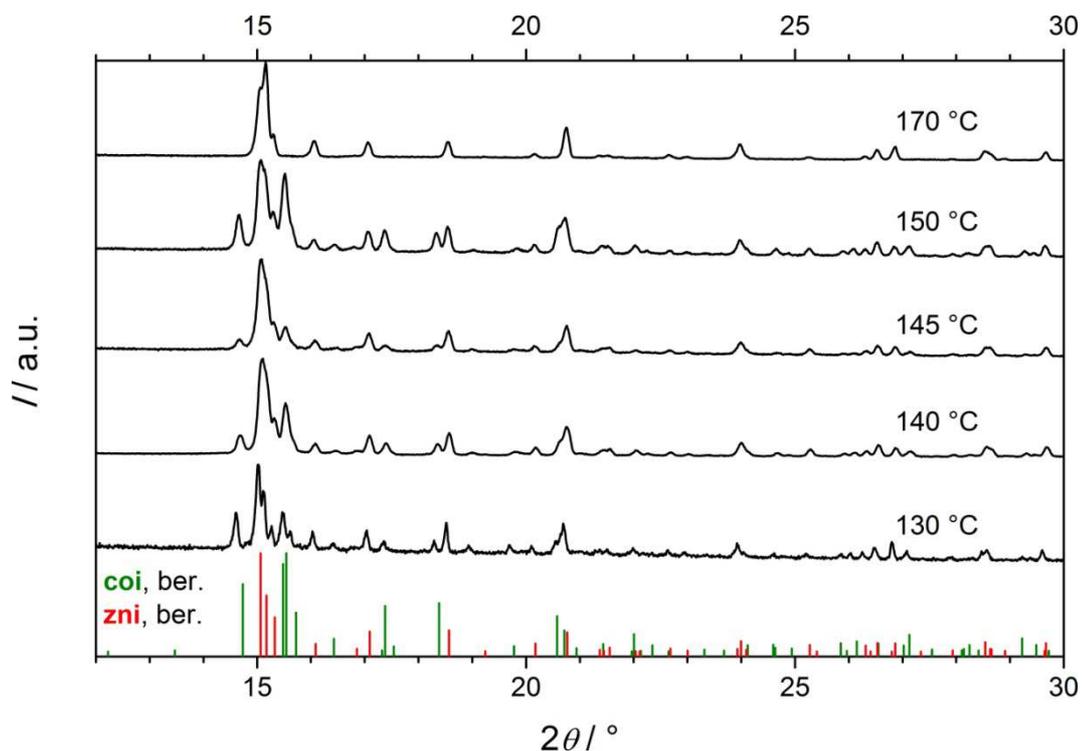


Abb. 72: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Produkte aus Ionothermalsynthesen in (Emim)Tf₂N. Die Synthesetemperaturen sind angegeben.

[Zn(im)₂]-**coi** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe *I*₄₁. Als Reaktionsmedium wurde deswegen auch die chirale, enantiomerenreine ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-L-(+)-Lactat, Emim(L-Lac), verwendet, in der Hoffnung die chirale Information des Anions auf das sich bildende Zinkimidazolat übertragen zu können und so eine enantiomerenreine Form der **coi**-Phase im Volumen oder neue chirale Phasen zu erhalten. Dazu wurden 86 mg (0.29 mmol, 1 eq) Zinknitrat-Hexahydrat und 196 mg (2.87 mmol, 10 eq) Imidazol in 2 mL (11.50 mmol, 40 eq) Emim(L-Lac) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde zunächst auf 50 °C erwärmt, nach 4 h wurde die Temperatur schrittweise auf 100 °C angehoben. Der nach einigen Stunden gebildete, weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. In Abbildung 74 (Mitte) ist ein Pulverdiffraktogramm des Produktes gezeigt – es handelt sich bei der Substanz um phasenreines [Zn(im)₂]-**zni**. Da [Zn(im)₂]-**zni** in der achiralen Raumgruppe *I*₄_{cd} kristallisiert, hat es offensichtlich nicht funktioniert, die chirale Information aus der ionischen Flüssigkeit an die Kristallkeime weiterzugeben.

Eine weitere Synthese erfolgte bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Emim(L-Lac) und Emim(Tf₂N), wobei das Lactat wieder dazu dienen sollte, die chirale Information zu übertragen, während das *Bis*(trifluoromethylsulfonyl)imid als weiteres Reaktionsmedium zugesetzt wurde. Als Zinkquelle diente Zinkchlorid, da dieses Salz wasserfrei ist; um das Imidazol zu deprotonieren, wurde Kaliumhydroxid zugegeben. Die Base sollte zudem verhindern, dass das Lactat-Anion als Milchsäure in der Reaktionsmischung vorliegt. Folgende Mengenverhältnisse wurden eingesetzt: 15 mg (0.11 mmol, 1 eq) Zinkchlorid, 30 mg (0.44 mmol, 4 eq) Imidazol und 93 mg (1.67 mmol, 15 eq) Kaliumhydroxid in einem Gemisch aus 250 mg (1.25 mmol, 11 eq) Emim(L-Lac) und 2.3 g (5.9 mmol, 54 eq) Emim(Tf₂N). Der nach einigen Tagen gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. In Abbildung 73 (oben) ist ein Pulverdiffraktogramm des Produktes gezeigt: Es sind relativ breite Reflexe zu erkennen, was auf eine schlechte Kristallinität hindeutet. Anders als bei den übrigen Zinkimidazolaten sind

vergleichsweise wenige Signale vorhanden, die intensiven Reflexe liegen zudem bei relativ großen Beugungswinkeln jenseits von $25^\circ 2\theta$. Die wenigen, bei kleineren Beugungswinkeln auftretenden Reflexe sind von sehr geringer Intensität – es handelt sich daher möglicherweise um ein Phasengemisch, dessen Komponenten letztlich nicht identifiziert werden konnten.

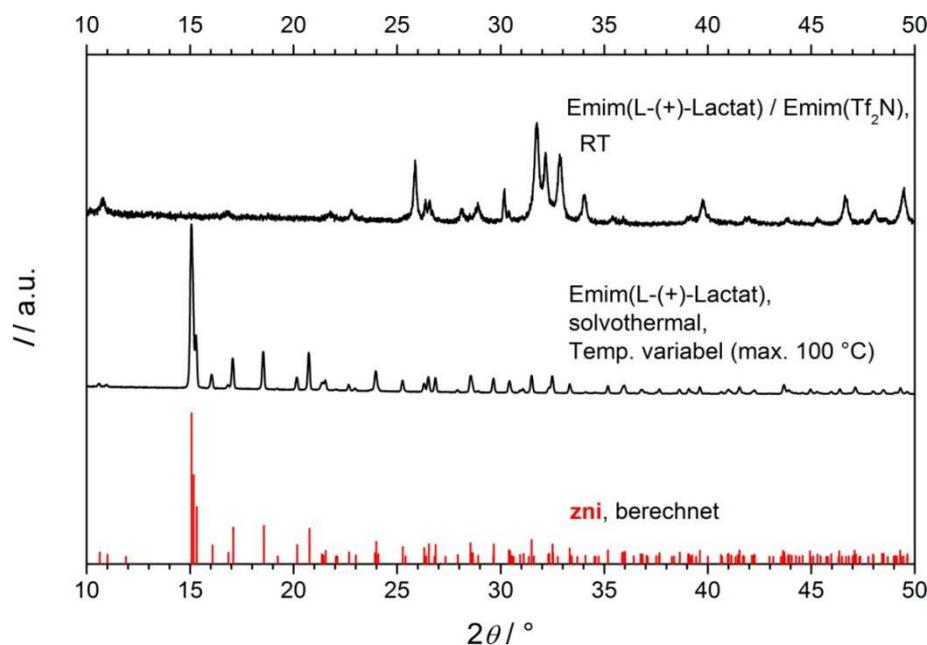


Abb. 73: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Produkte aus Ionothermalsynthesen, bei denen als Reaktionsmedium eine chirale ionische Flüssigkeit verwendet wurde, bzw. ein Gemisch aus einer chiralen und einer achiralen ionischen Flüssigkeit. Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen für $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ gezeigt.

Synthesen in der Schmelze wurden durchgeführt mit Gemischen aus Zinkacetat-Dihydrat bzw. Zinknitrat-Hexahydrat und Imidazol in einem molaren Verhältnis von 1 : 4. Die Reaktionsgefäße wurden dabei unverschlossen für 5 d in einem Umluftofen bei 100°C aufbewahrt. Mit Zinkacetat wurde ein feines, weißes Pulver erhalten, während Zinknitrat einen kompakten Festkörper ergab. In Abbildung 74 sind Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte gezeigt. In beiden Fällen wurden kristalline Materialien erhalten, deren Identität jedoch nicht bestimmt werden konnte.

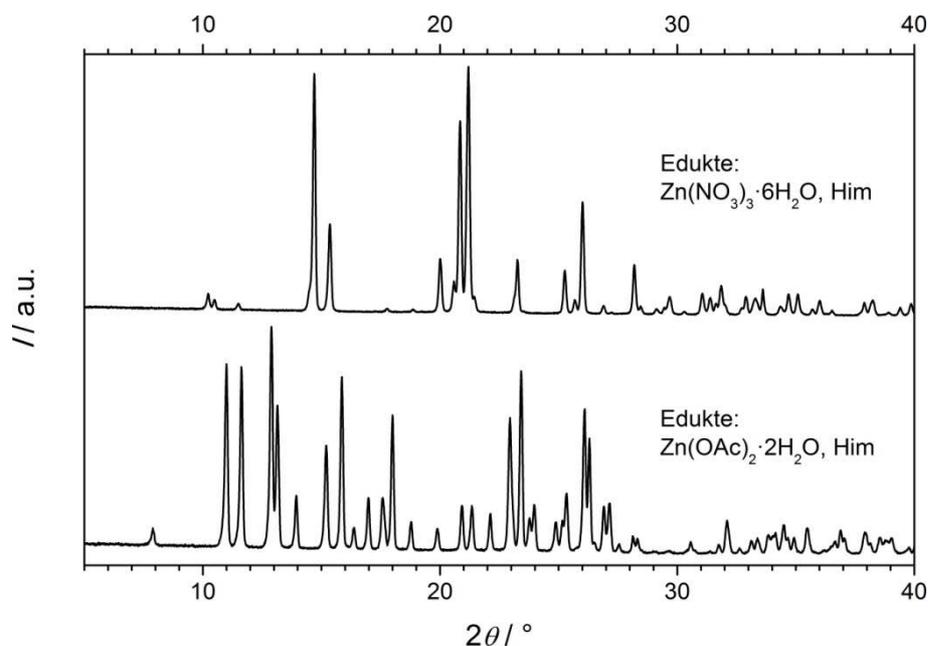


Abb. 74: Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Produkte aus Schmelz-Synthesen in offenen Gefäßen. Es wurden Gemische aus Imidazol (Him) und Zinknitrat-Hexahydrat bzw. Zinkacetat-Dihydrat eingesetzt.

Eine zweite Synthese-Reihe wurde durchgeführt, bei der verschiedene Mischungen aus einem Zinksalz und Imidazol in geschlossenen Reaktionsgefäßen erhitzt wurden. Die dafür angewandten Zinkquellen, Mischungsverhältnisse und Synthesetemperaturen sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Reaktionsmischungen blieben eine Woche bei der gewählten Temperatur im Umluftofen; bei den Zinknitrat-haltigen Schmelzen war anschließend kein Feststoff entstanden, erst nach dem die Gefäße für mehrere Monate bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren, hatte sich ein Feststoff gebildet.

Tab. 11: Synthesen in der Schmelze, durchgeführt in geschlossenen Gefäßen: Zinkquelle, Zink-Imidazol-Verhältnis und Synthesetemperatur.

Zinkquelle	Zink : Imidazol	$T = 80\text{ °C}$	$T = 150\text{ °C}$
Zinknitrat-Hexahydrat	1 : 4	krist. Produkt (A) ^a	krist. Produkt (B) ^{a,b}
	1 : 6	kein Produkt	kein Produkt ²
Zinkacetat-Dihydrat	1 : 4	lösl. Produkt	kein Produkt ^b
	1 : 6	krist. Produkt (C)	krist. Produkt (D) ^b

^a Aufbewahrung für ca. sechs Monate bei Raumtemperatur nach der Lagerung im Umluftofen.

^b Aufbewahrung für weitere 7 d bei 80 °C nach der Lagerung bei 150 °C.

Bei Verbindung **A** handelt es sich um Catena- μ -imidazolato-*bis*(Imidazol)zinknitrat, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{NO}_3)$ (siehe auch Abschnitt 4.6.1). Verbindung **C** wurde als feines Pulver erhalten und konnte nicht als bekannte $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phase identifiziert werden.

Von den Verbindungen **B** und **D** konnten Einkristalle erhalten werden, und es wurden Röntgen-Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. In Tabelle 12 sind die kristallographischen Daten und einige Angaben zu den Strukturrechnungen aufgeführt. Bei Verbindung **B** handelt es sich um ein neues Zinkimidazolat mit der Strukturformel $[\text{Zn}_3(\text{im})_5(\text{Him})_2](\text{Cl})\cdot\text{H}_2\text{O}$, das eine dreidimensionale Gerüststruktur aufweist (Abb. 75 a). In der Struktur treten drei kristallographisch unterschiedliche Zinkionen auf, jedes Zinkion ist tetraedrisch koordiniert. Zwei der Zinkionen (Zn1 und Zn2) sind von drei Imidazolat- und einem neutralen Imidazol-Liganden umgeben, ein Zinkion (Zn3) von vier Imidazolat-Liganden (Abb. 75 c). Über jeden Imidazolat-Liganden erfolgt die Verknüpfung zu einem weiteren Zinkion, der Imidazol-Ligand ist ein terminaler Ligand. Es handelt sich um ein 3- und 4-bindiges Netzwerk bzw. um eine unterbrochene Gerüststruktur bezogen auf die typischen 4-bindigen Netzwerke der ZIFs. Entlang der kristallographischen *c*-Achse verlaufen Kanäle, die von Sechseringen definiert werden. In diesen Kanälen treten weitere Atome auf, bei denen es sich um Gastspezies handelt. Der beobachteten Elektronendichte konnten u.a. Sauerstoffatome zugeordnet werden, die wahrscheinlich als Wassermoleküle vorliegen. Ferner geht aus den Röntgendaten für eine weitere Atomposition in den Kanälen eine Elektronendichte hervor, die sich in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Elektronendichte für ein Chloratom befindet. Bei diesen Gastspezies handelt es sich daher vermutlich um Chloridionen, mit denen die einfach positive Ladung des Gerüsts ausgeglichen wird. Der Synthesemischung war jedoch wissentlich keine Chlorid-haltige Komponente zugegeben worden. Daher lag das Chlorid möglicherweise als Verunreinigung in den Edukten vor und wurde so der Synthesemischung zugeführt. Mit dieser Vermutung deckt sich die Beobachtung, dass aus einem Volumen von ca. 3 cm^3 Schmelze nur sehr wenige, vergleichsweise kleine Einkristalle erhalten wurden. Es treten schwache Wasserstoffbrücken zwischen dem Chloridion und Imidazol- bzw. Imidazolat-Wasserstoffatomen auf, ferner existiert eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Chloridion und einem Wasserstoffatom des Wassermoleküls (Abb. 75 b). Es wurden typische geometrische Parameter für derartige intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet: $d(\text{N}\cdots\text{Cl}) = 3.198\text{ \AA}$ und $\angle(\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 177^\circ$ für $\text{N}(\text{Him})-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3.610\text{ \AA}$ und $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 158^\circ$ für $\text{C}(\text{im})-\text{H}\cdots\text{Cl}$, sowie $d(\text{O}\cdots\text{Cl}) = 3.219\text{ \AA}$ für $\text{O}(\text{H}_2\text{O})-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und einem weiteren Imidazol-Wasserstoffatom besteht ebenfalls eine Wasserstoffbrücke: $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.824\text{ \AA}$ und $\angle(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) = 168^\circ$ für $\text{N}(\text{Him})-\text{H}\cdots\text{O}$.

Ein anderes Zinkimidazolat, $[\text{Zn}_4(\text{im})_8(\text{Him})]$, mit einer unterbrochenen Gerüststruktur, in der zwischen terminalen Imidazol-Liganden Wasserstoffbrücken $\text{Zn}-\text{imH}\cdots\text{im}-\text{Zn}$ auftreten, wurde kürzlich von Morris und Mitarbeitern beschrieben (siehe Kapitel 2.2.1).^[36]

Tab. 12: Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung der Verbindungen **B** und **D**.

Formel	$C_{21}H_{23}N_{14}OClZn_3$ [Zn ₃ (im) ₅ (Him) ₂](Cl)·H ₂ O B	$C_{11}H_{14}N_6O_2Zn$ [Zn(im)(Him) ₂](CH ₃ COO) D
Molare Masse / g·mol ⁻¹	721.21	327.65
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> / Å	14.4764(1)	10.9447(1)
<i>b</i> / Å	19.9951(1)	9.2601(1)
<i>c</i> / Å	9.6864(1)	14.2582(1)
<i>V</i> / Å ³	2803.80(4)	1429.31(2)
<i>β</i> / °	–	98.465
<i>T</i> / K	173	173
<i>ρ</i> / g·cm ³	1.709	1.523
<i>μ</i> (CuK _α) / mm ⁻¹	4.24	2.50
Flack-Parameter	0.07(5)	–
Unabhängige Reflexe	2453	2408
<i>R</i> _{int}	0.0592	0.0542
Verfeinerte Parameter	361	186
<i>R</i> 1 [σ(<i>F</i> ₀ ²) > 4· <i>F</i> ₀ ²]	0.0553	0.0472
w <i>R</i> 2 [alle Daten]	0.1694	0.1336
<i>S</i>	1.198	1.047
Finale <i>Δρ</i> _e [Elektronen/Å ³]	+0.62 / -1.45	+0.87 / -0.76

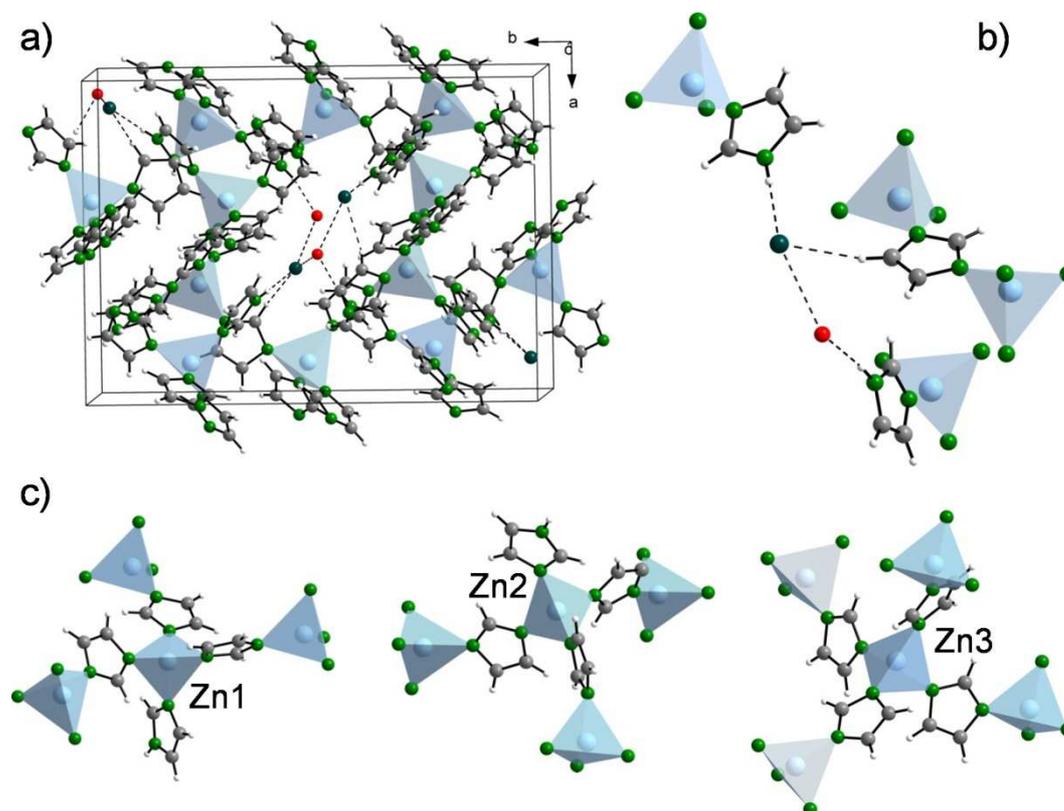


Abb. 75: a) Gerüststruktur von **B**, mit Blick ungefähr entlang der kristallographischen *c*-Achse, b) Ausschnitt der Kristallstruktur mit Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen dem Gerüst und den als Gastspezies auftretenden Chloridanionen bzw. Wassermolekülen bestehen, sowie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Chloridion und dem Wassermolekül; vom Wassermolekül ist nur das Sauerstoffatom dargestellt, c) Koordinationsumgebungen der drei kristallographisch unterschiedlichen Zinkionen (hellblau: Zink, grün: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, dunkelgrün: Chlor, weiß: Wasserstoff).

Die Verbindung **D** enthält Zickzack-Ketten aus Imidazol-verbundenen Zinkionen, wobei an jedes Zinkatom entsprechend zwei weitere, terminale Imidazol-Liganden koordinieren. Die Ketten verlaufen parallel entlang der kristallographischen *c*-Achse und bilden so Schichten in der *b,c*-Ebene (Abb. 76, links). Sie wechseln sich ab mit Schichten aus Acetat-Anionen, wobei sich Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen des Acetats und den Protonen am Stickstoffatom der Imidazol-Liganden ausbilden (Abb. 76, rechts). Die Verbindung **D** kann mit der Summenformel $[\text{Zn}(\text{im})(\text{Him})_2](\text{CH}_3\text{COO})$ beschrieben werden. Sie ist isotruktuell zur bereits bekannten Verbindung $[\text{Zn}(\text{im})(\text{Him})_2](\text{NO}_3)$.^[90]

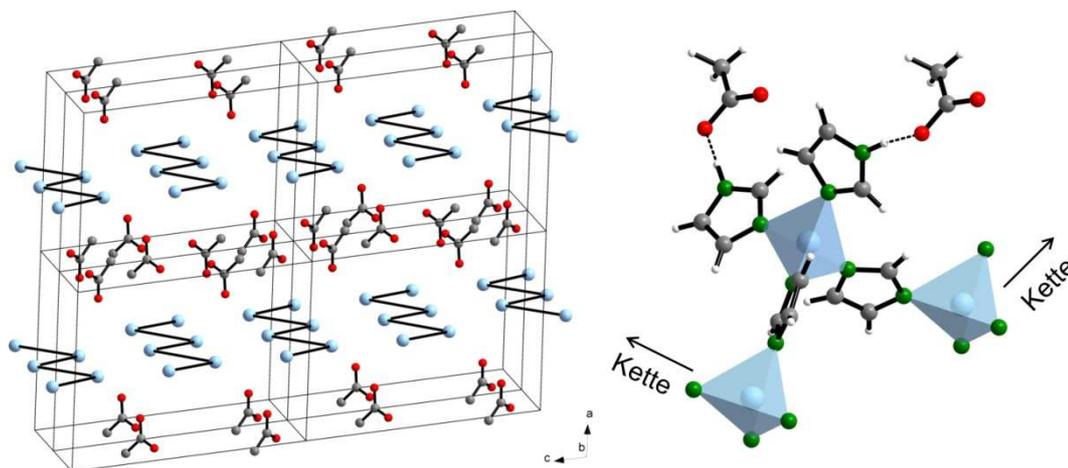


Abb. 76: Links: Kristallstruktur von **D** mit zwischen den Schichten befindlichen Acetat-Anionen. Rechts: Tetraedrische Koordinationsumgebung eines Zinkions mit über N–H···O-Wasserstoffbrücken an die beiden terminalen Imidazol-Liganden gebundenen Acetat-Anionen (hellblau: Zink, grün: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff; im linken Teil sind die Imidazol-Brücken als schwarze Stäbe dargestellt).

In diesem Kapitel wurde beschrieben, wie anhand einiger explorativer Synthesen zum einen neuartige Phasen aus dem System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ gesucht wurden, zum anderen die Synthese bekannter Phasen optimiert bzw. ein alternativer Zugang gefunden werden sollte. Im Falle letzteren gelang es nicht, mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln die **neb**-Phase zu präparieren, um nicht die in Kapitel 4.3 beschriebene Synthesevorschrift anwenden zu müssen. Wie von Morris und Mitarbeitern berichtet, kann die **coi**-Phase in reiner Form ionothermal hergestellt werden. Eine Reproduktion dieses Ansatzes funktionierte nicht, es wurden nur Gemische der Phasen $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** erhalten. Außerdem wurde untersucht, ob durch Einsatz chiraler ionischer Flüssigkeiten bevorzugt ZIFs gebildet werden, die in chiralen Raumgruppen kristallisieren (z. B. $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**). Diese Versuche führten jedoch nur zu einem schlecht-kristallinen, unbekanntem Material und zu $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**. In der Schmelze durchgeführte Reaktionen ergaben zwei neue Verbindungen: Eine Acetat-Anionen-haltige Kettenstruktur, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{CH}_3\text{COO})$, die isostrukturell zu einer bekannten Verbindung ist, in der Nitrat-Anionen statt der Acetat-Anionen auftreten. Bei der zweiten neuen Verbindung, $[\text{Zn}(\text{im})_{3/2}(\text{H}_{0,5}\text{im})]$, handelt es sich um eine unterbrochene Gerüststruktur, in der zum Teil terminale Imidazol-Liganden neben Imidazol-Linkern an die Zinkionen koordinieren.

4.7 Untersuchungen zur Bildung von ZIF-8 bei Raumtemperatur

Bei ZIF-8 handelt es sich um ein mikroporöses ZIF mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot n\text{G}]$ (mim = 2-Methylimidazol, G = Gastmoleküle, z. B. H_2O oder Methanol). Die Phase kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $\bar{I}43m$ und weist die Topologie von Sodalith (**SOD**) auf. Ähnlich $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ kann ZIF-8 aus methanolischen Lösungen unter Einsatz eines Überschusses an Brückenligand erhalten werden.^[32] Wie SLS- und REM-Untersuchungen von Cravillon *et al.* zeigen, trat bei ZIF-8 zunächst eine schnelle Bildung von Nanopartikeln auf, die zum frühesten Beobachtungszeitpunkt einen Durchmesser von ca. 40 nm besaßen und im Beobachtungszeitraum von 24 h nicht wesentlich weiter wuchsen. Nach ca. 800 s bildeten sich lockere Agglomerate dieser Nanopartikel.^[48]

Kombinierte SAXS-/WAXS-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Janosch Cravillon durchgeführt, um die schnellen Nukleations- bzw. Wachstumsprozesse von ZIF-8-Partikeln bei Raumtemperatur zu studieren. Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer hohen Zeitauflösung von 1 s und ihrer höheren Empfindlichkeit, verglichen mit der Lichtstreuung. Durch den Einsatz einer Stopped-Flow-Anlage zum Mischen der Komponenten (Lösungen des Zinksalzes und 2-Methylimidazols) konnte die erste Streukurve bereits 1 s nach dem Mischen aufgezeichnet werden, während in den oben beschriebenen SLS-Untersuchungen der früheste Messpunkt erst nach 130 s erhalten wurde.

Die SAXS-/WAXS-Messungen fanden an der Beamline ID02 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich statt. Details zum experimentellen Aufbau finden sich in Kapitel 3.2. Abbildung 77 a) zeigt SAXS-Streukurven für ein solches Experiment, bei dem eine Reaktionsmischung mit der Zusammensetzung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hmim} : \text{MeOH}$ von 1 : 4 : 1000 verwendet wurde.

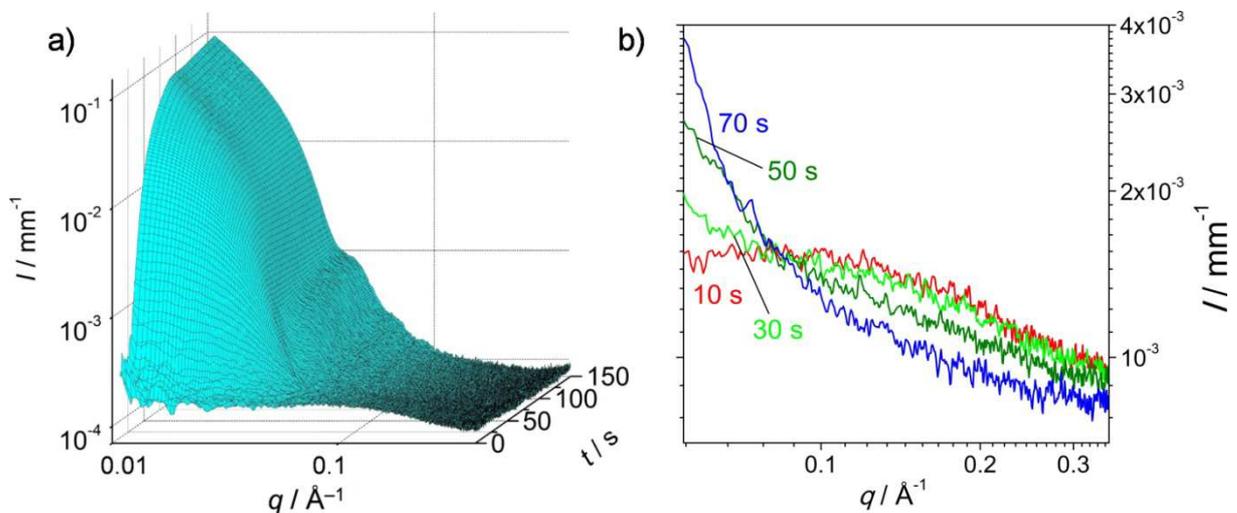


Abb. 77: a): SAXS-Streukurven für die Bildung von ZIF-8-Nanopartikeln aus einer Reaktionsmischung mit der Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{Hmim} : \text{MeOH} = 1 : 4 : 1000$. b): Ausgewählte SAXS-Streukurven für größere q -Werte. Die Zeiten, nach denen die Streukurven aufgezeichnet wurden, sind angegeben.

Bemerkenswert ist, dass bereits zu Beginn eine Streuintensität für q -Werte größer als 0.09 \AA^{-1} beobachtet wird, die aber im Laufe des Experiments wieder verschwindet (Abb. 77 b). Um mehr Informationen über mögliche Partikel in diesem frühen Stadium der Reaktion zu erfahren, wurden um die Streuintensität des Lösungsmittels korrigierte SAXS-Streukurven mit einer auf IGOR-Pro

basierenden SANS-Analysesoftware (Vers. 6.011) modellabhängig angefitet.^[91] Dafür wurden die Partikel als monodisperse, homogene Kugeln betrachtet. Die modellabhängige Auswertung der nach 12 s aufgezeichneten Streukurve ergab Partikel, im Nachfolgenden als Cluster bezeichnet, mit einem Radius von ca. 1.1 nm. Um grob abzuschätzen, wie viele Zinkatome in einem Cluster enthalten sind, wurde angenommen, dass es sich um Zinkimidazolat mit der allgemeinen Formel $[\text{Zn}(\text{mim})_x(\text{Hmim})_y \cdot n\text{S}]$ handelt, das eine ähnliche Dichte wie ZIF-8 aufweist, $\rho_{\text{ZIF-8}} = 1.067 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.^[41] Daraus ergibt sich ein Wert von ca. 25 Zinkatomen pro Cluster. Um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Cluster zu ziehen, wurden ferner erste ESI-MS-Messungen durchgeführt. Dazu wurden ZIF-8-Reaktionsmischungen analysiert, die kurz nach dem Vereinigen der Komponenten gemessen werden konnten. Die Komponentenlösungen wurden zu diesem Zweck aus zwei Spritzen durch einen Mischer gepumpt und der Elektrospray-Ionenquelle zugeführt. Außerdem wurde das Filtrat einer beendeten Reaktion gemessen, in dem keine Übersättigung der Reaktanden mehr vorliegen sollte. Die so erhaltenen MS-Spektren zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Es treten dort nur kleinere Spezies auf, deren m/z -Verhältnis sich zwischen ca. 350 und 1100 bewegt. In Abbildung 78 sind die Positiv-Ionen-Spektren der ZIF-8-Lösungen abgebildet, zudem sind in Tabelle 13 die beobachteten Ionen aufgeführt. Anhand von Isotopensimulationen wurde gefunden, dass die Ionen maximal drei Zinkatome enthalten. Bei diesen, in den MS-Spektren registrierten Spezies kann es sich folglich nicht um die gleichen Cluster handeln, die in den frühen SAXS-Streukurven beobachtet wurden, da hierfür eine deutliche größere Zahl (ca. 15) an Zinkatomen vorliegen müsste.

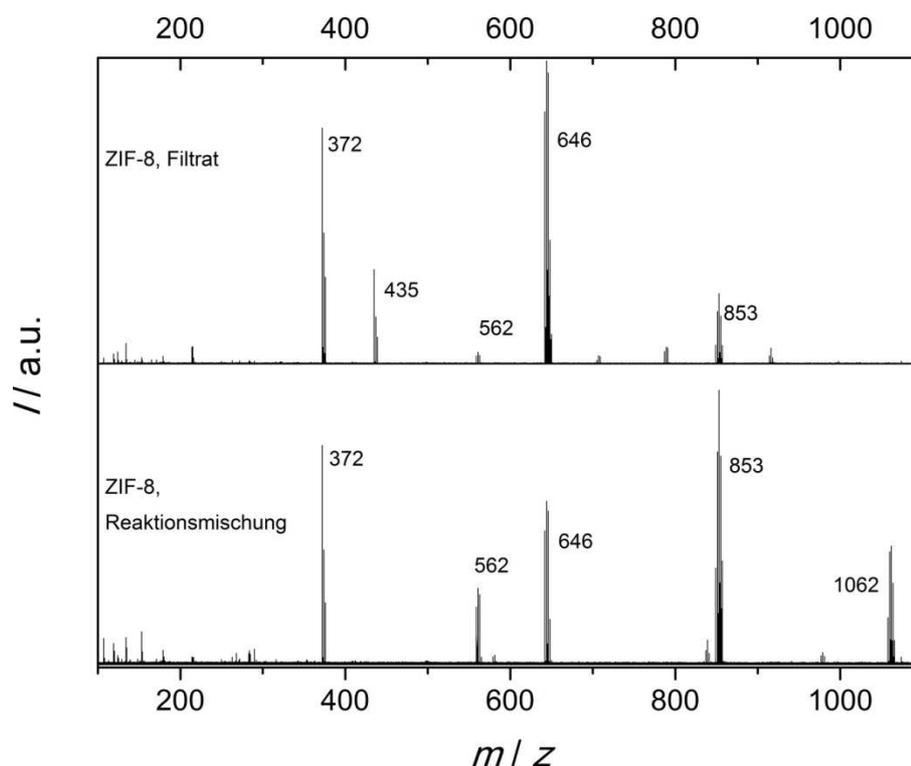


Abb. 78: Positiv-Ionen-ESI-MS-Spektren für ZIF-8-Lösungen (wie angegeben) mit einer Zusammensetzung von $\text{Zn} : \text{Hmim} : \text{MeOH} = 1 : 2 : 2000$. Die Massen der beobachteten Ionen sind angegeben.

Tab. 13: Im Positiv-Ionen-Spektrum (siehe Abbildung 78) gefundene Ionen mit zugeordneten Spezies, ermittelt durch Simulation der Isotopenverteilungen.

<i>m/z</i> , gefunden	<i>m/z</i> , berechnet	zugeordnete Spezies
372.0782	372.07625	[Zn(NO ₃)(Hmim) ₃] ⁺
435.0752	435.07190	[Zn(NO ₃) ₃ (Hmim) ₃] ⁺
642.0458	642.03413	[Zn ₂ (NO ₃) ₃ (Hmim) ₄] ⁺
849.0218	848.99637	[Zn ₂ (NO ₃) ₄ (mim)(Hmim) ₄] ⁺
1059.1020	1059.0380	[Zn ₃ (NO ₃) ₅ (HNO ₃)(Hmim) ₆] ⁺

Die Streuintensität steigt nach 15 s für kleinere q -Werte ($< 0.09 \text{ \AA}^{-1}$), hervorgerufen durch sich bildende Partikel. Gleichermaßen geht die Streuintensität der Cluster-Spezies ab diesem Zeitpunkt wieder zurück, wie aus Abbildung 79 b) ersichtlich wird. Um die sich bildenden Partikel weiter zu charakterisieren, wurden die SAXS-Daten über die Näherung nach Guinier und die Porod-Invariante ausgewertet, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde. Dazu wurde die Streuintensität der Cluster abgezogen. Der über die Guinier-Näherung berechnete Gyrationradius der Partikel ist in Abbildung 79 a) als Funktion der Zeit aufgetragen, zusammen mit der Massen-gewichteten molaren Masse der Partikel, M_p , die über die Porod-Invariante erhalten wurde. In Abbildung 79 b) ist die Partikelzahldichte N/V als Funktion der Zeit dargestellt, neben der Streuintensität für $q = 0.1150 \text{ \AA}^{-1}$, die als Maß für die Streuintensität der Cluster betrachtet wird. Die mit der Zeit zunehmenden Werte für R_g , M_w und N/V deuten auf ein schnelles Partikelwachstum, begleitet von kontinuierlicher Nukleation neuer Partikel, hin. Der Gyrationradius der Partikel nimmt nach 60 s nur noch unwesentlich zu (Abb. 79 a). Aus der Potenzbeziehung, die zwischen dem Gyrationradius und der Masse besteht, $R_g \approx M_p^\alpha$, lassen sich Rückschlüsse über die Partikelform ziehen. In Abbildung 79 c) sind die logarithmierten Gyrationradien als Funktion der zugehörigen, logarithmierten Partikelmassen gezeigt. Der für α gefundene Wert liegt nahe dem für kugelförmige Partikel, $1/3$. Wird der Radius in Verbindung mit der Massen-gewichteten Molmasse aller auftretenden Spezies verbunden, ergibt sich hingegen ein Wert von 0.17. Ein Wert von fast $1/6$ deutet dabei auf einen Monomer-Additions-Mechanismus hin.^[76] Bei den Monomere könnte es sich um die anfangs beobachteten Cluster und um kleine Oligomere handeln, aber auch um monomere Zinkkomplexe und Imidazol. Mit dem Monomer-Additions-Mechanismus im Einklang ist die Partikelzahldichte N/V , die im ausgewerteten Zeitraum nicht abnimmt. Ein Vereinigen der Partikel, wie es bei einem Koaleszenz-Mechanismus passieren sollte, führte hingegen zu einer mit der Zeit abnehmenden Partikelzahldichte.

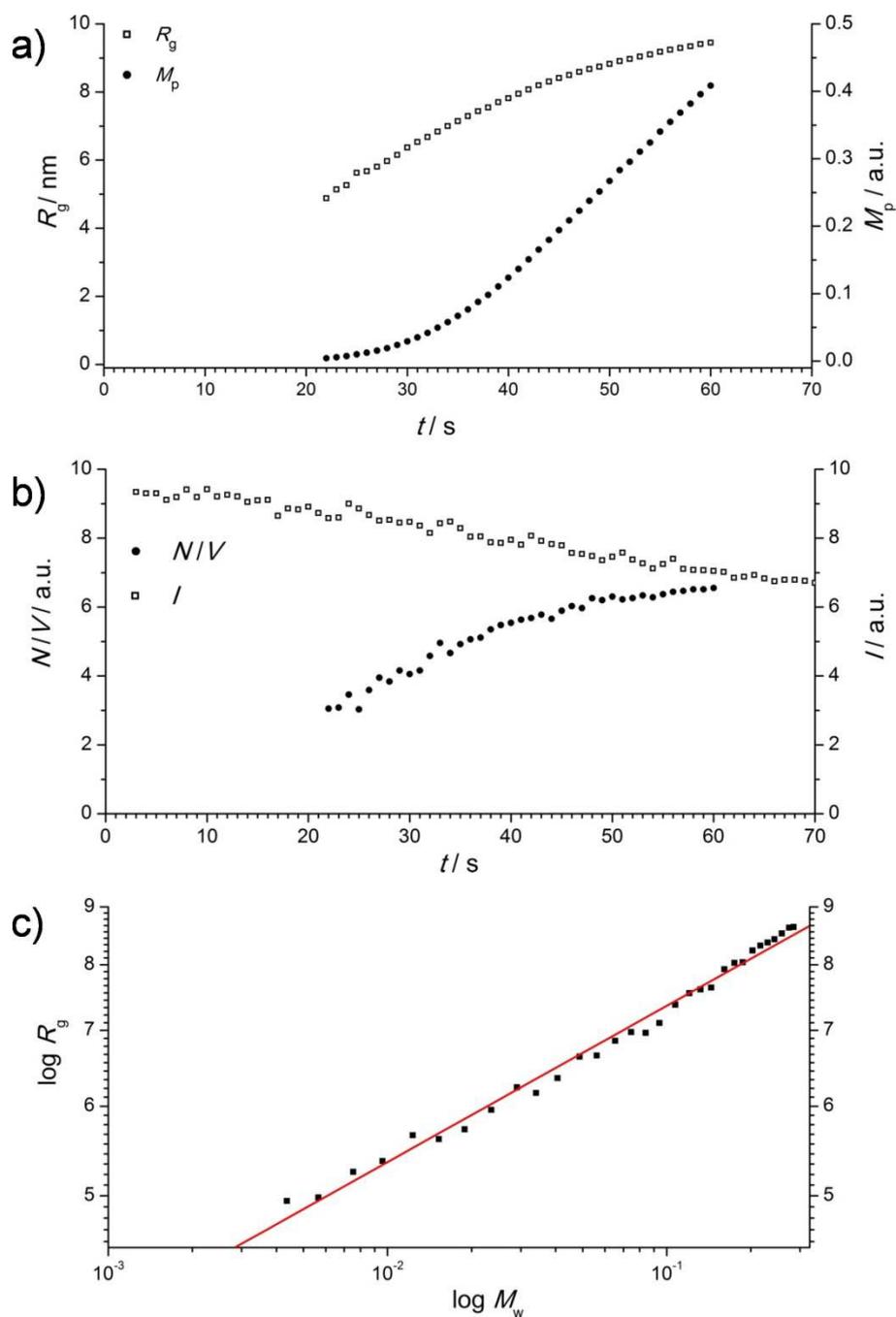


Abb. 79: a) Gyrationradius R_g und Massen-gewichtete molare Masse M_p als Funktion der Zeit. b) Partikelzahldichte und Streuintensität I bei $q = 0.11502 \text{ \AA}^{-1}$. c) Korrelation zwischen R_g und M_w .

In den WAXS-Streukurven treten nach 35 s erstmals Bragg-Reflexe auf, die sich alle ZIF-8 zuordnen lassen (Abb. 80 a). Anhand der WAXS-Daten kann nicht sicher gesagt werden, wann erstmals die ZIF-8-Struktur vorliegt. Zum einen, weil einige Elementarzellen vorhanden sein müssen, ehe Bragg-Reflexe zu beobachten sind, zum anderen, weil die Empfindlichkeit des WAXS-Detektors geringer ist als die des SAXS-Detektors. Aus den integrierten Intensitäten des 211-Reflexes konnte der Reaktionsumsatz β als Funktion der Zeit erhalten werden. Dazu wurde die integrierte Intensität zum Zeitpunkt t , $I(t)$, auf die mittlere integrierte Maximalintensität $\bar{I}(t_\infty)$ normiert. An der in Abbildung 80 b) dargestellten Umsatzkurve zeigt sich, dass die Kristallisation bis ca. 200 s sehr schnell voranschreitet und sich der Prozess anschließend deutlich verlangsamt.

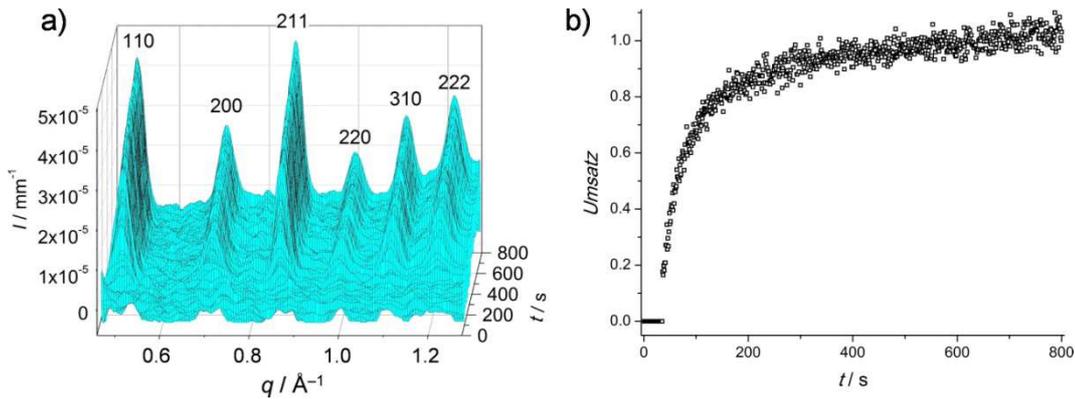


Abb. 80: a) WAXS-Streukurven für die Bildung von ZIF-8 als 3D-Darstellung und b) Umsatz der Reaktion als Funktion der Zeit, berechnet aus den integrierten Intensitäten des 211-Reflexes.

Die Befunde aus den SAXS-/WAXS-Experimenten befinden sich in guter, qualitativer Übereinstimmung mit denen, die von Cravillon *et al.* aus der Lichtstreuung erhalten wurden.^[48] Während bei den Lichtstreu-Experimenten zum frühesten Beobachtungszeitpunkt (130 s) der Gyrationradius der Partikel zunächst nahezu konstant bleibt (siehe Einleitung des Kapitels), steigt die Partikelmasse mit der Zeit kontinuierlich an. Der Anstieg der Masse verlangsamt sich deutlich ab ca. 400 s. Einen konstanten Partikelradius bei zunehmender Masse deuten die Autoren als schnelles Partikelwachstum (bis $R_g \approx 20$ nm), das von vergleichsweise langsamer, kontinuierlicher Nukleation begleitet wird. Ein solches Verhalten wurde auch in den SAXS-Experimenten beobachtet, jedoch sind hier die ZIF-8-Partikel mit einem erreichten Durchmesser von ca. 25 nm kleiner als die ca. 40 nm großen, mit der Lichtstreuung beobachteten Partikel. Dies kann auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückgeführt werden: Das schnelle, turbulente Mischen der Komponenten mit der Stopped-Flow-Anlage bei den SAXS-Experimenten führt vermutlich zu einer kürzeren Nukleationsphase und damit kleineren Partikeln, im Gegensatz zu den von Hand gemischten Lösungen bei den Lichtstreu-Experimenten. Zudem unterscheidet sich die Reaktionsumgebung: Während die Kristallisation bei den SAXS-Experimenten in dünnen Kapillaren ($d = 1.5$ mm) erfolgte, wurden in den Lichtstreu-Experimente große Küvetten ($d = 20$ mm) verwendet. Mit der Lichtstreuung lässt sich ab ca. 800 s eine Zunahme sowohl der Masse als auch des Radius' registrieren, die auf eine beginnende Agglomeration zurückgeführt werden kann. Eine Auswertung der SAXS-Kurven nach der Methode von Guinier bzw. Porod ist bereits ab 60 s nicht mehr möglich, da die Partikel einen Durchmesser erreichen, der sich nahe der Detektionsgrenze befindet. Die Detektionsgrenze wird durch den gewählten SAXS-Aufbau bestimmt und liegt bei $d_{\text{max}} = 31$ nm. In Abbildung 79 a) zeigt sich dies am Verlauf der Streukurven für kleine q -Werte (ca. 0.01 \AA^{-1}): Die Steigung der Streukurven ist an dieser Stelle für Zeiten ab ca. 60 s von Null verschieden, was vermutlich an einer Agglomeration der Partikel liegt. Aus den SAXS-Streukurven konnte die Größe der Nanopartikel nach 800 s mit $d \approx 25$ nm aus dem ersten Oszillationsminimum bei $q \approx 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ abgeschätzt werden. Im Gegensatz hierzu wurde mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie ein Wert von 55 ± 12 nm für 1 h-alte Partikel erhalten. Für letzteres Experiment wurden die Komponentenlösungen auch mit einer Stopped-Flow-Anlage gemischt, die Reaktion fand jedoch in einer Quarzglasküvette mit einem Durchmesser von 1 cm statt, was die unterschiedliche Partikelgröße erklären könnte.

Von Venna *et al.* wurde die Bildung von ZIF-8 bei Raumtemperatur anhand einer kombinierten *Ex-situ*-XRD- und TEM-Studie untersucht.^[92] Aus den Pulverdiffraktogrammen bestimmten sie

den Reaktionsumsatz als Funktion der Zeit und erhielten über die Auswertung nach dem klassischen Modell von Avrami Hinweise darauf, dass es sich bei der Kristallisation von ZIF-8 um einen nukleationskontrollierten Mechanismus handele. Ferner vermuteten sie das Auftreten einer amorphen Zwischenphase, die sich über einen Lösungsmittel- und Feststoff-vermittelten Mechanismus in ZIF-8 umwandelt. Eine solche amorphe Zwischenphase wurde in den hier diskutierten Experimenten nicht beobachtet, allenfalls bis zu einer Zeit von 35 s liegen Partikel vor, denen keine Kristallinität nachgewiesen werden konnte. Die von Venna *et al.* erreichte Zeitauflösung von 10 min war allerdings viel zu gering, um detaillierte Informationen über die frühen Stadien der Kristallisation zu gewinnen, außerdem zeigen die zu den Arbeiten veröffentlichten Pulverdiffraktogramme, dass neben ZIF-8 eine kristalline Verunreinigung vorlag.

Cravillon *et al.* untersuchten ferner die Bildung von großen ZIF-8-Einkristallen unter Solvothermalbedingungen mittels zeitaufgelöster *In-situ*-EDXRD-Experimente in Kombination mit einer REM-Studie.^[33] Im Gegensatz zu der hier vorgestellten Raumtemperatursynthese wachsen die Kristalle bei Solvothermalbedingungen in 4 h bis zu einer Größe von fast 200 μm , ihre Form entwickelt sich während der Synthese von einem Würfel über mehrere Zwischenstufen zu einem Rhombendodecaeder. Die Autoren konnten außerdem zeigen, dass es zu heterogener Keimbildung neuer Kristalle an der Oberfläche größerer Kristalle kommt. Anders als bei Raumtemperatur musste unter Solvothermalbedingungen der Reaktionsmischung Natriumformiat als monodentater Ligand zugesetzt werden, da andernfalls auch nach Monaten kein Feststoff erhalten werden konnte. Die Auswertung der Kristallisationskurven nach der Methode von Avrami und Eroféev sowie nach Gualtieri ergab, dass Natriumformiat als Deprotonierungsmodulator und nicht als Koordinationsmodulator bei der ZIF-8-Synthese wirkt.

In diesem Kapitel wurde anhand einer kombinierten SAXS-/WAXS-Studie gezeigt, dass sich ZIF-8-Partikel bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Sekunden aus methanolischer Lösung bilden. Diese Partikelbildung ist durch eine stetige Nukleation gekennzeichnet, begleitet von einem schnellen Wachstum bis zu einer bestimmten Größe. Sie ähnelt damit der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$. Die Primärpartikel von ZIF-8 erreichen eine Größe von ca. 25 nm, bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ sind es ca. 120 nm, für diesen Größenunterschied können die unterschiedlichen Bedingungen der einzelnen Experimente ursächlich sein. Während sich für ZIF-8 bereits nach 35 s kristalline Domänen nachweisen lassen, werden bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ erst nach ca. 20 min Hinweise auf das Vorhandensein kristalliner Substanz beobachtet. Die in der ersten Phase bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ entstanden Primärpartikel sind daher höchstwahrscheinlich amorph. Unterschiede zwischen beiden Systemen betreffen vor allem die zweite Phase des Gesamtvorganges: Während bei ZIF-8 lockere Agglomerate gebildet werden, bei denen die Form und Größe der individuellen Nanopartikel erhalten bleiben, entstehen bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ Sekundäraggregate unter Verbrauch der Primärpartikel. Diese Sekundäraggregate wachsen dann bis zu Mikrometer-großen Monokristallen. In Abbildung 81 sind die beobachteten Prozesse während der Partikelbildung und der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ und ZIF-8 gegenübergestellt.

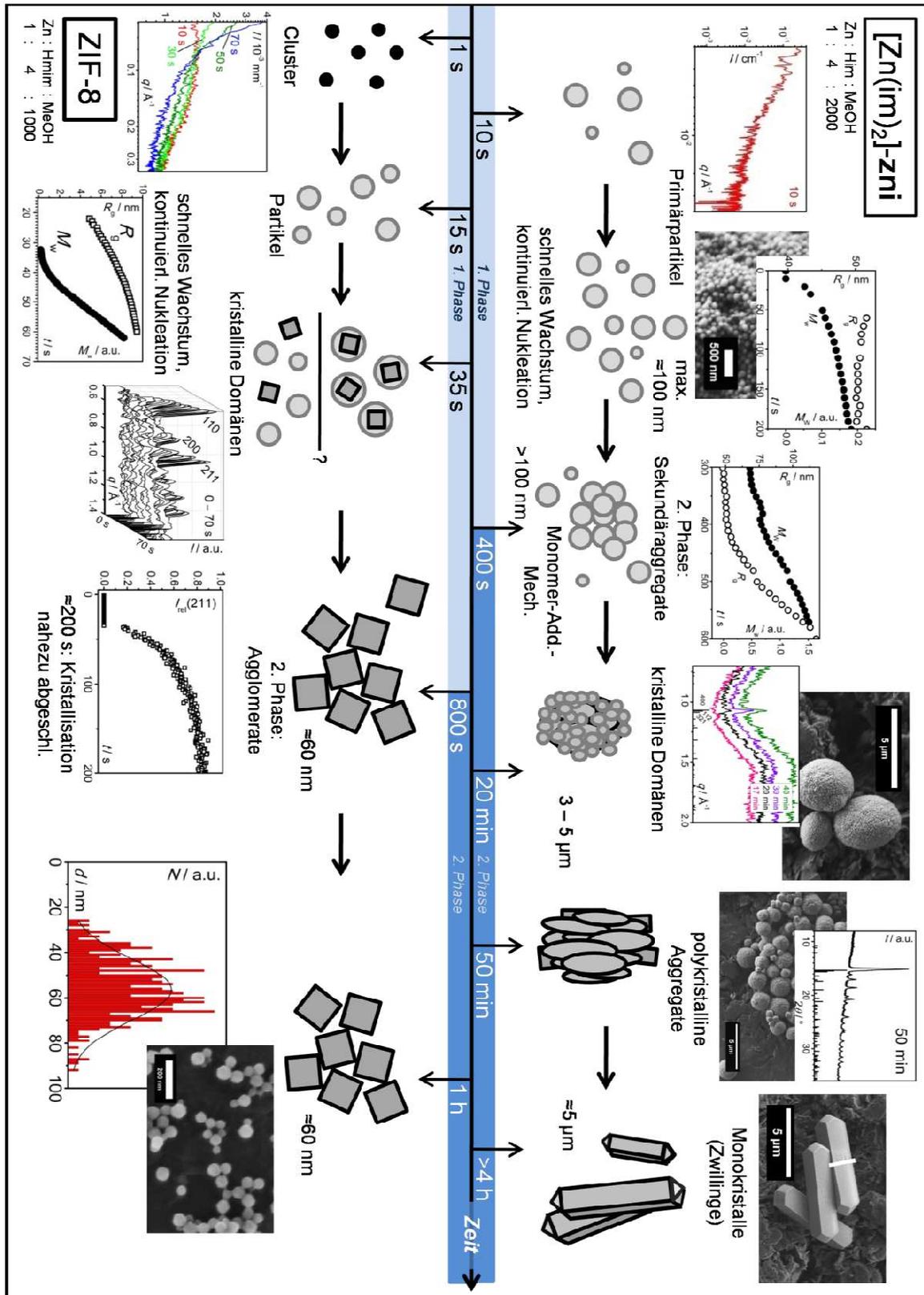


Abb. 81: Zusammenfassung und Vergleich der Vorgänge, die während Partikelbildung und Kristallisation von [Zn(im)₂]-zni und ZIF-8 beobachtet werden.

5 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die thermodynamischen Stabilitäten, die Phasenbildung und die Kristallisationsmechanismen einiger Phasen aus dem System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ intensiv untersucht. In früheren, theoretischen Arbeiten von Leoni und Mitarbeitern waren zahlreiche Phasen als potentiell existenzfähig vorhergesagt worden.^[4] Es stellte sich deswegen die Frage, wie diese bisher hypothetischen Phasen synthetisiert werden können, und ob sich die Synthese zu einem gewissen Grad planen lässt. Für diese Fragestellung interessierte daher, ob Informationen über Kristallisationsmechanismen, die sich für einige, modellhaft betrachtete Phasen gewinnen lassen, auf neue Phasen übertragen werden können. Auch war bis dahin unklar geblieben, welche Phase bei Normaldruck den thermodynamischen Grundzustand in diesem System darstellt. Dafür infrage kamen die Verbindungen $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** und $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, welche die höchsten Dichten aller Phasen im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System aufweisen. Den thermodynamischen Grundzustand aufzuklären ist mit dieser Arbeit gelungen: Die **coi**-Phase wandelt sich bei einer Temperatur von ca. 360 °C strukturell in die **zni**-Phase um. Dieser Übergang läuft endotherm ab, bei Normaldruck stellt daher $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi** bis zu dieser Temperatur die thermodynamisch stabile Phase dar, während $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** oberhalb dieser Temperatur stabil ist. Aus DSC-Messungen konnte eine experimentelle Umwandlungsenthalpie zu $\Delta H_{\text{exp}} = 2.9(1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden, die anhand von DFT-Rechnungen auch theoretisch verifiziert wurde. Diese Rechnungen ergaben einen Wert von $\Delta H_{\text{vv}10} = 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, der mit den Experimenten gut übereinstimmt. Interessanterweise tritt vor der Phasenumwandlung eine stark negative thermische Ausdehnung der **coi**-Elementarzelle auf. Anhand von MD-Simulationen konnte gezeigt werden, dass dies auf eine Bildung trigonaler Zn-Zentren zurückzuführen ist. Es handelt sich dabei um eine Vorstufe zum rekonstruktiven Phasenübergang, bei dem ein Ligand die Koordinationssphäre des Zinks verlässt, während ein weiterer noch nicht in diese eingetreten ist. Die Folge dieses Vorgangs ist sowohl eine Verkürzung der *a*- (und *b*-) Achse als auch der *c*-Achse der tetragonalen Elementarzelle.

Um die Tieftemperaturphase, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**, näher untersuchen zu können, musste die Verbindung zunächst phasenrein synthetisiert werden, was gemäß einer in der Literatur veröffentlichten Synthesvorschrift nicht ohne Weiteres gelang. Erst die Untersuchung der solvothermal ablaufenden Bildungsreaktion mittels *In-situ*-EDXRD-Experimenten ermöglichte es, die geeigneten Bedingungen zu finden, unter denen die **coi**-Phase ohne Nebenprodukte erhalten werden kann. Im Zusammenhang mit diesen EDXRD-Studien wurde eine neue, kristalline Phase entdeckt, die als Vorphase auftritt: $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]$ -**neb**. Die Verbindung ist metastabil und gehört zu denen, die von Leoni und Mitarbeitern vorhergesagt wurden. $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** wandelt sich solvothermal in die **coi**-Phase um, was vermutlich über einen Auflösungs- und Rekristallisationsprozess geschieht.

Die Bildung der Hochtemperaturphase, $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni**, wurde modellhaft untersucht. Diese Phase kann, im Gegensatz zu $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**coi**, bei Raumtemperatur als dann metastabile Verbindung leicht erhalten werden. Gegenstand der Studien war die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** aus verdünnten, methanolischen Lösungen mit Zinknitrat-Hexahydrat als Zinkquelle und einem Überschuss des Brückenliganden. Diese Synthese ähnelt damit einer gängigen Synthese von ZIF-8, $[\text{Zn}(\text{mim})_2\cdot n\text{G}]$ -**sod** (mim = 2-Methylimidazol, G = Gastmoleküle, z. B. H_2O , Methanol), das in der Literatur als prototypischer ZIF betrachtet wird (siehe später). Für die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** muss jedoch die Reaktionsmischung gerührt oder durch den Zusatz einer geringen Menge an Kaliumhydroxid aktiviert werden. Aus ESI-MS-Experimenten an ungerührten / nicht aktivierten und somit nicht reagierenden Reaktionslösungen ging hervor, dass darin Nitrat-reiche Zink-Mehrkernkomplexe mit bis zu sechs Zinkatomen vorliegen. Es sich

handelt sich vermutlich nicht um Vorkeimspezies für die Bildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, da solche eher reich an Imidazol-Liganden sein sollten. Nicht möglich war es, aus den ESI-MS-Spektren Informationen über die Struktur dieser Mehrkernkomplexe zu gewinnen, da die Zahl der infrage kommenden Isomere zu groß ist. Der Nachweis von Vorkeimspezies könnte mit *In-situ*-ESI-MS-Experimenten gelingen, bei denen reagierende Systeme untersucht werden. Wird darin ein schrittweiser Aufbau kleinerer Clusterspezies hin zu großen Mehrkernkomplexen beobachtet, könnte das die Strukturaufklärung entscheidend erleichtern. Als große Schwierigkeit wird sich dabei vermutlich herausstellen, dass die Reaktion sehr schnell abläuft, wie anhand von zeitaufgelösten *In-situ*-Experimenten mit statischer Lichtstreuung aufgedeckt werden konnte. Ferner ging aus den Lichtstreu-Experimenten hervor, dass die $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ -Bildung ein Zwei-Phasen-Prozess ist: In der ersten Phase entstehen kontinuierlich Primärpartikel, die bis zu einer Größe von ca. 60 nm wachsen. Wenn eine kritische Partikelkonzentration erreicht ist, werden in einer zweiten Phasen Sekundärpartikel nach einem Monomer-Additions-Mechanismus gebildet, wobei die Primärpartikel als Monomere fungieren. Der Mechanismus konnte bestimmt werden, indem die experimentell erhaltenen Streukurven angefittet und mit aus theoretischen Modellen stammenden Vorhersagen für mögliche Mechanismen verglichen wurden. Während der zweiten Phase werden weiterhin Primärpartikel gebildet werden, was aus *In-situ*-Experimenten mit dynamischer Lichtstreuung hervorging. Mit ersten *In-situ*-SAXS-/WAXS-Experimenten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei den Lichtstreu-Untersuchungen konnten die aus der Lichtstreuung gezogenen Schlüsse bestätigt werden. Die Zeitauflösung der SAXS-Experimente reichte aus, auch die frühesten Stadien der schnellen Primärpartikelbildung aufzulösen. Bereits nach wenigen Sekunden wurde eine Streuintensität bei größeren Streuvektorbeiträgen registriert, die auf das Vorhandensein sehr kleiner Partikel hindeutet. Dabei handelt es sich vermutlich um die Primärpartikel. Im Einklang mit den Lichtstreu-Experimenten nimmt die Streuintensität dieser kleinen Partikel nach einigen Minuten wieder ab, was auf das Einsetzen der zweiten Phase hindeutet. Eine detaillierte Auswertung des SAXS-Experimentes steht jedoch noch aus. Diese sollte u. a. die Bestimmung der Partikelradien und -massen sowie die Entwicklung der Partikelzahldichte als Funktion der Zeit beinhalten. Ferner wäre es interessant, aus den WAXS-Daten den Zeitpunkt zu bestimmen, an dem erstmals kristallines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ vorliegt. Mittels einer zeitaufgelösten *Ex-situ*-REM-Studie konnte die weitere Entwicklung der Sekundärpartikel zu Mikrometer-großen Monokristallen mit definierten Flächen verfolgt werden. Nicht-kugelartige Partikelformen, die während dieser Entwicklung auftraten, legen nahe, dass es sich bei den Sekundärpartikeln um polykristalline Aggregate handeln muss. Die einzelnen Kristallkörner in diesen Partikeln scheinen eine Vorzugsorientierung zu besitzen. Die REM-Studie wurde von Röntgen-Pulverbeugungsexperimenten begleitet, mit deren Hilfe nachgewiesen werden konnte, dass es sich bei allen nach 50 min beobachteten Sekundärpartikeln und den sich später entwickelnden Monokristallen um kristallines, phasenreines $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ handelte. Über das Verhältnis Imidazol : Zink in der Reaktionsmischung kann das Aspektverhältnis der am Ende vorliegenden Monokristalle gesteuert werden. Zur Erklärung wurde ein Modell entwickelt, das die unterschiedliche Dichte an Zinkionen auf der Oberfläche der einzelnen Kristallflächen berücksichtigt. Je höher die Dichte an Zinkionen einer Kristallfläche, desto größer ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallfläche und damit der Einfluss des Verhältnisses Imidazol : Zink. Große Verhältnisse Imidazol : Zink führen folglich zu großen Aspektverhältnissen.

Die bei der Solvothermalsynthese in *In-situ*-EDXRD-Experimenten beobachtete, neue Phase $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{py}]\text{-neb}$ wurde umfassend charakterisiert. Die Verbindung kann bereits bei Raumtemperatur durch Fällung aus der Lösung erhalten werden. Ferner konnte eine neue, Morpholin-haltige Phase, $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{mor}]\text{-neb}$, unter Solvothermalbedingungen hergestellt

werden. Beide Verbindungen kristallisieren mit der gleichen Gerüststruktur, der die Topologie des **neb**-Netzes zugrunde liegt. Das Netz besitzt ein Hohlraumsystem aus $[6^6]$ -Käfigen, in denen sich die Moleküle der jeweiligen Gastspezies, Pyridin oder Morpholin, befinden. Die Gastspezies wirken in der Synthese als Struktur-dirigierendes Agens und liegen im Kristall geordnet (Pyridin) oder fehlgeordnet (Morpholin) vor. Das Gerüst beider Phasen kollabiert bei ca. 220 – 240 °C unter Abgabe der Gastmoleküle. Offensichtlich ist das **neb**-Netz zu flexibel, als dass ein permanent mikroporöser ZIF mit **neb**-Topologie erhalten werden könnte. Beim Erhitzen der Pyridinverbindung ändern sich deren Gitterparameter relativ stark, das Volumen der Elementarzelle nimmt bis zur Temperatur des Kollabierens um knapp 3 % zu. Im Gegensatz dazu verändern sich die Gitterparameter der Morpholinverbindung bei thermischer Behandlung nahezu gar nicht. Diese Beobachtungen legen nahe, dass das Gerüst durch die Pyridinmoleküle besser stabilisiert wird als durch die Morpholinmoleküle; es bestehen für die Pyridinverbindung stärker ausgeprägte Wirt-Gast-Wechselwirkungen als bei der Morpholinverbindung. Zudem scheint Pyridin ein besserer Strukturdirektor für die Ausbildung der **neb**-Topologie als Morpholin zu sein, da die Pyridinverbindung bereits bei Raumtemperatur erhalten werden kann, während für die Bildung der Morpholinverbindung Solvothermalbedingungen nötig sind.

Die Bildung der beiden **neb**-Phasen, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**, wurde anhand verschiedener analytischer Methoden, zum Teil *in situ* und zeitaufgelöst, untersucht. $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{py}]$ -**neb** kann ausgehend von einer anfänglich klaren Lösung erhalten werden, ohne dass während der Bildung eine weitere kristalline Phase auftritt, wie über *In-situ*-EDXRD-Experimente nachgewiesen werden konnte. In einer begleitenden, zeitaufgelösten REM-Studie zur Bildung dieser Verbindung wurde gefunden, dass zunächst eine vermutlich amorphe, Gelartige Phase entsteht. Diese Gel-Phase zeigt eine Schwamm-artige Morphologie ohne Partikel mit definierten Kanten oder Facettierungen. Um die Hinweise auf den amorphen Charakter dieser Vorläuferphase zu bestätigen, wären weitere TEM-/ED-Untersuchungen sinnvoll. Im Falle der Morpholinverbindung bildet sich beim Mischen der Komponenten ein hochviskoses Synthesegel, aus dem solvothermal die Zielphase, $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb**, auskristallisiert. Mittels *In-situ*-EDXRD-Experimente wurde nachgewiesen, dass der Kristallisation der **neb**-Phase die Bildung einer kristallinen Zwischenphase vorausgeht. Die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** setzt in der Regel mit dem beginnenden Verschwinden der Zwischenphase ein. Letztere kann nicht erhalten werden, indem die Reaktion abgebrochen und der Feststoff aufgearbeitet wird. Da sich die Zwischenphase außerhalb der Mutterlösung zersetzt, erwiesen sich *ex situ* angewandte analytische Methoden zur Charakterisierung nur als eingeschränkt aussagekräftig. Durch die weitergehende Untersuchung der isolierten und damit zersetzten Zwischenphase kann aber davon ausgegangen werden, dass die intakte Zwischenphase eine ähnliche Zusammensetzung wie $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** besitzt, aber mehr Morpholin und Ethanol enthält. Ferner konnte von der in der Mutterlösung suspendierten, intakten Zwischenphase ein hochaufgelöstes Röntgen-Pulverdiffraktogramm gemessen werden, dessen Indizierung gelang. Da nahezu keine Ähnlichkeit zwischen den Diffraktogrammen der Zwischenphase und $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{mor}]$ -**neb** besteht, gibt es höchstwahrscheinlich keine strukturelle Verwandtschaft beider Phasen. Die Kristallstruktur der Zwischenphase zu kennen wäre dennoch interessant, da sich möglicherweise mechanistische Details über eine eventuelle Umwandlung der Zwischenphase in die **neb**-Phase ableiten ließen.

Wie oben erwähnt, handelt es sich bei $[\text{Zn}(\text{im})_2 \cdot 0.5\text{S}]$ -**neb** um eine neue $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Phase, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt wurde. Um weitere, neuartige Phasen zu finden, wurden in begrenztem Umfang explorative Synthesen im System $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ durchgeführt, die in Lösung, in der Schmelze und in ionischen Flüssigkeiten erfolgten. In den Schmelzen von Zinksalzen und Imidazol konnten so zwei neue Verbindungen hergestellt werden, wobei es sich jedoch nicht um polymorphe Formen aus dem $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System handelt. Es wurde eine Acetat-

Anionen-haltige Struktur mit Zink-Imidazol-Ketten, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{CH}_3\text{COO})$, synthetisiert, die isostrukturell zu einer bekannten Verbindung, $[\text{Zn}(\text{Him})_2(\text{im})](\text{NO}_3)$, ist, in der Nitrat-Anionen auftreten. Die zweite neue Verbindung, $[\text{Zn}_3(\text{im})_5(\text{Him})_2](\text{Cl})\cdot\text{H}_2\text{O}$, weist eine unterbrochene Gerüststruktur auf, bei der neben Imidazol-Anionen auch terminale Imidazol-Liganden an die Zinkionen koordinieren. Eine solche Struktur ist selten, bisher wurde erst über eine derartige Phase berichtet.^[36] Interessant ist eine unterbrochene Gerüststruktur im Hinblick auf Bildungsmechanismen, da sie helfen könnte, einen Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand zu verstehen.

Ferner erfolgten explorative Synthesen mit dem Ziel, $[\text{Zn}(\text{im})_2\cdot 0.5\text{S}]-\text{neb}$ bei Raumtemperatur herstellen zu können, ohne Pyridin als Lösungsmittel verwenden zu müssen. Pyridin erschwert wegen seines intensiven, unangenehmen Geruchs die Handhabung der Synthese an Messplätzen von Großforschungseinrichtungen wie Synchrotronstrahlungsquellen, an denen viele für diese Arbeit relevante *In-situ*-Untersuchungen durchgeführt wurden. Für diese explorativen Synthesen eingesetzte organische Lösungsmittel zeigten jedoch keinen, zur Struktur der **neb**-Phase dirigierenden Effekt. Insgesamt fanden die explorativen Synthesen in nur einem sehr begrenzten Umfang statt. Um erfolgreich zu sein, sowohl neuartige Phasen herzustellen als auch alternative Synthese für bereits bekannte Verbindungen zu etablieren, wird es nötig sein, die Synthesebedingungen (chemische Parameter und Prozessparameter) systematisch in einem großen Bereich zu variieren. Auf einer solchen systematischen Untersuchung lag jedoch nicht der Schwerpunkt dieser Arbeit.

Ähnlich wie $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$ kann die mikroporöse Verbindung ZIF-8, $[\text{Zn}(\text{mim})_2\cdot n\text{G}]-\text{sod}$, aus methanolischer Lösung erhalten werden (siehe oben). Die ebenfalls sehr schnell ablaufende Partikelbildung von ZIF-8 wurde mittels kombinierter SAXS-/WAXS-Experimente unter Verwendung von Synchrotronstrahlung untersucht. Die Messungen erfolgten zeitaufgelöst und *in situ*. Um auch die frühesten Stadien beobachten zu können, wurde die Reaktion gleichzeitig mit der Datenaufzeichnung durch Mischen der Komponentenlösungen mit einer Stopped-Flow-Anlage gestartet. Interessanterweise wurde bereits ganz zu Anfang der Experimente eine Streuintensität für große q -Werte beobachtet, die mit der einsetzenden Partikelbildung wieder zurückging. Möglicherweise handelt es sich dabei um Zink-Nitrat-Cluster. Die genaue Identität dieser Spezies konnte jedoch nicht geklärt werden. Ferner wurde gefunden, dass die Partikelbildung von ZIF-8 durch eine stetige Nukleation neuer Partikel gekennzeichnet ist, die von einem schnellen Partikelwachstum bis zu einer bestimmten Größe begleitet wird. Damit ähnelt der Prozess der Primärpartikelbildung von $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$, wobei jedoch unterschiedliche Partikelgrößen erreicht werden: Bei ZIF-8 besitzen die Partikel einen Durchmesser von etwa 25 nm gegenüber 120 nm bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$. Hierfür sind vermutlich die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen verantwortlich. Anhand der WAXS-Streukurven konnte gezeigt werden, dass nach 35 s kristalline Domänen von ZIF-8 vorliegen. Bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$ hingegen war dies erst nach 20 min zu beobachten, was auf einen amorphen Charakter der Primärpartikel hinweist. Wie bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$ zeigt auch die Bildung von ZIF-8 ein zweites Stadium des Gesamtvorganges. Hier bestehen deutliche Unterschiede zwischen beiden Systemen: Während bei $[\text{Zn}(\text{im})_2]-\text{zni}$ polykristalline Sekundäraggregate entstehen, die weiter zu Mikrometer-großen Monokristallen wachsen, bilden sich bei ZIF-8 nur lockere Aggregate, in denen die Form und Größe der individuellen Nanopartikel erhalten bleiben.

Mit dieser Arbeit ist es gelungen, das Wissen über die Bildung einiger bekannter aber auch neuer ZIFs zu erweitern. Bisher ist nur wenig über derartige Untersuchungen, die zeitaufgelöst und *in situ* durchgeführt wurden, in der Literatur berichtet worden. Die hier beschriebenen Experimente liefern unter anderem Informationen über die sehr frühen Stadien der Bildungsreaktionen, wie z.

B. bei den SAXS-/WAXS- und ESI-MS-Experimenten geschehen. Allerdings konnten nur Teilaspekte der ZIF-Bildung aufgeklärt werden, weswegen Untersuchungen mit weiteren Methoden sinnvoll wären. Diese Methoden können sein: *In-situ*-Totalstreuung, mit der unter anderem Informationen über die chemische Nahordnung im amorphen Zustand erhalten werden können oder zeitaufgelöste *In-situ*-NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe Veränderungen der lokalen Umgebung von Atomen während des Kristallisationsprozesses verfolgt werden können. Die Bildung von ZIFs kann viele unterschiedliche Prozesse umfassen, denen ganz unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Einige von diesen Prozessen/Mechanismen wurden auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, z. B. die Kristallisation aus klarer, homogener Lösung mit vermutlich amorphen Partikeln zu Beginn oder die Kristallisation mit dem Auftreten einer kristallinen Zwischenphase. Zukünftige Untersuchungen sollten ferner eine systematische Variation der Reaktionsbedingungen umfassen, um herauszufinden, wie sich ein bestimmter Reaktionsparameter auf den Mechanismus auswirkt. Es werden viele Anstrengungen unternommen werden müssen, um das ferne Ziel zu ermöglichen: die geplante Synthese neuer ZIFs.

6 Literaturverzeichnis

- [1] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014–34.
- [2] F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] A. V Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, *Nature materials* **2004**, *3*, 703–8.
- [4] I. A. Baburin, S. Leoni, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9437–43.
- [5] A. Huang, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4979–82.
- [6] M. Fujita, in *Metal-Organic Frameworks, Design and Application* (Ed.: L. MacGillivray), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2010**, pp. 1–36.
- [7] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–42.
- [8] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678–9.
- [9] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103*, 10186–91.
- [10] F. Millange, M. I. Medina, N. Guillou, G. Férey, K. M. Golden, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 763–6.
- [11] J. Bolze, B. Peng, N. Dingenouts, P. Panine, T. Narayanan, M. Ballauff, *Langmuir* **2002**, *18*, 8364–69.
- [12] D. Pontoni, J. Bolze, N. Dingenouts, T. Narayanan, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5123–25.
- [13] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4647–53.
- [14] J. M. Fedeyko, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *Langmuir* **2005**, *21*, 5197–206.
- [15] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–43.
- [16] Y.-Q. Tian, Z.-X. Chen, L.-H. Weng, H.-B. Guo, S. Gao, D. Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4631–5.
- [17] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146–54.
- [18] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O. Keffe, O. M. Yaghi, *Accounts of chemical research* **2010**, *43*, 58–67.

- [19] M. O’Keeffe, M. a Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Accounts of chemical research* **2008**, *41*, 1782–9.
- [20] Y.-Q. Tian, S.-Y. Yao, D. Gu, K.-H. Cui, D.-W. Guo, G. Zhang, Z.-X. Chen, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1137–41.
- [21] E. C. Spencer, R. J. Angel, N. L. Ross, B. E. Hanson, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4022–6.
- [22] D. W. Lewis, a. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2272–76.
- [23] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207–11.
- [24] H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature materials* **2007**, *6*, 501–6.
- [25] I. A. Baburin, S. Leoni, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2809.
- [26] J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8217–8221.
- [27] I. A. Baburin, S. Leoni, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10152–54.
- [28] T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 2–5.
- [29] T. D. Bennett, D. A. Keen, J.-C. Tan, E. R. Barney, A. L. Goodwin, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3067–71.
- [30] Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, X.-M. Ren, C.-Y. Duan, Y. Xu, S. Gao, X.-Z. You, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5673–85.
- [31] T. D. Bennett, P. Simoncic, S. A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D. A. Keen, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7983–5.
- [32] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [33] J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 492–98.
- [34] T. Hikov, C. A. Schröder, J. Cravillon, M. Wiebcke, K. Huber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 511–21.
- [35] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–3.
- [36] G. A. V Martins, P. J. Byrne, P. Allan, S. J. Teat, A. M. Z. Slawin, Y. Li, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1758–62.
- [37] L. Yang, H. Lu, *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1040–44.

- [38] Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *123*, 1–5.
- [39] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Frišćić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640–3.
- [40] M. Lanchas, D. Vallejo-Sánchez, G. Beobide, O. Castillo, A. T. Aguayo, A. Luque, P. Román, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9930–2.
- [41] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1587–9.
- [42] T. Frišćić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 66–73.
- [43] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001–33.
- [44] M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, “Reticular Chemistry Structure Resource,” kann abgerufen werden unter <http://rcsr.anu.edu.au/>, **2013**.
- [45] Y.-Q. Tian, L. Xu, C.-X. Cai, J.-C. Wei, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1039–44.
- [46] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–68.
- [47] R. Brent, A. J. W. Lobo, D. W. Lewis, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18240–6.
- [48] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–41.
- [49] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–6.
- [50] E. R. Parnham, E. a Drylie, P. S. Wheatley, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4962–6.
- [51] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O’Neill, D. E. Beving, Y. Yan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 535–8.
- [52] R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 442–4.
- [53] J. Kahr, J. P. S. Mowat, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, D. Fairen-Jimenez, P. a Wright, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6690–2.
- [54] P. Mahata, M. Prabu, S. Natarajan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8451–63.
- [55] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2004**, *5*, 368–9.
- [56] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7608–11.
- [57] J. Zhang, X. Bu, *Chem. Commun.* **2008**, 444–6.
- [58] M. G. O’Brien, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4767–82.

- [59] P. G. Vekilov, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 5007–19.
- [60] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2012**.
- [61] P. Bussian, F. Sobott, B. Brutschy, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3901–5.
- [62] S. A. Pelster, W. Schrader, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4310–7.
- [63] S. A. Pelster, R. Kalamajka, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2349–52.
- [64] J. Liu, S. Pancera, V. Boyko, A. Shukla, T. Narayanan, K. Huber, *Langmuir* **2010**, *26*, 17405–12.
- [65] P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis, R. A. van Santen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2083–8.
- [66] E. Antonova, B. Seidlhofer, J. Wang, M. Hinz, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15316–22.
- [67] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–12.
- [68] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–24.
- [69] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177–84.
- [70] B. V. Eroféev, *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR* **1946**, *52*, 511.
- [71] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *55*, 74–77.
- [72] E. E. Finney, R. G. Finke, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *317*, 351–74.
- [73] A. F. Gualtieri, *Phys. Chem. Minerals* **2001**, *28*, 719–728.
- [74] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–22.
- [75] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- [76] J. Liu, J. Rieger, K. Huber, *Langmuir* **2008**, *24*, 8262–71.
- [77] A. A. Al-badr, *Spectroscopy Letters* **1983**, *16*, 613–619.
- [78] M. Hansen, H. . Jakobsen, *Journal of Magnetic Resonance* **1973**, *10*, 74–84.
- [79] A. Behr, M. Becker, S. Reyer, *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 2438–41.
- [80] S. Hulbert, *J. Brit. Ceram. Soc.* **1969**, *6*, 11.
- [81] R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022–33.

-
- [82] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 506–13.
- [83] J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L. G. Benning, *Nanoscale* **2011**, 3, 265–71.
- [84] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366–74.
- [85] S. Unverrichta, M. Hungera, S. Ernsta, H. G. Kargeb, J. Weitkampa, in *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 84* (Eds.: J. Weitkampa, H.G. Kargeb, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier B.V., **1994**, 37–44.
- [86] W. Song, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Chem. Commun.* **2005**, 2951–3.
- [87] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373–82.
- [88] N. A. Khan, I. J. Kang, H. Y. Seok, S. H. Jhung, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 166, 1152–57.
- [89] R. I. Walton, T. Loiseau, D. O’Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3201–09.
- [90] C. I. H. Ashby, C. P. Cheng, E. N. Duesler, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6057–63.
- [91] S. R. Kline, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 895–900.
- [92] S. R. Venna, J. B. Jasinski, M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18030–3.

7 Anhang

A Veröffentlichungen

A1 Artikel

C. A. Schröder, I. Baburin, L. v. Wüllen, M. Wiebcke, S. Leoni, *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/C2CE26045J. Titel: *Subtle Polymorphism of Zinc Imidazolate Frameworks: Temperature-Dependent Ground States in the Energy Landscape Revealed by Experiment and Theory*

T. Hikov, C. A. Schröder, J. Cravillon, M. Wiebcke, K. Huber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 511-521.

Titel: *In-situ static and dynamic light scattering and scanning electron microscopy study on the crystallization of the dense zinc imidazolate framework ZIF-zni*

J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 492-498.

Titel: *Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy.*

J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, M. Wiebcke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8067-8071.

Titel: *Fast Nucleation and Growth of ZIF-8 Nanocrystals Monitored by Time-Resolved In Situ Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering.*

A2 Konferenzbeiträge (Poster)

25. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Hamburg. Autoren: M. E. Schweinefuß, C. A. Schröder, T. Hikov, K. Huber, M. Wiebcke. Titel: *Rapid Synthesis of ZIF-71 Nanocrystals Studied In Situ by Time-Resolved Scattering Experiments.*

16. *Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 2012*, Darmstadt. Autoren: C. A. Schröder, M. Wiebcke.

Titel: *Synthesis of Novel Zinc Imidazolates Studied by In Situ X-Ray Diffraction.*

23. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Erlangen. Autoren: J. Cravillon, C. A. Schröder, A. Rothkirch, H. Bux, J. Caro, M. Wiebcke.

Titel: *Fast synthesis of big ZIF-8 crystals investigated using time-resolved in-situ synchrotron EDXRD in tandem with ex-situ SEM.*

15. *Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 2010*, Berlin. Autoren: C. A. Schröder, J. Cravillon, R. Nayuk, K. Huber, J. Gummel, T. Narayanan, M. Wiebcke.

Titel: *ZIF-8 Nanocrystal Formation: An In-Situ Synchrotron SAXS/WAXS Study.*

15. *Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 2010*, Berlin. Autoren: I. Baburin, **C. A. Schröder**, M. Wiebcke, S. Leoni.
Titel: *Subtle Polymorphism in the Zinc Imidazolate System.*

22. *Deutsche Zeolith-Tagung*, München. Autoren: J. Cravillon, **C. A. Schröder**, R. Nayuk, K. Huber, J. Gummel, M. Wiebcke.
Titel: *First understanding of ZIF-8 nanocrystal formation by time-resolved synchrotron SAXS/WAXS and SLS studies.*

B Lebenslauf

Name	Christian Alexander Schröder
geboren am	02.03.1984
geboren in	Hannover
1990 – 1994	Grundschule Seelze, OT Harenberg
1994 – 1996	Orientierungsstufe Hannover-Ahlem
1996 – 2003	Georg-Büchner-Gymnasium Seelze, Abschluss Abitur
2003 – 2004	Zivildienst
10/2004 – 09/2009	Studiengang Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
03/2009 – 09/2009	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Thema: Die Herstellung nanopartikulärer Doppelhydroxide mit Schichtstruktur
09/2009	Abschluss Diplom Chemiker
ab 10/2009	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover