
**Neue Indium(III)- und Zink(II)-
Imidazolat-Gerüstverbindungen:
Synthesen, Charakterisierungen und
Untersuchungen zu den
Kristallisationsmechanismen**

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

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Maria Elisabeth Schweinefuß

geboren am 05.07.1986 in Vechta

2014

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Josef-Christian Buhl

Tag der Promotion: 09.12.2014

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Indium(III)- und Zink(II)-Imidazolat-Gerüstverbindungen sowie Untersuchungen zu den Kristallbildungsprozessen und zur Phasenselektion mithilfe unterschiedlicher *in situ*- und *ex situ*-Methoden. Das Indium(III)-Imidazolat-System mit den Phasen $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I, -II und -III sowie das Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat-System mit den Polymorphen ZIF-71 (RHO), $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD und ZIF-72 (lcs) wurden intensiv bearbeitet. Außerdem erfolgte die Betrachtung der Phasen ZIF-93 (RHO) und SIM-1 (SOD) mit Zink(II)-Zentren und 4-Formyl-5-methylimidazolat-Linkern (*fmim*) und ZIF-97 (RHO) mit 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat-Linkern (*hymim*).

Die drei hergestellten $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Phasen stellen die ersten dreidimensional *im*-verbrückten Gerüstverbindungen mit Indium(III)-Kationen dar. Die Synthesen erfolgten explorativ solvothermal und ionothermal (in ionischer Flüssigkeit) sowie in der *Him*-Schmelze. Die Strukturlösung der Verbindungen mit Perowskit-analogenem Aufbau gelang erfolgreich aus Pulver-Röntgendaten mit anschließender RIETVELD-Verfeinerung. Die zwischen den beiden Clathratverbindungen $[\text{In}(\text{im})_3]$ -II (Raumgruppe $R\bar{3}$) und -I (Raumgruppe $Im\bar{3}$) auftretende thermisch induzierte, reversible ferroelastische Phasenumwandlung erster Ordnung wurde mithilfe von temperaturvariabler Röntgendiffraktometrie und DSC-Experimenten ausführlich untersucht. Durch die Wahl der Synthesemethode konnte die Hochtemperaturphase $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I, aufgrund der Einlagerung von Gastmolekülen in den Käfig, in der Zusammensetzung $[\text{In}(\text{im})_3] \cdot 0.25G$ (mit *G*: Gastmolekül) bei Raumtemperatur (RT) stabilisiert und charakterisiert werden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen wurden die Gastspezies als *n*-Propylamin, *N,N*-Dimethylamin, *N*-Propylacetamid und *N,N*-Dimethylacetamid identifiziert. Am Beispiel der dichten Phase $[\text{In}(\text{im})_3]$ -III (Raumgruppe $R\bar{3}$) wurde mit *in situ* zeitaufgelöster energiedispersiver Röntgenbeugung erstmals die Kristallisation eines Koordinationspolymers in ionischer Flüssigkeit analysiert.

Für die Phase ZIF-71 mit RHO-Topologie wurde eine einfache RT-Synthesemethode entwickelt, mit der die Herstellung hochkristalliner Nanopartikel mit Größen von etwa 30–60 nm gelingt. Diese weisen eine ebenso hohe Porosität auf wie die in der Literatur beschriebenen ZIF-71-Mikrokristalle. Durch Einsatz des Deprotonierungsmodulators Pyridin konnte die Ausbeute der Nanopartikel deutlich erhöht und ihre Größe auf etwa 100–250 nm eingestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich sowohl Induktionszeit als auch Partikelgröße mit sinkender Linkerkonzentration (bei konstanter Zink(II)-

Konzentration) erhöhen. Die Nukleations- und Wachstumsprozesse, die während der sehr schnellen Bildung von Nanopartikeln mit einer finalen Größe von 150 nm ablaufen, wurden mittels *in situ* Röntgenstreuexperimenten untersucht. Dabei wurde direkt nach dem Mischen der Eduktlösungen die Bildung erster amorpher Nanopartikel beobachtet, die bis auf ≈ 20 nm anwuchsen und deren Konzentration anschließend wieder abnahm. Im weiteren Reaktionsverlauf entstanden größere Nanopartikel, die anfangs vermutlich ebenfalls amorph sind. Die Kristallisation von ZIF-71 erfolgte nach etwa 69 s. Das Ende der Reaktion war bereits nach zwölf Minuten erreicht. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Partikelgröße etwa 150 nm. Außerdem wurde die Bildung von Agglomeraten bestätigt, welche bereits in *in situ* Lichtstreuexperimenten beobachtet worden war.

Im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System wurde während der erstmals beobachteten lösungsvermittelten Phasenumwandlungen $\text{RHO} \rightarrow \text{SOD} \rightarrow \text{lcs}$ die neue Phase $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD mit SOD-Topologie entdeckt. Die phasenreine Darstellung gelang durch Zugabe des einzähnigen Modulators 1-Methylimidazol (1-*mim*), der je nach Konzentration deprotonierend oder als Koordinationsmodulator wirkt; 1-*mim* kann somit zur phasenselektiven Synthese von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD eingesetzt werden. Die Bestimmung der Kristallstruktur konnte mittels einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden. Außerdem wurde die Wirkung weiterer potenzieller Modulatoren (Pyridin, 2,6-Lutidin, Pyrrol) auf die Partikel- und die Phasenbildung untersucht.

In dem System $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ wurde bei RT die lösungsmittelabhängige phasenselektive Kristallisation des Polymorphs mit RHO-Topologie in Methanol und desjenigen mit SOD-Topologie in 1-Propanol beobachtet. Weiterhin erfolgte die Untersuchung der Wirkung unterschiedlicher potenzieller Modulatoren (*n*-Propylamin, Pyridin, 1-*mim*) auf die Systeme $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ und $[\text{Zn}(\text{hymim})_2]$.

Stichworte: Metallimidazolate, ZIFs, Kristallisationsmechanismen

Abstract

This work deals with the synthesis and characterization of new indium(III) and zinc(II) imidazolate framework compounds as well as investigations of the crystallization processes and of the phase selection by means of variable *in situ* and *ex situ* methods. The indium(III) imidazolate system with the phases [In(*im*)₃]-**I**, -**II**, and -**III** as well as the zinc(II) 4,5-dichloroimidazolate system with the polymorphs ZIF-71 (RHO), [Zn(*dcim*)₂]-SOD, and ZIF-72 (lcs) were intensively studied. Furthermore, the examination of the phases ZIF-93 (RHO) and SIM-1 (SOD) with zinc(II) centers and 4-methylimidazole-5-carboxaldehyde linkers (*fmim*), and ZIF-97 (RHO) with 4-hydroxymethyl-5-methylimidazolate linkers (*hymim*).

The three synthesized [In(*im*)₃] phases represent the first three-dimensional *im*-bridged framework compounds with indium(III) cations. The syntheses were carried out explorative solvothermally and ionothermally (in ionic liquid) as well as in the *Him*-melt. The structure determination of the compounds with perovskite-analogous composition succeeded from powder X-ray data followed by a RIETVELD refinement. The thermally induced, reversible ferroelastic first-order phase transformation occurring between the two clathrate compounds [In(*im*)₃]-**II** (space group $R\bar{3}$) and -**I** (space group $Im\bar{3}$) was investigated in detail by means of temperature-variable X-ray diffraction and DSC experiments. By choice of the synthetic method the high-temperature phase [In(*im*)₃]-**I** could be stabilized at room temperature (RT) due to the inclusion of guest molecules in the cage and characterized in the composition [In(*im*)₃]-0.5*G* (with *G*: guest molecule). By means of ¹H-NMR analyses the guest species were identified as *n*-propylamine, *N,N*-dimethylamine, *N*-propylacetamide, and *N,N*-dimethylacetamide. Using the example of the dense phase [In(*im*)₃]-**III** (space group $R\bar{3}$) for the first time the crystallization of a coordination polymer in ionic liquid was analyzed by *in situ* time-resolved energy-dispersive X-ray diffraction.

For the phase ZIF-71 with RHO topology a simple RT synthesis method was developed, which enables the production of highly crystalline nanoparticles with sizes of about 30–60 nm. These exhibit an equally high porosity as the microcrystals described in literature. By application of the deprotonation modulator pyridine the yield of the nanoparticles could be considerably increased and their size could be adjusted to about 100–250 nm. It could be shown that induction time as well as particle size increase with decreasing linker concentration (at constant zinc(II) concentration). The nucleation and growth processes proceeding during the very fast generation of nanoparticles

with a final size of 150 nm were examined by means of *in situ* X-ray scattering experiments. Directly after mixing of the precursor solutions the formation of first amorphous nanoparticles was observed which grew to ≈ 20 nm and whose concentration decreased afterwards. In the following reaction process larger nanoparticles formed which presumably initially were amorphous as well. The crystallization of ZIF-71 took place after about 69 s. The end of the reaction was reached already after twelve minutes. At this point the particle size amounted to about 150 nm. Furthermore, the formation of agglomerates was confirmed which had been observed already in *in situ* light scattering experiments.

In the $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -system during the solution-mediated phase transformation $\text{RHO} \rightarrow \text{SOD} \rightarrow \text{lcs}$, observed for the first time, the new phase $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD with SOD topology was discovered. The phase-pure synthesis succeeded by addition of the monodentate modulator 1-methylimidazole (1-*mim*) which according to concentration acts deprotonating or as a coordination modulator; consequently, 1-*mim* can be applied for the phase-selective synthesis of $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD. The determination of the crystal structure could be carried out by means of a single-crystal X-ray diffraction analysis. Moreover, the effect of further potential modulators (pyridine, 2,6-lutidine, pyrrole) on the particle and phase formation was investigated.

In the system $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ at RT the solvent-dependent phase-selective crystallization of the polymorph with RHO topology in methanol and that with SOD topology in 1-propanol was observed. Furthermore, the investigation of the effect of different potential modulators (*n*-PA, *Py*, 1-*mim*) on the systems $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{hymim})_2]$ was carried out.

Keywords: metal imidazoles, ZIFs, crystallization mechanisms

Danksagung

Ich möchte mich bei einigen Menschen bedanken, ohne deren Unterstützung und Hilfe das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu Beginn danke ich Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Aufnahme in einen tollen Arbeitskreis und die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu können.

Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl danke ich für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Ganz besonders gilt mein Dank meinem Betreuer, Herrn Dr. Michael Wiebcke, der immer bereit war mir bei jeder Fragestellung behilflich zu sein, auch wenn die Problemlösung mal ein wenig mehr Zeit in Anspruch nahm. Ihm danke ich auch für die Auswahl der sehr interessanten Projekte, an denen ich während der gesamten Zeit mit viel Spaß gearbeitet habe.

Für die tolle Zusammenarbeit, viele produktive Diskussionen und die Unterstützung beispielsweise während der Aufenthalte an den Großforschungseinrichtungen möchte ich mich auch bei den anderen Mitgliedern der „MiWi-Gruppe“, Janosch Cravillon, Christian Schröder und Sergej Springer, bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis Behrens, inklusive ehemaligen Mitgliedern, danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die vielen konstruktiven, aber auch die nicht so wissenschaftlichen Diskussionen sowie für die Hilfe bei unterschiedlichen Analysen. Danke auch an meine Laborkollegen für die entspannte Zusammenarbeit in Labor 020.

Vielen Dank an meine Kooperationspartner, Todor Hikov, Igor Baburin und Lisa Diestel für die Beiträge zu dieser Arbeit und an meine HiWis, Chris Netrobenko und Thea Heinemeyer, für die Unterstützung im Bereich der synthetischen Arbeiten.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie, ganz besonders meiner Mutter, Magdalena Schweinefuß, bedanken. Ohne euch wäre ich bestimmt nicht da, wo ich jetzt bin.

Nicht nur für die hilfreichen Beiträge zur Erstellung dieser Dissertation, sondern besonders auch für die Geduld und die Rundum-Unterstützung während der letzten Zeit danke ich Florian Waltz.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	5
2.1	Koordinationspolymere und Metallorganische Gerüstverbindungen	5
2.2	Metallimidazolate und Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen	8
2.3	Gerüstverbindungen mit Perowskit-Struktur.....	15
2.3.1	GLAZER-Notation zur Beschreibung der Oktaederverdrehungen	16
2.3.2	Perowskit-Überstrukturen.....	17
2.3.3	Ferroische Eigenschaften bei Verbindungen mit Perowskit-Struktur	18
2.4	Polymorphie und Phasenumwandlungen	21
2.4.1	Polymorphie und Phasenumwandlungen bei Zeolithischen Zink(II)-Imidazolat-Gerüstverbindungen.....	21
2.4.2	Polymorphie und Phasenumwandlungen bei Verbindungen mit Perowskit-Struktur	25
2.5	Kristallbildungsprozesse.....	28
2.6	Synthesekontrolle durch Verwendung von Modulatoren.....	31
2.7	<i>In situ</i> Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen	34
2.7.1	Energiedispersive Röntgenbeugung.....	34
2.7.2	Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung.....	37
2.7.3	Statische Lichtstreuung	39
3	Analytische Methoden	43
3.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	43
3.2	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	44
3.3	Zeitaufgelöste <i>in situ</i> energiedispersive Röntgenbeugung	44
3.4	Zeitaufgelöste <i>in situ</i> Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung.....	45
3.5	Zeitaufgelöste <i>in situ</i> statische Lichtstreuung.....	46
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	46
3.7	Simultan-Thermoanalyse.....	47
3.8	Dynamische Differenzkalorimetrie	47
3.9	Physisorptionsanalyse	47
3.10	Kernspinresonanzspektroskopie.....	48

4	Synthesen	49
4.1	Synthesen von Indium(III)imidazolaten	49
4.2	Synthesen von Zink(II)-4,5-dichloroimidazolaten.....	50
5	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1	Indium(III)imidazolate mit dreidimensionalen Gerüststrukturen.....	53
5.1.1	Synthesen und erste Charakterisierungen	53
5.1.2	Beschreibung der Kristallstrukturen.....	56
5.1.3	Gastgehalt in den Käfigen der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Strukturen.....	64
5.1.4	Thermische Eigenschaften und chemische Stabilität.....	68
5.1.5	Strukturelle Phasenumwandlungen	72
5.1.6	Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen mithilfe von <i>in situ</i> energiedispersiver Röntgenbeugung	77
5.2	Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen im System Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat.....	87
5.2.1	Synthese von ZIF-71-Nanokristallen.....	87
5.2.2	Lösungsvermittelte Phasenumwandlungen	89
5.2.3	Partikelgrößenkontrolle und Phasenselektion durch Einsatz von Modulatoren.....	91
5.2.4	Charakterisierung der ZIF-71-Nanokristalle.....	105
5.2.5	Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen von ZIF-71- Nanokristallen	109
5.2.6	Synthese von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD	115
5.2.7	Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD	116
5.2.8	Thermische Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD.....	119
5.3	Zeolitische Gerüstverbindungen mit weiteren 4,5-disubstituierten Imidazolatbrücken.....	123
5.3.1	Explorative Synthesen von Zink(II)-Imidazolaten mit 4-Formyl-5-methylimidazolat-Brücken	123
5.3.2	Einfluss von Modulatoren im System $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$	133
5.3.3	Explorative Synthesen von Zink(II)-Imidazolaten mit 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat-Brücken	137
5.3.4	Einfluss von Modulatoren im System $[\text{Zn}(\text{hymim})_2]$	140
6	Zusammenfassung und Ausblick	147
7	Anhang	153

1 Einleitung

Der wirtschaftliche Umsatz, der mit Zeolithen als Adsorbentien in Gastrennungsprozessen, als Katalysatoren in der Erdölaufbereitung und als Wasserenthärter in Waschmitteln gemacht wird, beträgt geschätzte 350 Milliarden US-Dollar pro Jahr.^[1] Zeolithe bilden geladene Netzwerke aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern aus, die Käfig- und Kanalstrukturen aufweisen und als mikroporöse Molekularsiebe bzw. Mikroreaktoren fungieren. Seit etwa 10–15 Jahren werden zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen (engl.: *Zeolitic Imidazolate Frameworks*; ZIFs) intensiv untersucht. Aufgrund der Geometrie des zweizähligen Imidazolatrings liegt in den Metallimidazolat-Koordinationspolymeren ein Metall–Ligand–Metall-Brückenwinkel von etwa 145° vor. Dieser Winkel entspricht dem Bindungswinkel Al–O–Si in alumosilicatischen Verbindungen, sodass ZIFs mit tetraedrisch koordinierten Metallionen ähnliche Gerüsttopologien ausbilden wie Zeolithe. Im Gegensatz zu Zeolithen bieten ZIFs durch die große Variabilität der Metallkationen und der funktionalisierbaren organischen Liganden völlig neue Möglichkeiten zum gezielten Gerüstaufbau und dadurch zur Verbesserung beispielsweise der Sorptionseigenschaften bzw. einen Zugang zu neuen Anwendungsbereichen.^[2] Einige ZIFs zeigen eine relativ gute Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und organischen sowie wässrigen und alkalischen Umgebungen.^[3,4] Die permanent mikroporösen Vertreter unter ihnen sind aufgrund ihrer großen zugänglichen Käfige besonders interessant für potenzielle Anwendungen wie z.B. Gasspeicherung,^[5] Gastrennung,^[6] Katalyse,^[7] Gassensorik^[8] oder gezielte Wirkstofffreisetzungen.^[9]

Die Synthese neuer Verbindungen erfolgt meist eher zufällig bzw. durch empirisches Ausprobieren und erst die Untersuchung ihrer Eigenschaften bringt Aufschluss über potenzielle Anwendungsmöglichkeiten. Das jeweilige Produkt einer Synthese bzw. umgekehrt die erforderlichen Synthesebedingungen für ein gewünschtes Produkt vorherzusagen ist mit dem heutigen

[1] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 58.

[2] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1001.

[3] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15834.

[4] 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, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, *103*, 10186.

[5] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, *Science*, **2008**, *319*, 939.

[6] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16000.

[7] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12365.

[8] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7832.

[9] C.-Y. Sun, C. Qin, X.-L. Wang, G.-S. Yang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, Z.-M. Su, P. Huang, C.-G. Wang, E.-B. Wang, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 6906.

Wissensstand so gut wie unmöglich. Über die atomaren Prozesse, die vor und während der Bildung eines Feststoffes ablaufen (z.B. Keimbildung und Kristallwachstum) und sowohl die Topologie als auch Kristallgröße und -form des finalen Produktes stark beeinflussen, ist bisher nur sehr wenig bekannt. Um in Zukunft die gezielte Synthese neuer kristalliner Feststoffe, die an bestimmte Anwendungen angepasste Charakteristika aufweisen, möglich zu machen, ist die weitere Erforschung der Zusammenhänge zwischen den spezifischen Merkmalen einer Verbindung und ihrer Kristallstruktur nötig, die eng mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften verknüpft ist.^[10] Dabei ist in Systemen, in denen mit einer gegebenen Stoffzusammensetzung unterschiedliche Phasen, sogenannte Polymorphe, auftreten, nicht immer die thermodynamisch stabilste Form die hinsichtlich ihrer Eigenschaften bzw. potenzieller Anwendungen interessante, da sie beispielsweise unporös oder unreaktiv sein könnte. Bei Normalbedingungen metastabile Phasen darzustellen stellt damit eine weitere synthetische Herausforderung dar.

Eine Möglichkeit der Reaktionskontrolle zur Beeinflussung von Kristallgröße und -morphologie von Koordinationspolymeren ergibt sich durch die Zugabe von Modulatoren zur Reaktionsmischung. Diese bestehen aus einzähnigen Liganden, die mit den zwei- oder mehrzähnigen Brückenliganden (Linkern) in Konkurrenz treten, und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen oder Basen, die die Brückenliganden deprotonieren und so die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.^[11,12]

In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung unterschiedlicher Metallimidazolat-Systeme mit verschiedenen Schwerpunkten. Einerseits sollte die Synthese neuer dreidimensional vernetzter Koordinationspolymere mit Indium(III)-Zentren erfolgen. Zuvor waren unter den Imidazolat-Gerüstverbindungen mit Metallkationen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems (Al, Ga, In, Tl) nur die binäre Phase $[\text{Ga}_2(\text{im})_6(\text{Him})]$ ^[13] (mit *im*: Imidazolat) und die ternäre Phase $[\text{Zn}_3\text{In}_2(\text{im})_{12}]$ ^[4] bekannt. Im System $[\text{In}(\text{imdc})_2]$ (mit *imdc*: Imidazolat-4,5-dicarboxylat)^[14,15] erfolgt die Koordination nicht exklusiv über die Stickstoffatome des *im*-Linkers, sondern zusätzlich über die Sauerstoffatome des Carboxylatsubstituenten. Explorativ wurden in dieser Arbeit verschiedene solvothermale Techniken mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln

[10] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2014.

[11] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 4531.

[12] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2130.

[13] A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, *636*, 1333.

[14] Y. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, **2006**, 1488.

[15] Y. Liu, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8446.

sowie Synthesemethoden in ionischer Flüssigkeit und in der Imidazolschmelze angewandt. Dabei wurden drei binäre $[\text{In}(im)_3]$ -Phasen erstmals hergestellt und detailliert charakterisiert. Über die Bildungsmechanismen von Feststoffen in ionischen Flüssigkeiten oder in der Schmelze ist bisher sehr wenig bekannt. Um einen Einblick in die während der Kristallisation ablaufenden Prozesse zu bekommen und um den Einfluss der unterschiedlichen Synthesewege miteinander vergleichen zu können, wurde die Reaktionskinetik unterschiedlich dargestellter Indium(III)imidazolate *in situ* mithilfe energiedispersiver Röntgenbeugungsmethoden untersucht.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf der Entwicklung eines Syntheseweges zur Darstellung von Nanopartikeln der bekannten Zink(II)-imidazol-Phase ZIF-71 (RHO-Topologie) mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(dcim)_2]$ (mit *dcim*: 4,5-Dichloroimidazol)^[5]. Eine Methode zur Einstellung der Partikelgrößen zu entwickeln ist wichtig, um eine Anpassung an unterschiedliche Anwendungsbereiche, z.B. Nanokristalle als Keime zur Herstellung geträgerter kristalliner Membranen,^[16,17] möglich zu machen. Um dies in Zukunft gezielter realisieren zu können, wurden *in situ* Untersuchungen der Kristallisationsmechanismen der ZIF-71 Nanopartikel mithilfe kombinierter Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen sowie statischer Lichtstreuung durchgeführt. Dabei erfolgte auch die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Syntheseparameter, wie beispielsweise Konzentrationsvariationen oder die Zugabe diverser Modulatoren, auf den Reaktionsverlauf und die resultierenden Kristallgrößen. Im $[\text{Zn}(dcim)_2]$ -System war eine zweite Phase, ZIF-72 (lcs-Topologie),^[5] bekannt. Während dieser Arbeit wurde ein weiteres Polymorph mit SOD-Topologie entdeckt, das bei den lösungsvermittelten Phasenumwandlungen $\text{RHO} \rightarrow \text{SOD} \rightarrow \text{lcs}$ als transientes Intermediat auftrat. Die in bestimmter Zusammensetzung der Synthesemischung phasenselektive Wirkung des Modulators 1-Methylimidazol wurde entdeckt und weiter untersucht. Ferner wurde die neue metastabile Phase detailliert charakterisiert.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Zink(II)-Imidazolate mit 4,5-disubstituierten Brückenliganden zu untersuchen, wurden zwei weitere Systeme mit 4-Formyl-5-methylimidazol- (*fmim*) sowie 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol-Linkern (*hymim*) hinsichtlich ihrer Kristallisation aus alkoholischen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und des Einflusses von Modulatoren betrachtet. Im System $[\text{Zn}(fmim)_2]$ waren zwei Polymorphe (RHO- und SOD-Netz)^[18,19] bekannt, für $[\text{Zn}(hymim)_2]$ ^[18] bisher nur

[16] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y.-S. Li, J. Caro, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2262.

[17] J. Caro, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, *82*, 837.

eine Phase mit RHO-Topologie. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine weiteren Polymorphe in diesen Systemen beobachtet werden. Für $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ wurden erste Anzeichen für eine mögliche RHO \rightarrow SOD-Phasenumwandlung beobachtet.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1415: „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen – Präparation, Charakterisierung und *in situ*-Untersuchung der Bildungsmechanismen“ bzw. des Schwerpunktprogramms 1362: „Poröse Metallorganische Gerüstverbindungen“ gefördert und entstand in Kooperation mit Dr. TODOR HIKOV aus dem Arbeitskreis der Physikalischen Chemie von Prof. Dr. KLAUS HUBER an der Universität Paderborn, Dr. IGOR BABURIN von der Arbeitsgruppe für Theoretische Chemie von PD Dr. STEFANO LEONI an der Technischen Universität Dresden sowie M. Sc. LISA DIESTEL aus dem Arbeitskreis der Physikalischen Chemie von Prof. Dr. JÜRGEN CARO an der Leibniz Universität Hannover.

[18] W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O. K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11006.

[19] S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 41.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Koordinationspolymere und Metallorganische Gerüstverbindungen

Koordinationspolymere sind in ein, zwei oder drei Dimensionen unendlich aufgebaute Verbindungen. Sie werden durch Verknüpfung von Metallkationen und organischen Brückenliganden (Linkern), die dazu mindestens zwei geeignete funktionelle Gruppen tragen müssen, ausgebildet.^[20-22] Je nach bevorzugter Koordination der Metallzentren (z.B. tetraedrisch; oktaedrisch) sowie der Geometrie (z.B. linear; gewinkelt) und Zähigkeit der Linker ergeben sich unterschiedliche mögliche Strukturen. In Abbildung 1 sind einige Beispiele denkbarer Strukturen von Koordinationspolymeren schematisch gezeigt, die mit linearen, zweizähligen Brückenliganden eingenommen werden können.^[23] Mit drei-, vier- oder mehrzähligen Liganden mit unterschiedlicher Geometrie erhöht sich die strukturelle Vielfalt deutlich. Schwächere nicht-kovalente Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen bestimmen die Packung der Ketten und Schichten. Koordinationspolymere sind im Allgemeinen unlöslich, können jedoch in einigen Lösungsmitteln unter Zersetzung gelöst werden. Der Begriff der metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *Metal-Organic Frameworks*; MOFs) wurde lange Zeit weitestgehend synonym mit dem der Koordinationspolymere verwendet. Vor Kurzem wurden Definitionen dieser Begriffe von einer Arbeitsgruppe der Abteilung für anorganische Chemie der „*International Union of Pure and Applied Chemistry*“ (IUPAC) vorgeschlagen.^[24,25] Demnach ergeben sich hierarchische Begriffsdefinitionen (Abbildung 2), wobei der allgemeinste Oberbegriff der der Koordinationsverbindungen ist. Dieser umfasst im weitesten Sinne alle Verbindungen, in denen koordinative Bindungen zwischen Metallzentrum und Liganden bestehen. Die Voraussetzung der Gruppe der Koordinationspolymere ist, dass sich die Koordinations-einheiten in mindestens einer Dimension unendlich wiederholen. Eine Untergruppe der Koordinationspolymere stellen die Koordinationsnetzwerke

[20] C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 14, 2781.

[21] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.

[22] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.

[23] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2366.

[24] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3001.

[25] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1715.

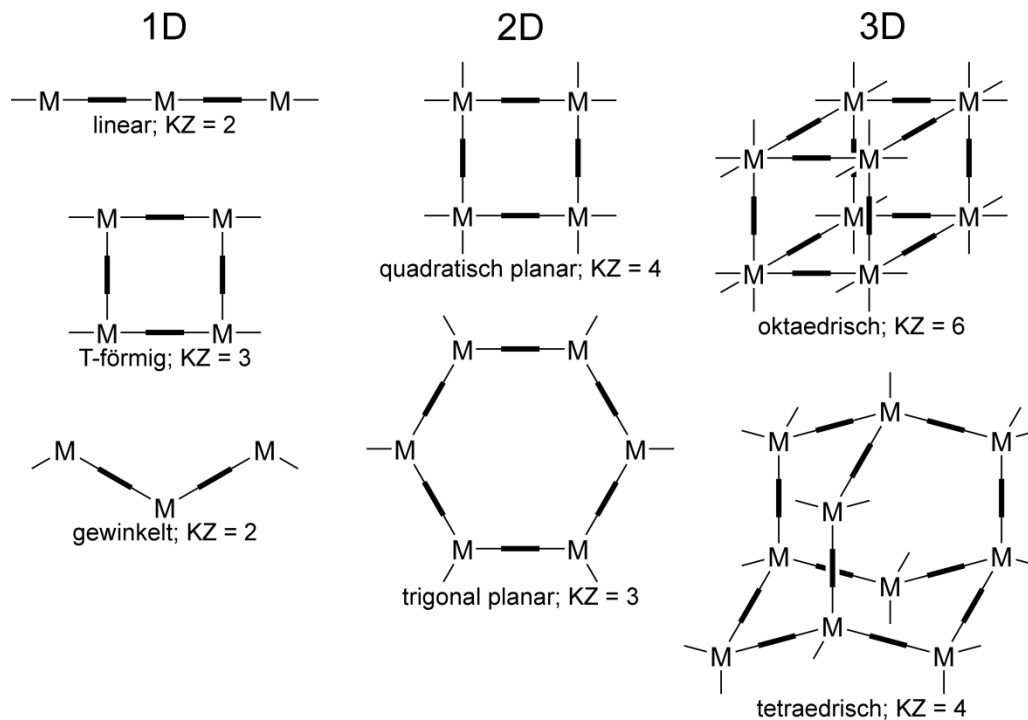


Abbildung 1: Schematische Darstellung einiger Beispiele von möglichen in ein, zwei oder drei Dimensionen unendlichen Koordinationsnetzwerken mit linearen zweizähligen Brückenliganden (fette Striche). Die Metallzentren M haben unterschiedliche Koordinationsgeometrien und -zahlen (KZ); angepasst nach [23].

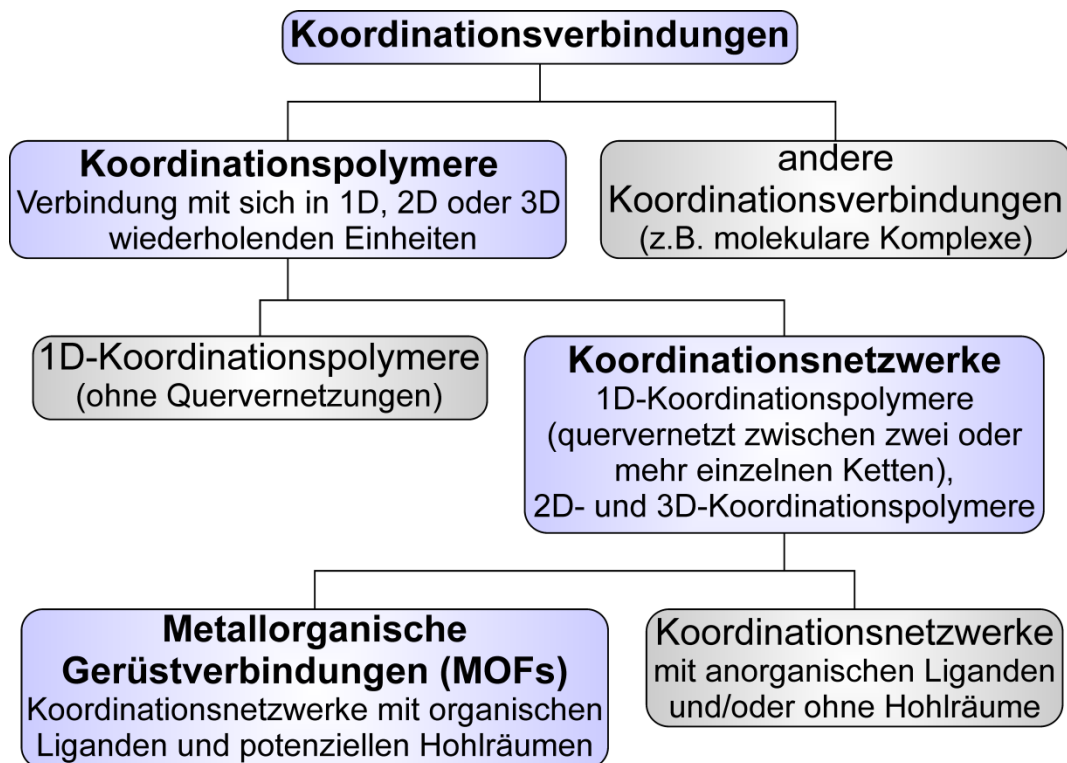


Abbildung 2: Schematische, hierarchische Darstellung der Bezeichnungen der unterschiedlichen Koordinationsverbindungen, wie sie von der IUPAC-Arbeitsgruppe vorgeschlagen wurden; angepasst nach [24].

dar. Diese beschreiben alle zwei- und dreidimensional ausgedehnten Strukturen, sowie eindimensionale Koordinationspolymere, bei denen Quervernetzungen zwischen zwei oder mehr einzelnen Ketten bestehen sowie Schleifen oder Spiro-Verknüpfungen auftreten. Der Begriff der metallorganischen Gerüstverbindungen beschreibt wiederum eine Untergruppe der Koordinationsnetzwerke. MOFs beinhalten organische Liganden und die Netzwerke haben potenziell Hohlräume, in die Gastmoleküle aufgenommen werden können. Sie zeigen also potenzielle Porosität. Die Einteilung erfolgt dabei unabhängig davon, ob eine Verbindung kristallin ist oder nicht, da viele Systeme dynamisch auf Temperatur, Druck oder andere Stimuli, wie z.B. Gastmoleküle, reagieren. Dabei können Veränderungen der Porosität oder des Gastgehalts in den Hohlräumen auftreten. Es wurde ebenfalls empfohlen spezielle Eigenschaften der MOFs in ihren Bezeichnungen anzugeben, wie beispielsweise den dreibuchstabigen Netzwerkcode aus der „*Reticular Chemistry Structure Resource*“ Datenbank (RCSR)^[26] (siehe auch Kapitel 2.2), einzelne Konstituenten (z.B. Imidazolat-MOF) oder Eigenschaften der Verbindung (z.B. poröser MOF).^[25] Verbindungen, bei denen Gastmoleküle aufgrund der geringen Größe der Porenfenster oder der umgebenden Kanäle nicht aus den Hohlräumen entfernt werden können, werden Einschlussverbindungen oder Clathrate genannt.

[26] M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1782; <http://rcsr.anu.edu.au/>

2.2 Metallimidazolate und Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen

Metallimidazolate sind Koordinationspolymere, bei denen Metallkationen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen (z.B. Ag(I), Cu(I), Cu(II), Zn(II)) durch *im*-Linker (*im*: Imidazolat) verbunden sind. Dabei können sich eindimensionale Ketten, zweidimensionale Schichten oder dreidimensionale Gerüste ergeben.^[27] Mit einwertigen Metallzentren (linear verknüpfend) ist die Bildung von Zickzack-Ketten oder Helixstrukturen möglich. Zweiwertige Kationen führen, je nach bevorzugter Koordinationsumgebung (tetraedrisch; quadratisch-planar), zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken. Zusätzlich sind auch gemischt-valente Imidazolatverbindungen mit unterschiedlich koordinierten Metallzentren, wie beispielsweise $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{im})_4]$, bekannt. Dabei können jeweils auch nicht-poröse Topologien, wie z.B. *coi* und *zni* im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System, auftreten.^[2] In Metallimidazolaten beträgt die Metall–Stickstoff-Koordinationszahl meist 2 oder 4, bisher sind nur zwei Verbindungen mit einer Koordinationszahl von 6 beschrieben worden, $[\text{Ga}_2(\text{im})_6(\text{Him})]^{[13]}$ mit Gallium(III) und $[\text{Zn}_3\text{In}_2(\text{im})_{12}]^{[4]}$ mit Indium(III). In der Verbindung $[\text{In}(\text{imdc})_2]$ (mit *imdc*: Imidazolat-4,5-dicarboxylat)^[14,15] kommt eine Koordinationszahl von 6 nur dadurch zustande, dass zusätzlich zu den Stickstoff- auch die Sauerstoffatome der Carboxylat-substituenten an das Metallzentrum koordinieren.

Eine besondere Klasse von Metallimidazolaten sind solche mit Tetraedergerüsten, die zeolithischen Imidazolat-Gerüstverbindungen. Diese stellen, falls sie potenzielle Porosität aufweisen, eine Untergruppe der MOFs (vgl. Kapitel 2.1) dar. Die dreidimensional unendliche Struktur wird aufgebaut von tetraedrisch koordinierten zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen (z.B. Zn(II), Co(II), Cd(II)) und verbrückenden zweizähligen Imidazolat-Anionen. Der Brückenwinkel $\text{M}-\text{im}-\text{M}$ (M: Metall) ist dabei aufgrund der Geometrie des Imidazolrings ähnlich dem mittleren Si–O–Si- (bzw. Si–O–Al-) Winkel ($\approx 145^\circ$) in (alumo-)silicatischen Verbindungen wie den Zeolithen (Abbildung 3). In beiden Verbindungsklassen ist der Tetraeder T (SiO_4 bzw. $[\text{M}(\text{im})_4]$) das primäre Bauelement. Durch die Eckenverknüpfung der Tetraeder und die Rotationsflexibilität um eine Si–O- bzw. M–N-Bindung können mit einem Tetraederwinkel von 109.5° T···T···T-Bindungswinkel von $\approx 74^\circ$ – 145° realisiert werden (Abbildung 4).^[28] Die Bildung vier- bis zehngliedriger planarer Ringe als sekundäre Baueinheiten ist möglich. Die Kristalle der Metallimidazolatverbindungen weisen somit neutrale Tetraeder-Gerüststrukturen auf, deren

[27] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, **2006**, 1689.

[28] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Wenig, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 4146.

zugrunde liegende Topologien denen alumosilicatischer Gerüste, zu denen auch die porösen (offenen) Zeolithe gehören, ähneln. In letzter Zeit hat sich aufgrund dieser Analogie die Bezeichnung zeolithische Imidazol-Gerüstverbindungen (engl.: *Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs*) durchgesetzt,^[1] obwohl dies im Fall der nicht-porösen (dichten) ZIF-Phasen nicht korrekt ist.

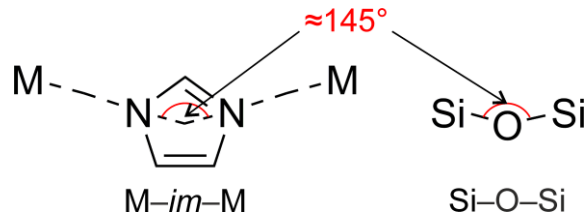


Abbildung 3: Der Brückenwinkel in ZIFs, *M-im-M*, entspricht dem bevorzugten Si-O-Si-Winkel von $\approx 145^\circ$ in Zeolithen.

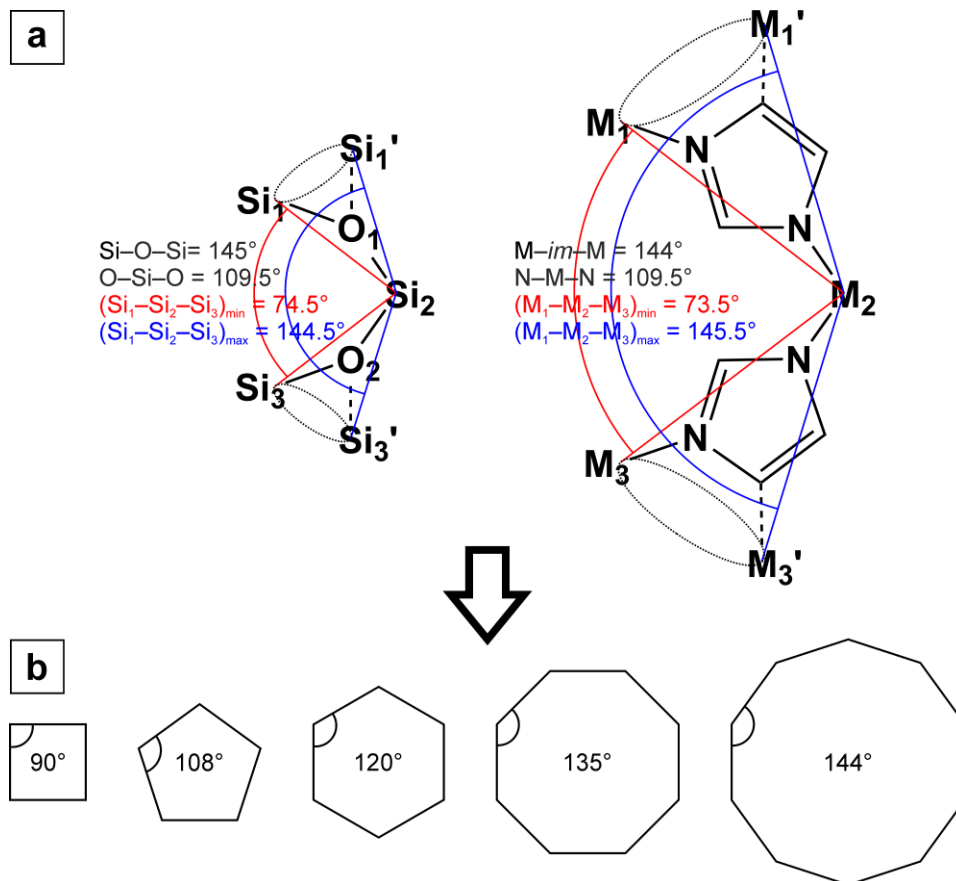


Abbildung 4: Schematische Darstellung a) der Flexibilität der T-T-T-Winkel durch die Rotation um eine Si-O- bzw. M-N-Bindung in (Alumo-)Silicat- und Metallimidazolgerüsten und b) einiger möglicher daraus resultierender Ringe als sekundäre Baueinheiten; angepasst nach [28].

ZIFs konnten bereits mit mehr als 30 unterschiedlichen Topologien synthetisiert werden, unter denen sich auch einige befinden, die bei den Zeolithen bisher nicht bekannt sind.^[1] Die zugrundeliegenden dreidimensionalen Netze, in denen die Metallkationen durch die Knoten und die Imidazolat-Brückenliganden als die Verbindungen zwischen diesen repräsentiert werden, werden wie die Zeolithgerüste mit einem dreibuchstabigen Code beschrieben. Die Codes für alle bisher bekannten Netze, auch mit anderer Dimensionalität und Bindigkeit, sind zusammen mit Beschreibungen ihres Aufbaus in der Topologiedatenbank RCSR^[26] hinterlegt. Für die Alumosilicat-analogen ZIF-Strukturen werden die gleichen Symbole verwendet, die auch die Zeolithtypen codieren. Es werden in diesen Fällen Großbuchstaben (z.B. SOD für Sodalith) verwendet. ZIF-Topologien, für die keine analogen Zeolithe existieren, werden mit Kleinbuchstaben (z.B. zni) bezeichnet. Die große Vielfalt an Verbindungen in der Stoffklasse der ZIFs (>100)^[1] ist nicht nur auf die diversen Topologien oder auf eine Modifikation durch Substitution der Metallkationen, sondern hauptsächlich auf die Variabilität der Imidazolat-Liganden durch Einführung verschiedener Substituenten zurückzuführen.^[2] Außerdem sind ZIFs mit gemischten Liganden, beispielsweise ZIF-74 mit 6-Methylbenzimidazolat und 2-Nitroimidazolat (GIS-Netz) bekannt. Welche Topologie jeweils auftritt ist abhängig von den Wechselwirkungen der Linker bzw. der Substituenten an den Linkern untereinander in Kombination mit Syntheseparametern wie z.B. den Lösungsmitteln oder anderen Zusätzen wie Amininen, die strukturdirigierende Effekte haben können.^[28] Neben den ZIFs, die permanent poröse Käfigstrukturen mit variablen Hohlraumdurchmessern von bis zu $\approx 35 \text{ \AA}$ (ZIF-100)^[29] einnehmen, sind auch solche bekannt, die dichte, nicht-poröse Netze aufbauen.^[4] Je nach Reaktionsbedingungen können unterschiedliche Gerüste mit der gleichen chemischen Zusammensetzung, d.h. polymorphe Formen (siehe Kapitel 2.4.1) gebildet werden. Dabei lässt sich jedoch nur bei den gastfreien Verbindungen von „echten“ Polymorphen in einem ZIF-System sprechen.

Die strukturelle Vielfalt der Metallimidazolate führt zu einer Vielzahl potenzieller Anwendungen. Einige ZIFs zeigen eine hohe thermische und chemische Stabilität (z.B. gegenüber wässrigen, organischen und basischen Medien), was sich auf die starke koordinative M–N-Bindung zwischen Metallkation und Stickstoffatom des Imidazolatliganden zurückführen lässt. Im Vergleich zu den meisten metallorganischen Gerüstverbindungen mit Carboxylatbrücken beispielsweise ist die Hydrolysebeständigkeit der Imidazolatgerüste deutlich größer, da die Hydrophobizität der Liganden einen

[29] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2008**, *453*, 207.

Angriff der Hydroxidionen auf die Metallzentren und damit die Auflösung des Netzwerks verhindert.^[3] Außerdem ist die Bindungsstärke der M–N-Bindungen und somit auch die Aktivierungsenergie für einen Bindungsbruch höher als die der M–Carboxylat-Bindungen. Substituenten am Imidazolring können dabei zusätzlich über günstige Inter-Linker-Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Struktur beitragen. Im Vergleich zu Zeolithen, in denen der Si···Si-Abstand $\approx 3 \text{ \AA}$ beträgt, weisen ZIFs mit einem doppelt so großen entsprechenden M···M-Abstand von $\approx 6 \text{ \AA}$ deutlich größere Käfige auf.^[4] Dadurch ergibt sich auch eine bedeutend höhere innere Oberfläche, was ZIFs besonders für Sorptionsanwendungen, z.B. in Energie- und Umwelt-relevanten Prozessen wie unter anderem der Wasserstoff-Reinigung und -Speicherung, der Erdgas- und Biokraftstoff-Aufarbeitung oder der Reinigung von Kraftwerksemissionen, interessant macht.^[30] Durch die Einführung von Substituenten entstehen kovalent funktionalisierte, einstellbare (z.B. hydrophil/hydrophob) Käfig- bzw. Kanaloberflächen und Porenöffnungen, wodurch verbesserte Sorptionseigenschaften (z.B. höhere Selektivitäten) möglich sind.^[1] Die großen Hohlräume sind meist durch kleine Porenöffnungen verbunden, wodurch sich zusätzlich Molekularsieb-Eigenschaften ergeben können. Neben reversibler Gasspeicherung und Gastrennung kann das Porensystem von ZIFs aufgrund der enthaltenen Übergangsmetallionen für katalytische Anwendungen genutzt werden und außerdem ist eine post-synthetische Modifikation der Liganden möglich. BANERJEE *et al.* haben beispielsweise für ZIF-68, ZIF-69 und ZIF-70 (GME-Topologie) gezeigt, dass diese eine außergewöhnlich hohe Affinität und Aufnahmekapazität für CO₂ aufweisen.^[5] In Gas-Durchbruchmessungen wurden dabei hohe CO₂/CO-Selektivitäten beobachtet, die auch die Selektivität des industriell genutzten Adsorptionsmittels BPL-Aktivkohle deutlich übertrafen. All diese Eigenschaften der ZIFs führen zu einem großen Interesse an der Erforschung ihrer Eigenschaften sowie einer kontrollierten Synthese.

Die in dieser Arbeit untersuchten Zink(II)-ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazol-Linkern weisen RHO-, SOD- und lcs-Topologien (lcs: *lattice complex S**) auf (Abbildung 5). Die porösen Gerüststrukturen RHO und SOD sind von den Zeolithen Rho bzw. Sodalith bekannt, während das nicht-poröse lcs-Gerüst bisher nur in der Zink(II)-4,5-dichlorimidazol-Verbindung ZIF-72^[5] beobachtet wurde. Die käfigartigen strukturellen Baueinheiten oder „Tiles“ (Bausteine) im Sinne der mathematischen „Tiling“-Theorie^[31] der RHO-Struktur sind der α -Käfig oder abgestumpfte Kuboktaeder, [4¹².6⁸.8⁶], und der Doppel-Achtring d8r, [4⁸.8²], der gleichzeitig das größte Porenfenster (Achtring)

[30] A. W. Thornton, D. Dubbeldam, M. S. Liu, B. P. Ladewig, A. J. Hill, M. R. Hill, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 7637.

[31] V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Acta Cryst.*, **2007**, A63, 418.

beschreibt. Dadurch ergibt sich ein dreidimensionales Kanalsystem mit relativ großen Hohlräumen. Die ebenfalls kubische SOD-Struktur wird ausschließlich aus β -Käfigen oder abgestumpften Oktaedern, $[4^6.6^8]$, aufgebaut. Die größte Porenöffnung hierbei ist der Sechsring. Der β -Käfig ist kleiner als der α -Käfig, Verbindungen mit SOD-Topologie weisen also eine höhere Gerüstdichte und geringere innere Oberflächen auf als solche mit RHO-Topologie. Der Baustein des dichten lcs-Netzwerks ist ein $[6^5]$ -Käfig. Durch Verknüpfung dieser Käfige entstehen in vier verschiedene Richtungen, die den Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle entsprechen, verlaufende Kanäle, die aus miteinander verbundenen, gegeneinander verdrehten Sechsringen in Sesselkonformation bestehen. Die Kanäle sind in einer kubischen Stabpackung angeordnet. In ihrem Inneren ist kein ausreichend großer Hohlraum, der Gastmoleküle aufnehmen könnte, vorhanden.

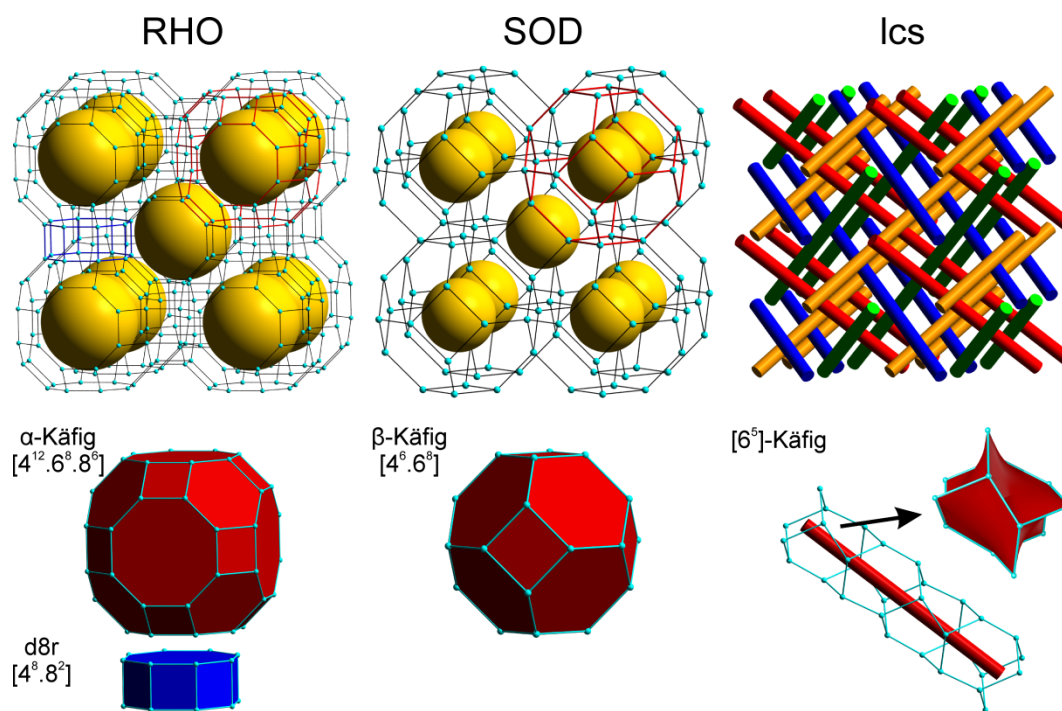


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Topologien RHO, SOD und lcs mit ihren jeweiligen Baueinheiten.

In dieser Arbeit wurden zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen mit drei unterschiedlichen disubstituierten Brückenliganden, 4,5-Dichloroimidazolat (*dcim*), 4-Formyl-5-methylimidazolat (*fmim*) und 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hymim*), näher betrachtet (Abbildung 6). Im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -sowie im $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System sind jeweils Polymorphe mit unterschiedlichen Netzwerktopologien bekannt, während $[\text{Zn}(\text{hymim})_2]$ bisher nur mit RHO-Struktur beobachtet wurde. Die mit den drei unterschiedlichen Linkern

auftretenden Topologien sowie die jeweiligen Benennungen in der Literatur sind in Tabelle 1 angegeben.

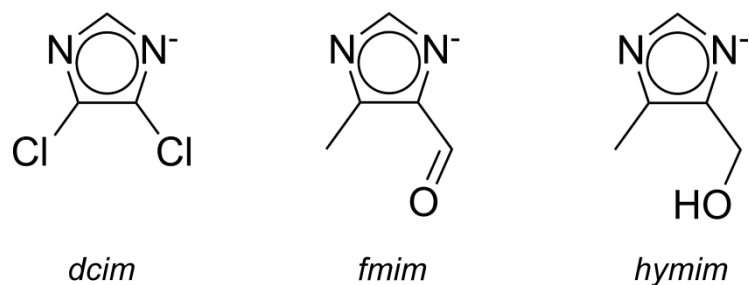


Abbildung 6: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten 4,5-disubstituierten Imidazolat-Brückenliganden: 4,5-Dichloroimidazolat (*dcim*), 4-Formyl-5-methylimidazolat (*fmim*) und 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hymim*).

Tabelle 1: Aufstellung der mit den Brückenliganden *dcim*, *fmim* und *hymim* auftretenden Netzwerke und Zuordnung der in der Literatur bekannten Bezeichnungen.

Brückenligand	Topologie	Bezeichnung
	RHO	ZIF-71 ^[5]
<i>dcim</i>	SOD	[Zn(<i>dcim</i>) ₂]-SOD*
	lcs	ZIF-72 ^[5]
<i>fmim</i>	RHO	ZIF-93 ^[18]
	SOD	SIM-1 ^[19] ZIF-94 ^[32]
<i>hymim</i>	RHO	ZIF-97 ^[18]

*: Die Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt und war in der Literatur zuvor nicht bekannt.

Im Hinblick auf die Fähigkeit zur Stofftrennung wurden die Sorptionseigenschaften des ZIF-71 Netzwerks in der Literatur sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Simulationen der Sorption von Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH) und H₂O zeigen, dass bei geringem Druck kein H₂O in die hydrophoben Hohlräume gelangt. Somit ergibt sich eine selektive Adsorption von Alkoholen gegenüber H₂O.^[33] Im Vergleich mit experimentellen Daten wird deutlich, dass die reale Wasseraufnahme deutlich größer ist als

[32] W. Morris, N. He, K. G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi, B. B. Laird, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 24084.

[33] A. Nalaparaju, X. S. Zhao, J. W. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11542.

vorausgesagt. Lively *et al.* vermuteten, dass eine Wassersorption an der äußeren Oberfläche der ZIF-71 Partikel, die im Gegensatz zum inneren Netzwerk nicht hydrophob ist, durch Anlagerung einer Monolage möglich ist.^[34] Pervaporationsuntersuchungen mit ZIF-71 sowohl als geträgerte kristalline Membran als auch eingebunden in eine Polymermatrix („Mixed Matrix Membrane“; MMM) bestätigen die Trenneigenschaften durch selektive Adsorption von Alkoholen gegenüber H₂O.^[35,36] Durch Retention des Wassers ist ZIF-71 damit fähig Stoffgemische aufzureinigen. Weitere potenzielle Anwendungsbereiche für ZIF-71 ergeben sich dadurch, dass postsynthetische Modifikationen, z.B. der Austausch der Metallzentren oder der Brückliganden, ohne Veränderung der Gerüststruktur, also unter Fortbestand der permanenten Porosität, möglich sind. So lassen sich beispielsweise katalytisch aktive Zentren einfügen.^[37,38] Für ZIF-72 mit dem nicht-porösen lcs-Netzwerk hingegen sind bisher keine interessanten Eigenschaften bekannt.

Die Systeme [Zn(*fmim*)₂] und [Zn(*hymim*)₂] wurden in der Literatur ebenfalls theoretisch sowie experimentell mit dem Schwerpunkt auf ihren Sorptionseigenschaften, insbesondere der CO₂-Sorptions, untersucht. MORRIS *et al.* beschrieben beispielsweise, dass ZIF-93 sowie ZIF-97 mit RHO-Topologie und asymmetrisch 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern im Vergleich zu ZIF-71 durch die elektrostatischen Wechselwirkungen eine etwa doppelt so hohe CO₂-Aufnahme zeigen.^[18] Außerdem beobachteten die Autoren, dass bei niedrigen Drücken die Aufnahmekapazität der SOD-Phase ZIF-94 bzw. SIM-1 gegenüber der RHO-Phase mit größeren Poren erhöht ist.^[32] AGUADO *et al.* führten mit geträgerten kristallinen SIM-1-Membranen Experimente zur Trennung von Gasgemischen durch, wobei sich ebenfalls die CO₂-Selektivität gegenüber N₂ und H₂O zeigte.^[19] Daneben ist ebenfalls von AGUADO *et al.* die Nutzung von SIM-1 im Verbund mit Keramikperlen als Katalysator in der Hydrierung von Ketonen beschrieben worden.^[39] Am Beispiel von ZIF-93 konnte gezeigt werden, dass eine verbesserte Stabilisierung gegen Hydrolyse, welche für potenzielle Anwendungen wichtig sein kann, erreicht wird, indem die Linker an der äußeren Schale der Partikel gegen Imidazolate mit stärkerer Hydrophobizität (z.B. 5,6-Dimethylbenzimidazol) ausgetauscht werden, wobei der strukturelle Aufbau erhalten bleibt.^[40]

[34] R. P. Lively, M. E. Dose, J. A. Thompson, B. A. McCool, R. R. Chance, W. J. Koros, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8667.

[35] X. Dong, Y. S. Lin, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1196.

[36] S. Liu, G. Liu, X. Zhao, W. Jin, *J. Membr. Sci.*, **2013**, 446, 181.

[37] H. Fei, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 4011.

[38] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18082.

[39] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7999.

2.3 Gerüstverbindungen mit Perowskit-Struktur

Die in dieser Arbeit erstmals hergestellten Indium(III)imidazolate haben, wie später gezeigt wird, Perowskit-analoge Strukturen. Daher soll hier zunächst näher auf anorganische Perowskite und einige ihrer Eigenschaften eingegangen werden.

Der Perowskit-Strukturtyp ist benannt nach dem Mineral Perowskit mit der Formel CaTiO_3 . Strukturen dieses Typs treten bei vielen anorganischen ABX_3 -Verbindungen auf, deren Kation A größer als das Kation B ist. Die A-Kationen (z.B. Ca(II)) und X-Anionen (z.B. O(II)) bilden zusammen eine kubisch-dichteste Kugelpackung AX_3 mit geordneter Verteilung der beiden Ionensorten.^[41,42] A ist dabei von zwölf X-Anionen in Form eines Kuboktaeders umgeben (Abbildung 7a). Die B-Kationen (z.B. Ti(IV)) besetzen $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken, die ausschließlich von sechs X-Ionen gebildet werden. Für die Anionen X ergibt sich eine oktaedrische $[4+2]$ -Koordination ($4\cdot\text{A} + 2\cdot\text{B}$). Die Perowskit-Struktur lässt sich auch durch ihre Analogie zur Rheniumoxid-Struktur, ReO_3 , (pcu-Topologie) beschreiben (Abbildung 7b), die sich ergibt, wenn der kuboktaedrische Käfig, den die X-Ionen aufspannen, unbesetzt ist. Der ReO_3 -Strukturtyp stellt eine kubische BX_3 -Struktur dar, die aus in den drei Raumrichtungen eckenverknüpften BX_6 -Oktaedern aufgebaut ist. Der B–X–B-Brückenwinkel beträgt dabei 180° . Bei beiden Strukturtypen kann, ausgehend von den soeben beschriebenen idealen Strukturen mit der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, eine Verdrehung der Oktaeder auftreten. Diese Strukturverzerrung führt zu einer dichteren Packung und einer Erniedrigung der Symmetrie. In Verbindungen mit Perowskit-Struktur kann durch die Oktaederverdrehungen eine Anpassung an die Größe des A-Ions erfolgen, außerdem werden damit unterschiedliche Koordinationszahlen und -polyeder für die Ionensorten ermöglicht. Mithilfe des von GOLDSCHMIDT^[43] beschriebenen Toleranzfaktors t kann aus dem Größenverhältnis der Ionenradien R das Ausmaß der Strukturverzerrung abgeschätzt werden:

$$t = \frac{R(\text{A}) + R(\text{X})}{\sqrt{2} [R(\text{B}) + R(\text{X})]} \quad (1)$$

Die Ausbildung der Perowskit-Struktur erfolgt in einem Bereich von $0.8 \leq t \leq 1$. Für ABX_3 -Verbindungen mit $0.89 \leq t \leq 1$ wird die unverzerrte, kubische Struktur

[40] X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, W. Yang, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9140.

[41] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Verlag, **2006**, 5. Auflage.

[42] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Technik Verlag, **1998**, 18. Auflage.

[43] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **1962**, 14, 477.

beobachtet, während im Bereich $0.8 \leq t \leq 0.89$ unterschiedlich verzerrte Varianten auftreten. Mechanismen der Strukturverzerrung sind neben der genannten kooperativen Oktaederverdrehung auch eine Verschiebung der Kationen B aus den Oktaederzentren sowie eine Verzerrung der BX_6 -Oktaeder. Als Repräsentant auch aller verzerrter Strukturen wird die ideale kubische Perowskit-Struktur als Aristotyp bezeichnet. Die verzerrten Strukturen niedrigerer Symmetrie sind die Hettotypen.^[44] Die Strukturbeziehungen zwischen Aristotyp und Hettotyp bzw. den einzelnen Hettotypen folgen in der Regel Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen.

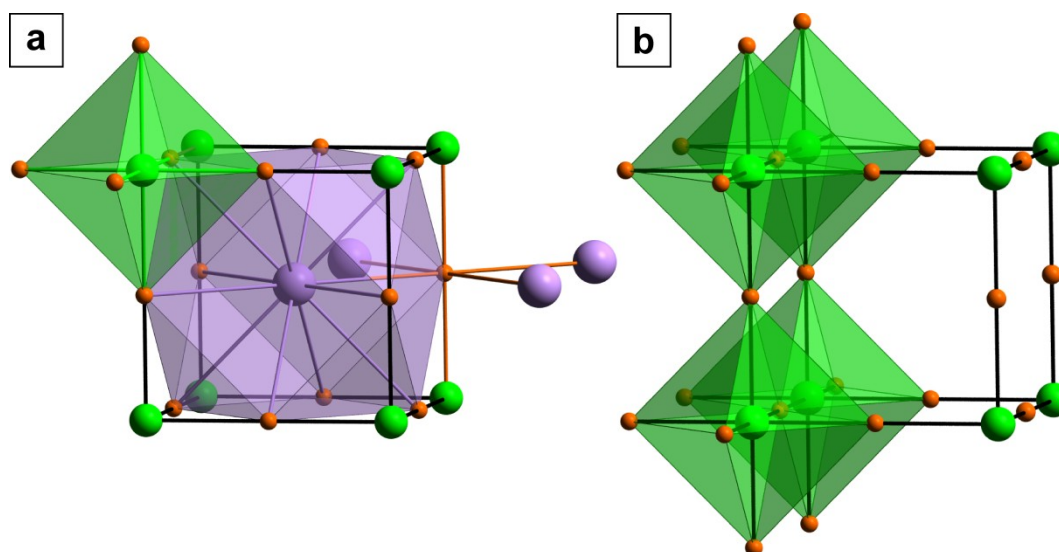


Abbildung 7: Darstellungen der aristotypischen Strukturen von a) idealem kubischen Perowskit ABX_3 und b) Rheniumoxid BX_3 ; Farbkodierung: lila: A-Kationen, X_{12} -Kuboktaeder; grün: B-Kationen, X_6 -Oktaeder; orange: X-Anionen.

2.3.1 GLAZER-Notation zur Beschreibung der Oktaederverdrehungen

GLAZER hat eine Methode vorgestellt, mit der die kooperative Verdrehung der Oktaeder bezüglich der drei Raumrichtungen für alle möglichen Verdrehungsarten, bei denen maximal eine Verdopplung der Gitterkonstanten des Aristotyps auftritt, beschrieben werden kann.^[45,46] Die Drehung eines der eckenverknüpften BX_6 -Oktaeder um eine der Raumrichtungen bringt immer eine Drehung der senkrecht zur Drehachse angrenzenden Oktaeder mit gleichem Betrag in die entgegengesetzte Richtung mit sich. Entlang der Drehachse können die benachbarten Oktaeder dabei entweder die gleichen oder entgegengesetzte Drehrichtungen aufweisen. Die B–X–B-Brückenwinkel in den Richtungen senkrecht zur Drehachse verringern sich durch die Drehung auf

[44] O. Bock, U. Müller, *Z. Anorg., Allg. Chem.*, **2002**, 628, 987.

[45] A. M. Glazer, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 3384.

[46] P. M. Woodward, *Acta Cryst.*, **1997**, B53, 32.

$<180^\circ$. Um die Rotationen um die jeweiligen kubischen Achsen (vor den Verdrehungen) zu beschreiben, werden zwei Parameter benutzt. Die Abfolge von drei Buchstaben, abc , beschreibt den Betrag der Drehwinkel um $[100]$, $[010]$ und $[001]$ relativ zu den anderen Achsen. Bei Drehungen um den gleichen Betrag in mehreren Richtungen wird der jeweilige Buchstabe wiederholt, die Bezeichnung aac beispielsweise bedeutet, dass die gleiche Drehung um $[100]$ und $[010]$ erfolgt, diese sich jedoch von der Rotation um die $[001]$ -Achse unterscheidet. Der Exponent, $+$ oder $-$, zeigt an, ob die in Richtung einer Drehachse aufeinander folgenden Oktaeder Rotationen in die gleiche ($+$) oder entgegengesetzte ($-$) Richtungen aufweisen (Abbildung 8). In einer Perowskit-Struktur, in der die Oktaederverdrehung beispielsweise mit $a^+a^+a^+$ beschrieben wird, sind also sowohl Drehrichtung als auch Drehwinkel in Richtung aller drei pseudo-kubischen Achsen gleich. Tritt entlang einer Achse keine Rotation auf, wird der Exponent 0 benutzt. Alle Oktaederverdrehungstypen zusammen mit der jeweiligen Raumgruppe sind bei WOODWARD tabelliert.^[46]

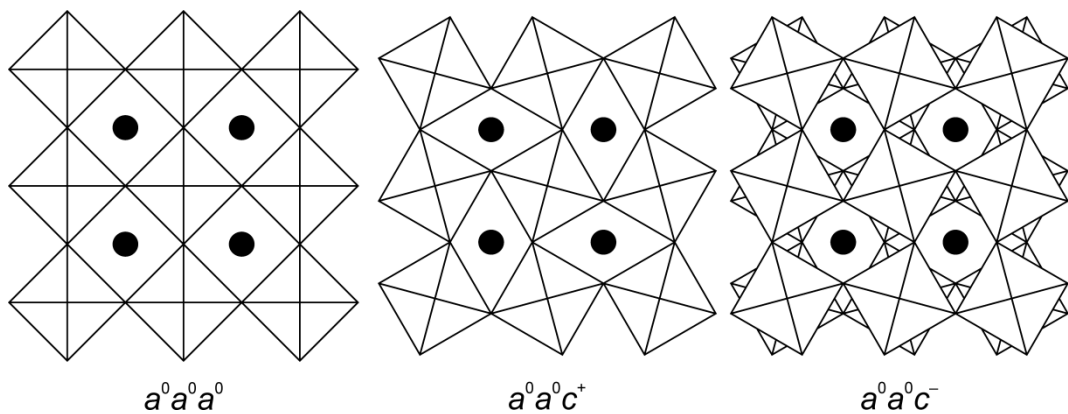


Abbildung 8: Perowskit-Strukturen mit unterschiedlichen Oktaederverdrehungen und ihrer Beschreibung mit der GLAZER-Notation^[45]; Blick auf die BX_6 -Oktaeder in Richtung der (pseudo-)kubischen c -Achse; die schwarzen Kreise repräsentieren die A-Kationen; angepasst nach [46].

2.3.2 Perowskit-Überstrukturen

Wird einer der Kationenplätze der Perowskit-Struktur, A oder B, von zwei unterschiedlichen Spezies, z.B. A' und A'' im Verhältnis 1:3, besetzt, kann sich eine Perowskit-Überstruktur ergeben, wenn die Substitution geordnet stattfindet. Dabei erniedrigt sich die Symmetrie der Struktur entsprechend einer Obergruppe-Untergruppe-Beziehung. Im betrachteten Fall erfolgt eine Verdopplung der Kanten der ursprünglichen Elementarzelle in allen drei Richtungen (Verachtfachung der Elementarzelle) und ein Übergang zur kubisch-innenzentrierten Raumgruppe $Im\bar{3}$. Die Formel der Verbindung ergibt sich dabei zu $A'A''B_4X_{12}$. Solche Überstrukturen werden auch als Doppel-Perowskit-

Strukturen bezeichnet, im betrachteten Fall als „A-Kationen geordnete Doppel-Perowskit-Struktur“. Ein Beispiel für eine anorganische Verbindung mit einer A-Kationen geordneten Perowskit-Überstruktur ist $\text{PbMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, welche auch multiferroische Eigenschaften zeigt.^[47] Eine solche Struktur tritt auch in einem der später beschriebenen Indium(III)imidazolate auf. Die Einführung unterschiedlicher Kationen führt häufig ebenfalls zu Oktaederverdrehungen.^[46]

2.3.3 Ferroische Eigenschaften bei Verbindungen mit Perowskit-Struktur

Viele Verbindungen, die sich vom Perowskit-Aristotyp ableiten, zeigen beispielsweise thermisch- oder druckinduziert geringe Verschiebungen der Atompositionen oder Veränderungen in den Oktaederverdrehungen. Die entsprechenden strukturellen Phasenumwandlungen gehen meist mit einer Symmetrieänderung einher (siehe Kapitel 2.4.2). Die Symmetrie einer Verbindung ist für ihre physikalischen Eigenschaften von Bedeutung. In Kristallen, in denen die Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen nicht übereinstimmen, sind permanente Dipole vorhanden. Dies wird beispielsweise für BaTiO_3 beobachtet, welches bei 5–120 °C eine verzerrte Perowskit-Struktur mit tetragonaler Elementarzelle aufweist.^[41,42] Da die Oktaederlücken etwas zu groß sind, befinden sich die kleinen Titan(IV)ionen nicht in der Mitte, sondern sind innerhalb der TiO_6 -Oktaeder jeweils in Richtung einer der Ecken leicht verschoben. Innerhalb einer Domäne des Kristalls ist die Richtung der Verschiebung jeweils einheitlich, was bedeutet, dass jede Domäne spontan polarisiert ist. Die Beiträge der unterschiedlich orientierten Domänen zur Gesamtpolarisation P heben sich gegenseitig auf ($P = 0$; Abbildung 9; A). Bei BaTiO_3 handelt es sich um eine ferroelektrische Substanz. Das bedeutet, dass sich durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E an den Kristall ein Eindomänen-Zustand erreichen lässt (B). Die Domänen, deren Polarisation der Richtung des elektrischen Feldes entspricht, wachsen auf Kosten der übrigen, anders orientierten Domänen. Die Dipole werden gleichmäßig ausgerichtet und damit ergibt sich die Sättigungspolarisation P_S . Wirkt kein elektrisches Feld mehr auf den Kristall, bleibt die Polarisation in gewissem Ausmaß erhalten (remanente Polarisation P_R) und der Kristall zeigt sich als makroskopischer Dipol (C). Die induzierte Polarisation, und somit auch die Dielektrizitätskonstante, ist dabei deutlich größer als bei nicht-ferroelektrischen Substanzen. Verzerrte Perowskite wie beispielsweise BaTiO_3 sind wegen dieser Eigenschaft

[47] T. Locherer, R. Dinnebier, R. K. Kremer, M. Greenblatt, M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, **2012**, *190*, 277.

von großer technischer Bedeutung und werden eingesetzt um z.B. Kondensatoren mit hoher Kapazität herzustellen.

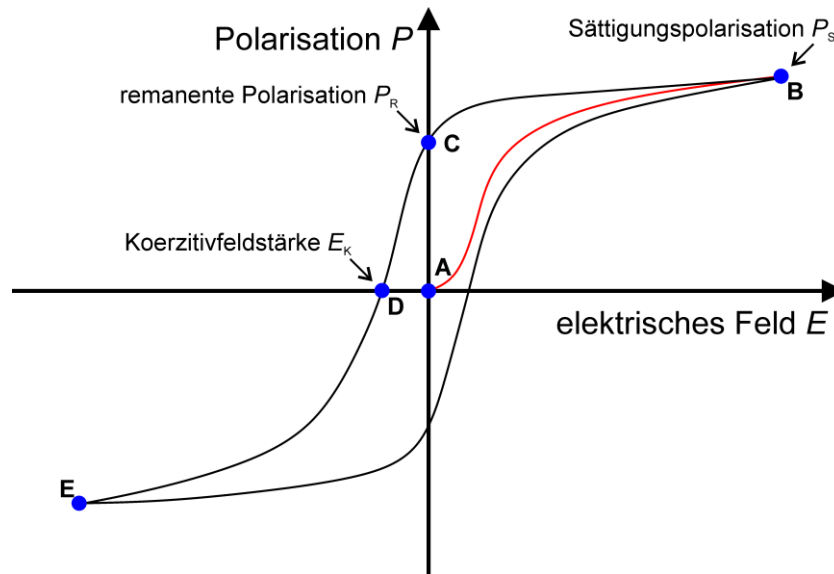


Abbildung 9: Hysteresekurve der Polarisation P eines ferroelektrischen Materials bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes E ; angepasst nach [41].

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit umgekehrter Richtung kann je nach Stärke des Feldes die Ordnung der Polarisation aufgehoben (Koerzitivfeldstärke E_K ; D) oder die Dipole können umgepolt werden (E). Dabei zeigt sich für die Abhängigkeit der Polarisation von der Feldstärke bei ferroelektrischen Substanzen typischerweise eine Hysterese. Oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur, der sogenannten CURIE-Temperatur, werden ferroelektrische Substanzen paraelektrisch. Die Dipole sind dann aufgrund der thermischen Energie statistisch orientiert und die Kristalle zeigen keine makroskopische Polarisation mehr. Mit diesem Übergang tritt eine Phasenänderung zu einer Hochtemperaturphase mit höherer Symmetrie auf. Für BaTiO_3 beträgt die CURIE-Temperatur 120°C . Oberhalb dieser Temperatur wird die kubische Perowskit-Struktur (Aristotyp) eingenommen. Die Titan(IV)ionen befinden sich in den Oktaedermitten und die Dipole heben sich gegenseitig auf. Zu der Ferroelektrizität gibt es analoge magnetische und mechanische Phänomene, den Ferromagnetismus sowie die Ferroelastizität. Unterhalb einer kritischen Temperatur tritt bei Ferromagnetika eine spontane magnetische Polarisation, bei Ferroelastika eine spontane mechanische Deformation auf, die jeweils mittels eines Magnetfeldes bzw. einer mechanischen Kraft (Spannung) umgekehrt werden kann. Es werden Hysteresen für magnetische Polarisation und Magnetfeld bzw. mechanische Deformation und Spannung beobachtet. Diese kooperativen Phänomene werden unter dem Begriff der ferroischen

Eigenschaften zusammengefasst. Sie sind richtungs- und damit symmetrieabhängig. Ferroische Eigenschaften können auch in unterschiedlicher Kombination gemeinsam auftreten in sogenannten multiferroischen Materialien, die großes Interesse erwecken wegen möglicher Anwendungen, z.B. in der Datenspeicherung, als Schaltelemente oder Sensoren.^[47,48] Vor Kurzem wurde auch über Koordinationspolymere mit ferroischen und sogar multiferroischen Eigenschaften berichtet (siehe Kapitel 2.4.2).

[48] M. Fiebig, *Physik Journal*, **2006**, 5, 65.

2.4 Polymorphie und Phasenumwandlungen

In Koordinationspolymeren besteht häufig eine starke Flexibilität hinsichtlich möglicher Rotationen um die Metall–Ligand-Bindungen oder der Verzerrungen von Koordinationspolyedern. Hierdurch ergibt sich eine große Anzahl potenziell möglicher Gerüststrukturen sowie der häufig auftretende dynamische Charakter der Gerüststrukturen, der auch zu Phasenumwandlungen (z.B. bei Sorption bzw. Desorption von Gastmolekülen, Druck- oder Temperaturänderungen) führen kann. In diesem Kapitel werden die in einigen Metallimidazolatsystemen sowie Perowskit-artigen Verbindungen beobachtete Polymorphie und Phasenumwandlungen beschrieben.

2.4.1 Polymorphie und Phasenumwandlungen bei Zeolithischen Zink(II)-Imidazolat-Gerüstverbindungen

Bei Verbindungen, die unterschiedliche Koordinationsnetzwerke ausbilden, jedoch die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, wird von Polymorphen oder supramolekularen Isomeren gesprochen.^[49] Da die aromatischen Imidazolat-Linker unflexibel sind, also keine Konformationsänderungen ausführen, und aufgrund der geringen Zn–*im*–Zn-Bindungslänge in der Regel keine Interpenetrationen auftreten, kommt in Metallimidazolatsystemen hauptsächlich topologische Isomerie vor. Die Polymorphe unterscheiden sich ausschließlich in der Topologie des ausgebildeten Netzwerkes.^[50]

Im Zink(II)-Imidazolatsystem $[\text{Zn}(\textit{im})_2]$ mit dem unsubstituierten *im*-Linker konnten bisher Gerüste mit zehn unterschiedlichen Topologien (cag, coi, crb, DFT, GIS, MER, neb,^[51] nog, zec, zni) experimentell dargestellt werden.^[1] Die meisten der Feststoffe sind dabei nur mit eingeschlossenen Gastmolekülen stabil, es handelt sich bei diesen also nicht um echte Polymorphe. Es kann aber von gastinduzierter Polymorphie gesprochen werden^[52] und es wird die große Neigung der ZIFs zur Bildung unterschiedlicher Gerüste deutlich. In theoretischen Berechnungen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) untersuchten BABURIN *et al.* hypothetische und experimentell realisierte, gastfreie $[\text{Zn}(\textit{im})_2]$ -Gerüste auf ihre relativen Totalenergien bei 0 K (Abbildung 10).^[53] Als thermodynamisch stabilste Phase und damit Grundzustand des $[\text{Zn}(\textit{im})_2]$ -

[49] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629.

[50] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, M. Crew, A. Deveson, D. Fenske, D. H. Gregory, L. R. Hanton, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.*, **2001**, *16*, 1432.

[51] C. A. Schröder, I. A. Baburin, L. van Wüllen, M. Wiebcke, S. Leoni, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 4036.

[52] J.-P. Zhang, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2385.

[53] I. A. Baburin, S. Leoni, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 9437.

Systems wurde unter den betrachteten Phasen die mit der höchsten Dichte, $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$, identifiziert. Erstaunlicherweise zeigte sich das Polymorph mit der Topologie von Quarz, das im SiO_2 -System den Grundzustand darstellt (α -Quarz-Form), als am wenigsten stabil. Die relativ hohe Totalenergie von $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-qtz}$ ergibt sich durch eine Verzerrung der ZnN_4 -Tetraeder.

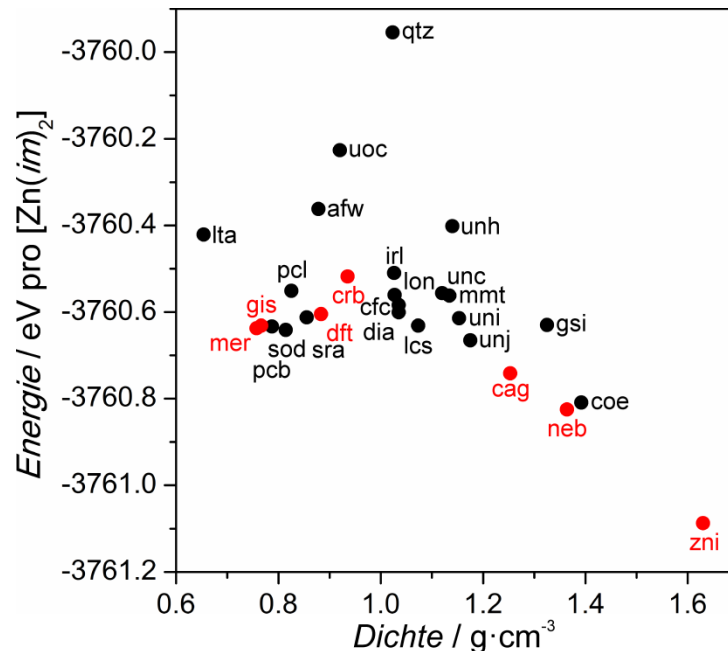


Abbildung 10: Energie-Dichte-Diagramm der berücksichtigten gastfreien Phasen im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System (nach BABURIN *et al.*)^[53], die rot markierten Strukturen konnten bereits experimentell dargestellt werden. Es fehlt in dem Diagramm die bei Raumtemperatur stabilste Phase mit coi-Topologie.^[51]

LEWIS *et al.* zeigten in einer anderen DFT-basierten theoretischen Betrachtung der relativen Totalenergien von 21 hypothetischen und experimentell bekannten $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Gerüsten, dass eine weitgehend lineare Abnahme der Totalenergien mit steigender Gerüstichte auftritt.^[54] Diese Beziehung zwischen relativer Stabilität und Dichte ist in vergleichbarer Art von Zeolithen bekannt.^[55] In den genannten theoretischen Arbeiten wurde aber die bekannte coi-Phase, die gemäß experimenteller Arbeiten die höchste Dichte besitzt, nicht berücksichtigt. Diese wurde kürzlich in einer kombinierten theoretischen und experimentellen Arbeit von SCHRÖDER *et al.* als die bei Raumtemperatur (RT) stabile Phase identifiziert, während $[\text{Zn}(\text{im})_2]\text{-zni}$ erst als Hochtemperaturphase stabil ist.^[51] Ausgehend vom RT-Grundzustand coi erfolgt bei Temperaturen $\geq 360\text{ °C}$ eine kooperative Bindungsneuordnung und damit eine Phasenum-

[54] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrytEngComm*, **2009**, *11*, 2272.

[55] N. J. Henson, A. K. Cheetham, J. D. Gale, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1647.

wandlung zu zni. Diese Umwandlung ist irreversibel. Ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten fanden BENNETT *et al.* für die gastfreien Phasen mit cag-, crb- und DFT-Gerüsten.^[56,57] Bei 280–300 °C zeigte sich jeweils eine amorphe Zwischenstufe und bei weiterem Erhitzen ($T > 360$ °C) eine Rekristallisation des Feststoffes in die zni-Struktur. Beide Phasenumwandlungen sind irreversibel. SCHRÖDER *et al.* vermuteten, dass bei Temperaturen < 360 °C die Aktivierungsenergie für die Kristallisation der stabilen coi-Phase sehr hoch ist und die Amorphisierung demgegenüber bevorzugt auftritt.^[51] In Übereinstimmung zu den Beobachtungen, dass zni bei RT und Normaldruck metastabil ist und coi die dichteste Phase darstellt, haben SPENCER *et al.* bei RT die druckinduzierte, irreversible Phasenumwandlung von zni zu coi zwischen 0.54 und 0.85 GPa beobachtet.^[58]

Auch unter den in dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Zink(II)-imidazolaten mit 4,5-disubstituierten Brückenliganden sind mit unterschiedlichen Substituenten verschiedene Topologien und Phasenumwandlungen bekannt. Zink(II)benzimidazol (ZIF-11 und ZIF-7)^[4] und Zink(II)-4-formyl-5-methylimidazol (ZIF-93 und SIM-1 = ZIF-94)^[18,19,32] treten jeweils mit RHO- und SOD-Netzwerken auf. Die SOD-Phase ZIF-7 beispielsweise wird durch Gastmoleküle (*N,N*-Dimethylformamid (DMF), EtOH, H₂O,^[59] CO₂) stabilisiert. Nach der Desorption der Gäste durch Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung erfolgt durch Verdrehung der ZnN₄-Tetraeder unter Erhalt der SOD-Topologie eine Verzerrung der Gerüststruktur mit Erniedrigung der Symmetrie.^[60,61] Damit einher geht eine deutliche Verringerung des Durchmessers der Porenfenster und des zugänglichen Volumens. Die Phasentransformation kann durch Lagerung in einem der Lösungsmittel oder Erhöhung des CO₂-Partialdrucks rückgängig gemacht werden. Eine ähnliche Flexibilität der Gerüststruktur ist auch für ZIF-8, einen Zink(II)-basierten ZIF mit dem 2-Methylimidazol-Linker, bekannt. Durch die Adsorption von Gästen unter leicht oder stark erhöhtem Druck (N₂, MeOH) erfolgt eine Verkipfung der Imidazol-Linker unter Erhalt der SOD-Topologie und Ausbildung einer Gerüstkonformation mit größerem Porenvolumen, sodass mehr Gäste aufgenommen werden können.^[62,63] Untersuchungen von HU *et al.* zeigen, dass die

[56] 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, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *104*, 115503.

[57] 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.

[58] E. C. Spencer, R. J. Angel, N. L. Ross, B. E. Hanson, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4022.

[59] X. Huang, J. Zhang, X. Chen, *Chin. Sci. Bull.*, **2013**, *48*, 1531.

[60] P. Zhao, G. I. Lampronti, G. O. Lloyd, M. T. Wharmby, S. Facq, A. K. Cheetham, S. A. T. Redfern, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 1767.

[61] S. Aguado, G. Bergeret, M. P. Titus, V. Moizan, C. Nieto-Draghi, N. Bats, D. Farrusseng, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 546.

Strukturänderung unter Druck bei 1.24 GPa auch in Abwesenheit von Gastmolekülen auftritt.^[64] Eine weitere reversible Phasenumwandlung mit vermutlich amorphem Produkt erfolgt bei 39.15 GPa. Im Zink(II)-4,5-dichloroimidazolatsystem waren vor dieser Arbeit die RHO- und die lcs-Phase bekannt (ZIF-71 und ZIF-72)^[5,18]. Das Polymorph mit SOD-Topologie wurde in dieser Arbeit erstmals hergestellt. Kürzlich durchgeführte DFT-Rechnungen im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System lieferten die in Abbildung 11 dargestellten relativen Energien für die betrachteten hypothetischen und experimentell realisierten Phasen.^[65] Die mit unsubstituierten *im*-Liganden stabilsten Strukturen zni, coi und neb zeigen sich hier als Polymorphe mit relativ hohen Energien und damit geringen Stabilitäten. Der Grund dafür ist das größere VAN DER WAALS-Volumen der Chlor- gegenüber den Wasserstoff-Substituenten, welches die Bildung der dichten Phasen energetisch ungünstig werden lässt.

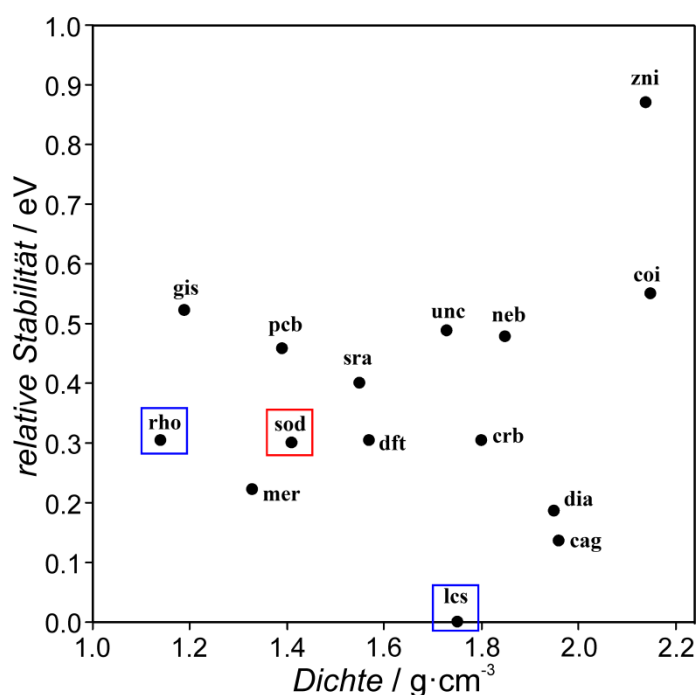


Abbildung 11: Energie-Dichte-Diagramm der berücksichtigten gastfreien Phasen im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System, die blau markierten Gerüststrukturen, RHO und lcs, waren in der Literatur bekannt (ZIF-71 und ZIF-72) und die rot markierte, SOD, wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt; angepasst nach [65].

[62] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8900.

[63] S. A. Moggach, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7087.

[64] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12694.

[65] M. E. Schweinefuß, S. Springer, I. A. Baburin, T. Hikov, K. Huber, S. Leoni, M. Wiebcke, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 3528.

Die geringen Energieunterschiede in den Energie-Dichte-Diagrammen des $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ - und des $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Systems legen nahe, dass potenziell noch weitere Phasen als die bisher bekannten synthetisch zugänglich sein sollten. Da die Kristallisationsmechanismen der Metallimidazolate noch weitgehend unbekannt sind, können neue, theoretisch als existenzfähig vorhergesagte Phasen nur durch explorative synthetische Arbeiten entdeckt werden.

2.4.2 Polymorphie und Phasenumwandlungen bei Verbindungen mit Perowskit-Struktur

Ein typisches Merkmal anorganischer Perowskite des Typs ABX_3 ist das Auftreten von strukturellen Phasenumwandlungen. Das klassische Beispiel ist BaTiO_3 . Neben den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen paraelektrischen und ferroelektrischen Phasen oberhalb RT gibt es bei tieferen Temperaturen zwei weitere ferroelektrische Phasen. Wird die paraelektrische kubische Phase (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) abgekühlt, wandelt sie sich zunächst bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ in eine tetragonale Phase ($P4/mmm$) um, die dann ihrerseits bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ in eine orthorhombische Phase ($Amm2$) übergeht. Daran schließt sich unterhalb von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ eine rhomboedrische Phase ($R3m$) an. Die ferroelektrischen Phasen unterscheiden sich in der Richtung der Verschiebung der Titan(IV)ionen aus den Zentren der TiO_6 -Oktaeder.^[66]

Interessanterweise sind auch Koordinationspolymere mit Perowskit-analogen Strukturen bekannt, die ebenfalls thermisch induzierte strukturelle Phasenumwandlungen durchlaufen. Zweiwertige Metallkationen $\text{M}(\text{II})$ sind dabei über kurze zweizählige Linker L wie Formiat- (HCOO^-) oder Azid-Ionen (N_3^-) miteinander zu einer anionischen Gerüststruktur verbrückt, während sich in den verbleibenden Hohlräumen kleine organische Ammoniumionen (R) zum Ladungsausgleich befinden. Die Zusammensetzung beträgt RML_3 . Diese Perowskit-analogen Koordinationspolymere finden derzeit großes Interesse als neue ferroische Materialien, die über die Wahl der Art von Metallion und Linker einstellbare ferroische Eigenschaften haben könnten.

JAIN *et al.* berichteten über *N,N*-Dimethylammoniumformiate $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ mit $\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$.^[67,68] Die unsymmetrischen Ammoniumionen sind bei RT in der paraelektrischen rhom-

[66] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge, S.-W. Cheong, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 2368.

[67] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10450.

[68] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13625.

boedrischen Phase (Raumgruppe $R\bar{3}c$)^[69] dreifach orientierungsfehlgeordnet. Beim Abkühlen erfolgt bei Temperaturen zwischen -117 und -88 °C, je nach Metallion, eine Umwandlung in eine antiferroelektrische monokline Phase (die Raumgruppe konnte bisher nicht bestimmt werden), in der die Ammoniumionen wahrscheinlich geordnet vorliegen, es handelt sich also um eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung. Dabei spielen die Wasserstoffbrückenbindungen $N-H\cdots O$ zwischen den Ammonium- und Formationen eine Rolle. Die Verbindungen zeigen für diese Phasenumwandlung eine thermische Hysterese von etwa 10 °C. Beim weiteren Abkühlen tritt bei den Verbindungen, die Kationen mit offenen 3d-Schalen enthalten, unterhalb von -265 bis -237 °C schwache ferromagnetische Ordnung infolge magnetischer Austauschwechselwirkungen auf. Unterhalb dieser CURIE-Temperaturen sind diese Koordinationspolymere also Multiferroika. Aufgrund von Wärmekapazitätsmessungen schließen die Autoren darauf, dass die Phasenumwandlungen kontinuierlich verlaufen, also nach EHRENFEST von zweiter Ordnung sind.

Ein ferroelastisches Verhalten wurde von LI *et al.* für die Verbindung $[(CH_2)_3NH_2][Mn(HCOO)_3]$, die sich von der oben beschriebenen nur durch die eingelagerte Gastspezies unterscheidet, beschrieben.^[70] Das Azetidinium-Kation im Käfig ist bei RT zweifach fehlgeordnet, die paraelastische Verbindung nimmt die orthorhombische Raumgruppe $Pnma$ ein. Beim Abkühlen erfolgt bei etwa -1 °C eine reversible Phasenumwandlung in die ferroelastische Phase mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die eine maximale Untergruppe von $Pnma$ ist. Der Azetidinium-Ring nimmt jetzt eine geordnete Orientierung ein, wodurch geänderte Wasserstoffbrückenbindungen $N-H\cdots O$ zwischen Gastmolekül und Gerüst auftreten. Im Unterschied zu anorganischen Perowskiten ist in diesem Koordinationspolymer die Änderung der Oktaederverdrehung nicht der Grund für den ferroelastischen Phasenübergang, dieser ist vielmehr eine Folge der auftretenden Ordnung der Gastmoleküle und der damit verbundenen Gerüstrelaxation. Die Phasenumwandlung zeigt eine thermische Hysterese von nur etwa 1 °C, kann jedoch aufgrund der diskontinuierlichen Änderung der Gitterparameter als Umwandlung erster Ordnung nach EHRENFEST klassifiziert werden. Wie von JAIN *et al.* für die Verbindung mit *N,N*-Dimethylammonium-Gastmolekülen beschrieben,^[68] fanden auch LI *et al.* für den Fall mit Azetidinium-Gästen die Umwandlung in eine ferromagnetische Phase bei etwa -264.5 °C.^[70]

[69] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier, B. B. Iversen, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 3342.

[70] W. Li, Z. Zhang, E. G. Bithell, A. S. Batsanov, P. T. Barton, P. J. Saines, P. Jain, C. J. Howard, M. A. Carpenter, A. K. Cheetham, *Acta Mater.*, **2013**, *61*, 4928.

Das von DU *et al.* untersuchte Perowskit-analoge Koordinationspolymer $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cd}(\text{N}_3)_3]$, das ein über Azidbrücken verknüpftes oktaedrisches Netzwerk mit jeweils einem $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Ion pro Käfig ausbildet, zeigt im Bereich von -53 bis 102 °C drei reversible Phasenumwandlungen ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$).^[71] Mindestens eine dieser thermisch induzierten Umwandlungen, die zwischen der kubischen δ - und der monoklinen γ -Phase, ist aufgrund von Symmetriebetrachtungen ferroelastisch und kann mit der AIZU-Notation^[72] als $m3mF2/m(p)$ beschrieben werden. Die monokline Raumgruppe $P2_1/m$ der γ -Phase ist eine Untergruppe der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Triebkraft für alle Phasenübergänge ist vermutlich die mit zunehmender Temperatur zunehmende Verkipfung der N_3^- -Brücken und Rotation der tetraedrischen Gastkationen. Für alle drei Umwandlungen wurde beim Aufheizen und Abkühlen eine thermische Hysterese, die auf eine diskontinuierliche Strukturänderung (Umwandlung erster Ordnung nach EHRENFEST) hinweist, von jeweils etwa 7 °C beobachtet. Aufgrund ihres relativ kleinen Stabilitätsbereichs konnte die Struktur der β -Phase nicht aufgeklärt werden. Die strukturellen Beziehungen und Umwandlungsmechanismen zwischen α - und β -Phase und β - und γ -Phase konnten somit nicht weiter diskutiert werden.

[71] Z.-Y. Du, Y.-P. Zhao, W.-X. Zhang, H.-L. Zhou, C.-T. He, W. Xue, B.-Y. Wang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1989.

[72] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1969**, 27, 387.

2.5 Kristallbildungsprozesse

Bei der Bildung von Kristallen in Lösung werden verschiedene Stufen, Vorkeimphase, Keimbildung, Wachstum und mögliche Phasentransformationen, durchlaufen. Je besser die jeweiligen Entwicklungsschritte verstanden werden, desto effektiver kann steuernd in alle Stadien des Kristallisationsprozesses eingegriffen werden.

Die Bildungsmechanismen von Zeolithen und Zeotypen werden unter anderem in zwei Übersichtsartikeln beschrieben.^[73,74] O'BRIEN *et al.* betrachteten den Kristallbildungsprozess in insgesamt fünf Stufen (Abbildung 12). In Stufe i erfolgen das Mischen der Komponenten und die Homogenisierung der Lösung, dazu gehört außerdem das Erreichen der jeweiligen Reaktions-temperatur. In Stufe ii finden Reaktionen zwischen Reaktanten statt, es kommt zur Bildung von Vorkeimspezies (Bausteinen) und schließlich zur Bildung metastabiler, wachstumsfähiger Keime. In Stufe iii wachsen die Keime durch Aggregation oder durch Anlagerung von Reaktanten bzw. Bausteinen aus der Lösung. Die Keime bilden eine amorphe Vorphase, die vermutlich eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist wie das endgültige Produkt, der jedoch die langreichweitige Ordnung fehlt. Die Keime wirken somit als teilgeordnete Präkursoren. In Stufe iv erfolgt die Kristallnukleation. Aus den statistisch in den Keimen verteilten zufälligen Positionen mit Lokalordnung entstehen durch Umordnungen Domänen mit regelmäßigen Strukturen, die groß genug sind sich weiter fortzupflanzen. In Stufe v folgt das Kristallwachstum, entweder durch Aggregation der Partikel oder durch Anlagerung von Bausteinen aus der Lösung. Die fünf Stufen sind nicht streng voneinander getrennt und können sich während des gesamten Prozesses gegenseitig überlagern, beispielsweise kann eine Keimbildung auch schon vor Erreichen einer homogenen Mischung stattfinden. An die Kristallisation einer metastabilen Phase kann sich auch die lösungsvermittelte Umwandlung in eine stabilere kristalline Phase gemäß der OSTWALDSchen Stufenregel anschließen. Das Schema von O'BRIEN *et al.* zeigt modellhaft einen sehr komplexen Kristallisationsprozess, wie er auch bei Koordinationspolymeren auftreten könnte. Erste Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen von Koordinationspolymeren, insbesondere auch von ZIFs, deuten tatsächlich auf komplexe Kristallisationsmechanismen hin.^[75] Zum Beispiel wurden vor Kurzem zeitaufgelöste *in situ* Experimente zur Bildung von ZIF-8 Nanokristallen mittels statischer Lichtstreuung sowie Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung durchgeführt.^[12,76] Diese zeigten, dass anfangs

[73] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2005**, *82*, 1.

[74] M. G. O'Brien, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 4767.

[75] M. P. Attfield, P. Cubillas, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 3869.

Nanocluster vorliegen, bevor sich wahrscheinlich amorphe Nanopartikel bilden, welche sich dann zu kristallinen Domänen reorganisieren.

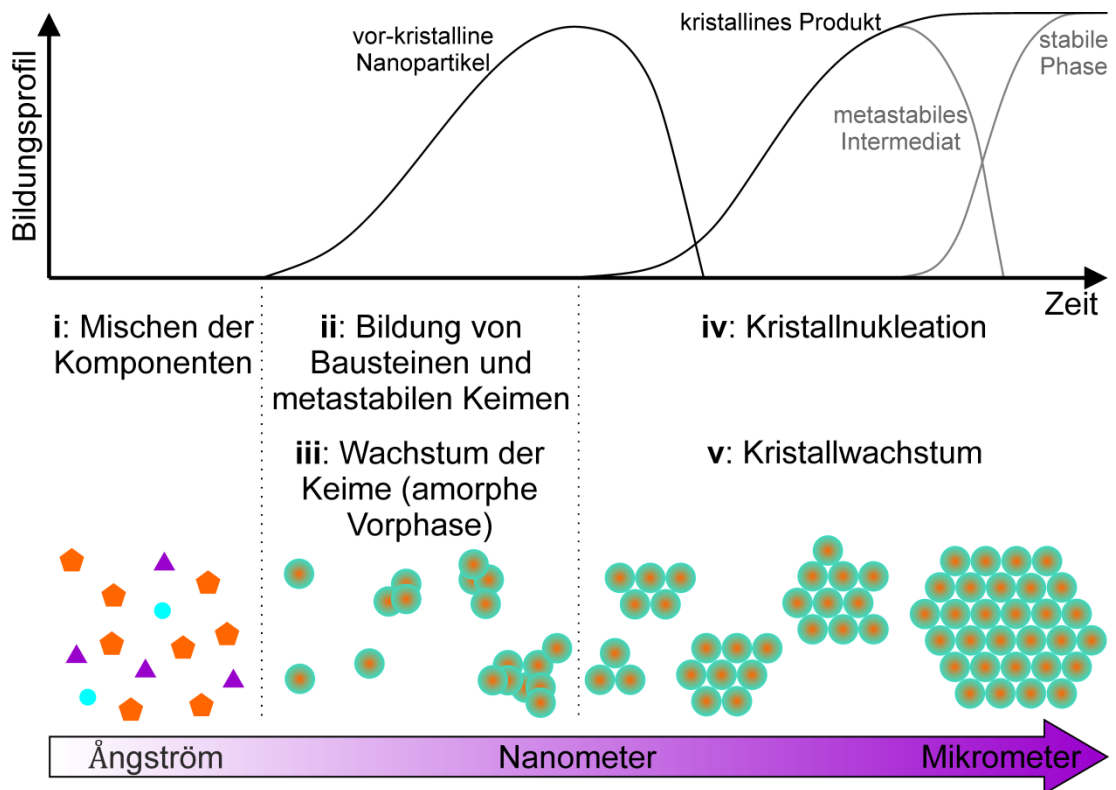


Abbildung 12: Schematische Darstellung der während der Kristallbildung ablaufenden Prozesse, die grauen Kurven beschreiben einen Fall, in dem ein metastabiles kristallines Intermediat auftritt bevor das stabile Produkt gebildet wird; angepasst nach [74].

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Syntheseweges zur Darstellung von ZIF-71 Nanopartikeln. Die Bildung monodisperser Partikel wird in der Regel mit dem Mechanismus der schlagartigen Keimbildung mit anschließendem Partikelwachstum von LAMER und DINEGAR erklärt.^[77] Die Partikelbildung erfolgt danach in drei Stufen (Abbildung 13). In Stufe I bilden sich in Lösung durch eine chemische Reaktion der Reaktanten Monomere, die Bausteine der endgültigen Verbindung. Ihre Konzentration steigt mit der Zeit an bis eine kritische Konzentration (kritische Keimbildungsgrenze) erreicht wird, oberhalb derer durch homogene Nukleation eine Keimbildung (Aggregation von Monomeren) stattfindet. Durch die Bildung der Keime wird in Stufe II die Übersättigung nach Überschreiten der maximalen Monomerkonzentration verringert. Es können dabei zwei unterschiedliche Verläufe auftreten. Im Fall (a)

[76] J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8067.

[77] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 4847.

wird die Übersättigung durch die Keimbildung sprunghaft so stark abgesenkt, dass die Nukleationsrate R_N schnell unter die kritische Keimbildungsgrenze, auf $R_N = 0$, absinkt. Auch bei der hier vorhandenen Monomerkonzentration ist das System noch übersättigt. In Stufe III a findet dann durch Diffusion der Monomere zu den vorhandenen Keimen ein gleichmäßiges Wachstum statt. Daraus resultiert eine monodisperse Partikelgrößenverteilung. Die Konzentration der Monomere in diesem Bereich wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen ihrer Bildung durch die chemische Reaktion der Reaktanten und ihrer Abnahme durch das Wachstum der Keime. In Fall (b) erfolgt die Bildung der Monomere durch die Reaktion sehr schnell. Die Nukleationsrate liegt kontinuierlich über Null ($R_N > 0$), da die Reaktions- die Diffusionsgeschwindigkeit übersteigt. Nukleation und Wachstum finden in Stufe III b also über eine größere Zeitperiode parallel statt. Die Größe eines Partikels ist damit abhängig vom Zeitpunkt seiner Keimbildung und es ergibt sich eine polydisperse Partikelgrößenverteilung. Die Übersättigung in einem System kann dabei nicht nur durch eine chemische Reaktion, sondern auch durch Absenken der Temperatur oder Zugabe eines weiteren Lösungsmittels, in dem die Monomere weniger löslich sind, erreicht werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit und die endgültige Größe der gebildeten Partikel sind abhängig von der Anzahl der vorliegenden Keime, der Konzentration der insgesamt vorhandenen Monomere und ihrem Diffusionskoeffizienten in der Lösung, welcher wiederum abhängig ist von Viskosität und Temperatur.

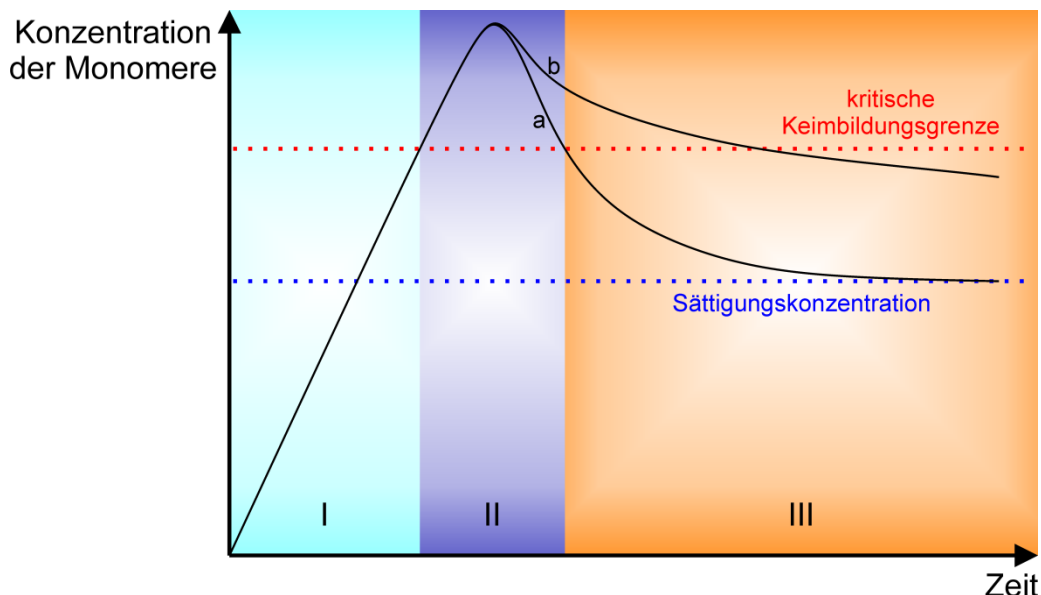


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Änderung der Monomerkonzentration mit der Zeit während I: der chemischen Reaktion zur Bildung der Monomere, II: der homogenen Keimbildung und III a: des Wachstums durch Diffusion der Monomere zu den Keimen bzw. III b: über einen größeren Zeitraum parallel stattfindendem Wachstum und Nukleation; angepasst nach [77].

2.6 Synthesekontrolle durch Verwendung von Modulatoren

Eine einfache und effektive Methode zur Kontrolle von Kristallgrößen und -morphologien während der Synthese von Koordinationspolymeren ist der von KITAGAWA und Mitarbeitern beschriebene Modulationsansatz.^[78,11] Bei Zugabe von Koordinationsmodulatoren, einzähnigen Liganden, die im Allgemeinen die gleiche funktionelle Gruppe tragen wie die Linker, stehen an den Metallzentren Modulator und Linker miteinander in Konkurrenz um die Koordinationsstellen. Der Modulator greift damit in die Koordinationsgleichgewichte zwischen Metall und Linker sowie die Reaktionskinetik ein. Aufgrund der Komplexbildung der Metallkationen verringert sich mit zunehmender Modulatorkonzentration die Konzentration der Monomere (siehe LAMER; Kapitel 2.5) und damit die Übersättigung in der Lösung immer weiter und es entstehen weniger Kristallkeime infolge einer kleinen Nukleationsrate. Diese haben dann die Chance stark zu wachsen (Abbildung 14). Im Gegensatz führt eine geringere Modulatorkonzentration zu einer höheren Nukleationsrate. Es entstehen viele Kristallkeime, während deren Wachstum die Reaktanten schnell aufgebraucht werden. Daraus resultieren kleinere Partikel. Durch Variation des Modulatoranteils kann somit die finale Kristallgröße eingestellt werden. Das Wachstum erfolgt dabei durch den schrittweisen Austausch der komplexierenden, einzähnigen Liganden durch zwei- oder mehrzählige Linker. Die Kristallinität der Produkte, die bei schnell ablaufenden Reaktionen manchmal gering ist, kann durch die Verlangsamung der Reaktionsrate mithilfe von Modulatoren positiv beeinflusst werden.^[79] HERMES *et al.* zeigten, dass ein Modulator auch bei späterer Zugabe zum Reaktionsgemisch, also während des Kristallwachstums, in die Bildungsgleichgewichte eingreifen und damit die Partikelgröße beeinflussen kann.^[80]

CRAVILLON *et al.* beschrieben am Beispiel der Synthese von ZIF-8, dass zugesetzte Agenzien mit unterschiedlichen chemischen Funktionalitäten neben dem koordinations- auch einen deprotonierungsmodulierenden Einfluss haben können.^[12,81] Im Gegensatz zur Koordinationsmodulation, die, wie oben beschrieben, zu größeren Kristallen führt, hat die Zugabe eines Deprotonierungsmodulators, also einer Base, die Entstehung kleinerer Partikel zur Folge (Abbildung 14). Die Base deprotoniert den Linker und beschleunigt damit

[78] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4739.

[79] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6643.

[80] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahn Müller, G. Langstein, K. Huber, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5324.

[81] J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 492.

die Bildung der Metall–Linker-Komplexe. Dies führt zu einer hohen Nukleationsrate und, wie oben beschrieben, zu kleinen Kristallgrößen. Eine Erhöhung der Konzentration des Deprotonierungsmodulators führt dabei nicht unbedingt zu kleineren Partikeln, da mit steigender Konzentration ebenfalls eine koordinationsmodulierende Wirkung auftreten kann. Ein einzähniger Modulator kann nicht exklusiv als Koordinations- oder Deprotonierungsmodulator eingeordnet werden, da es sich um gekoppelte Koordinations- und Säure-Base-Gleichgewichte handelt. Seine Wirkungsweise ist abhängig von Basizität, Komplexbildungskonstanten, vorhandenen (konkurrierenden) Gegenionen, Konzentrationen und Temperatur. Zu Beachten ist bei Einsatz von Modulatoren außerdem, dass diese in der Gerüststruktur poröser Verbindungen eingeschlossen und möglicherweise nicht ohne Zerstörung der Struktur entfernt werden können.^[79]

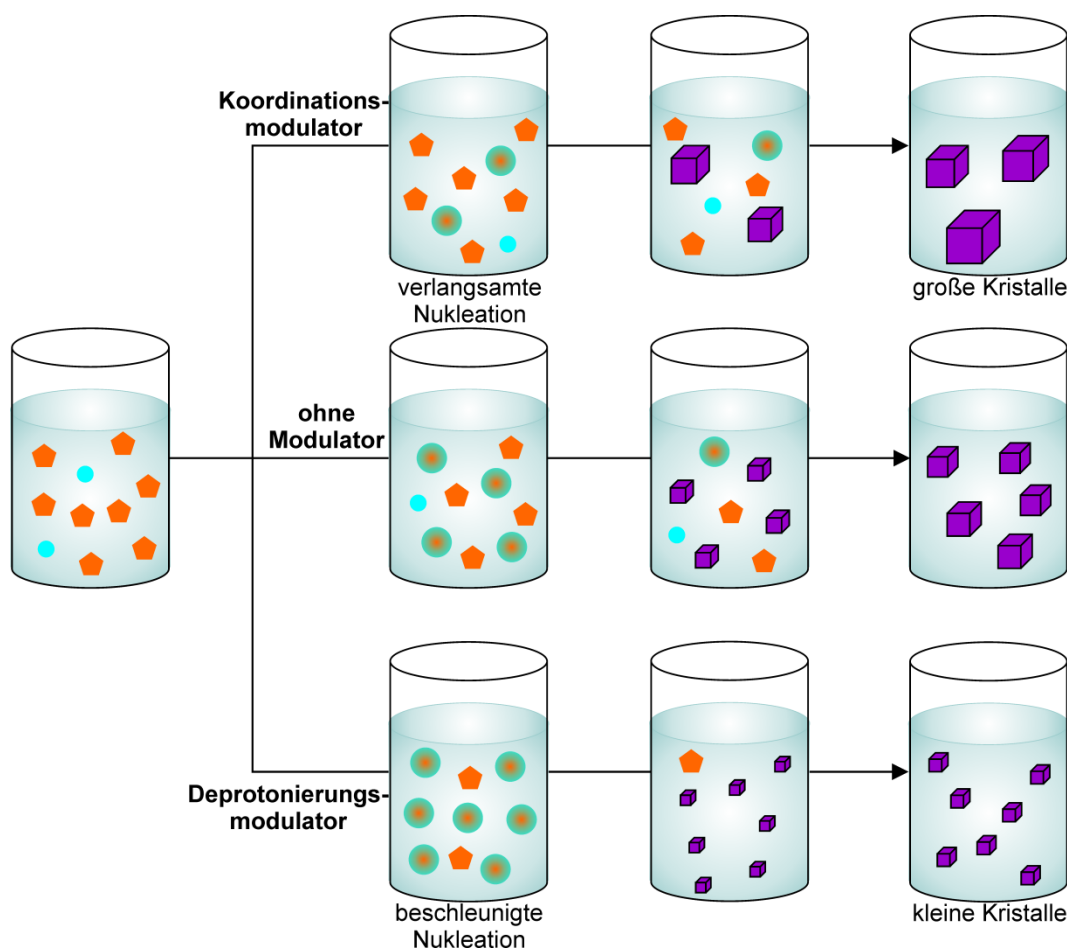


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Einflüsse von Koordinations- und Deprotonierungsmodulatoren auf die Kristallnukleation und die finale Kristallgröße im Vergleich zur nicht-modulierten Synthese; die türkisen Kreise repräsentieren die Metallkationen, die orangefarbene Fünfecke die Imidazolatliganden, die türkis-orangefarbene Kreise die Kristallkeime und die violetten Würfel die Kristalle; angepasst nach [11].

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Pyridin (*Py*), 1-Methylimidazol (*1-mim*), 2,6-Lutidin (*2,6-L*), Pyrrol (*Pyrr*) und *n*-Propylamin (*n-PA*) als Modulatoren untersucht. Die einzähnigen Stickstoffheterozyklen und das Alkylamin unterscheiden sich sowohl in ihrer Basizität als auch den sterischen Ansprüchen (Abbildung 15), haben also potenziell unterschiedliche Auswirkungen auf Kristallisationsprozesse. Die Basizität nimmt in der Reihenfolge $Pyrr < Py < 1-mim < 2,6-L < n-PA$ zu. Durch die zwei Methylgruppen in ortho-Stellung ist die Fähigkeit des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms im *2,6-L* koordinative Bindungen zu Metallzentren auszubilden wahrscheinlich stark gehemmt. Die relativ starke Basizität sowie die sterische Hinderung führen vermutlich dazu, dass *2,6-L* nur durch seine deprotonierende Eigenschaft modulierend wirken kann. Im Gegensatz dazu hat *1-mim* vermutlich ähnliche koordinative Eigenschaften wie zweizählige Imidazolatligenanden und tritt mit diesen daher modulierend in Konkurrenz.

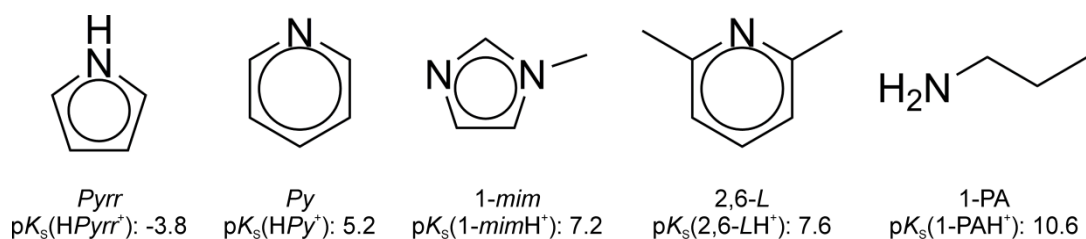


Abbildung 15: Strukturformeln und Säurekonstanten^[82–86] der in dieser Arbeit verwendeten Modulatoren Pyrrol (*Pyrr*), Pyridin (*Py*), 1-Methylimidazol (*1-mim*), 2,6-Lutidin (*2,6-L*) und *n*-Propylamin (*n-PA*).

[82] Y. Chiang, E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2763.

[83] A. Gero, J. J. Markham, *J. Org. Chem.*, **1951**, *16*, 1835.

[84] N. C. Li, J. M. White, E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 6219.

[85] C. S. Handloser, M. R. Chakrabarty, M. W. Mosher, *J. Chem. Educ.*, **1973**, *50*, 510.

[86] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., **1999**, 15. Auflage.

2.7 *In situ* Methoden zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen

Obwohl mithilfe theoretischer Methoden teilweise Kenntnis über potenziell darstellbare Polymorphe erlangt und durch Zugabe von Modulatoren steuernd in die Synthese von Festkörpern eingegriffen werden kann, erfolgt die Darstellung neuer stabiler oder metastabiler Verbindungen hauptsächlich explorativ. Um eine gezieltere Durchführung von Experimenten und eine bessere Syntheseplanung möglich zu machen, ist es nötig den gesamten Bildungsmechanismus auf molekularer Ebene zu verstehen.^[10] Zur Anwendung von *ex situ* Methoden ist es notwendig die Reaktion zu einer bestimmten Zeit zu unterbrechen, wobei nicht davon ausgegangen werden kann, dass der Zustand des dadurch erhaltenen Intermediats der gleiche ist wie ohne den Eingriff in die Reaktion. In den letzten Jahren wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die *in situ* Untersuchungen über weite Größenskalen (atomar, lokal, langreichweitig) möglich machen. Die Reaktion wird dabei nicht beeinflusst, die Methoden sind nicht-invasiv. Dabei muss jedoch beachtet werden, ob die betrachtete Reaktion in Bezug beispielsweise auf die benötigte Menge an Material, die Zeitskala auf der sie abläuft oder die Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, Druck) für eine Untersuchung mit der jeweiligen Methode geeignet ist. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten *in situ* Methoden kurz vorgestellt.

2.7.1 Energiedispersive Röntgenbeugung

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (engl.: *Energy-Dispersive X-ray Diffraction*; EDXRD) kann die Bildung kristalliner oder teilkristalliner Feststoffe *in situ* beobachtet werden. Dabei können die während einer Reaktion potenziell auftretenden kristallinen Präkursoren, Zwischenstufen oder Nebenphasen parallel zum Produkt detektiert werden.^[10] Voraussetzung dafür ist, dass die jeweiligen Verbindungen in genügend hoher Konzentration auftreten. Um eine hohe Zeitauflösung im Bereich von Minuten und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden *in situ* EDXRD-Experimente üblicherweise mit weißer (polychromatischer) Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Energie dieser Strahlung ist hoch genug, um übliche Laborgeräte zu durchdringen, die Experimente können also in herkömmlichen Reaktionsgefäßen unter Laborbedingungen stattfinden. Messungen sind dabei auch unter solvothermalen Bedingungen (hohe Temperaturen und Drücke) in Autoklaven möglich. Die gebeugte Strahlung wird mit einem energieauflösenden Detektor unter konstantem Winkel aufgenommen. Dabei werden neben den BRAGG-Reflexen der

kristallinen Phasen gleichzeitig auch die Röntgenfluoreszenzlinien der durch die Primärstrahlung angeregten Elemente detektiert. Der Nachteil der *in situ* EDXRD besteht in der relativ geringen Energieauflösung, was die Auswertung dicht beieinander liegender Reflexe schwierig macht und Strukturanalysen aus den Pulverdaten nicht zulässt.

Die zeitaufgelöste *in situ* EDXRD-Methode macht innerhalb ihrer Auflösungsgrenzen die detaillierte Untersuchung des Reaktionsverlaufs und eine kinetische und mechanistische Analyse möglich. Das Ausmaß der Reaktion bzw. der Umsatz $\alpha(t)$ einer sich bildenden kristallinen Phase wird dabei bestimmt, indem die zur jeweiligen Zeit t gemessene integrierte Intensität $I(t)$ auf die maximale integrierte Intensität am Ende der Reaktion I_{\max} normiert wird. Durch Auftragung der so erhaltenen Reflexintensitäten gegen die Zeit ergeben sich die Kristallisationskurven. Zur kinetischen Auswertung der Kurven sind unterschiedlichen Methoden bekannt.^[75,81] Die allgemeine Gleichung:

$$\alpha(t) = 1 - e^{(-kt^m)} \quad (2)$$

(mit k : Geschwindigkeitskonstante; m : AVRAMI-Exponent) für die kinetische Auswertung von chemischen Festkörperreaktionen geht u.a. auf AVRAMI und EROFÉEV zurück.^[87] Bei der darauf basierenden SHARP-HANCOCK(SH)-Methode^[88] erfolgt die Einführung der reduzierten Zeit $t_{\text{red}} = (t - t_0)$ (mit t_0 : Induktionszeit) und eine Linearisierung der AVRAMI-EROFÉEV(AE)-Gleichung zu:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln(k) + m \ln(t_{\text{red}}) . \quad (3)$$

Allgemein gebräuchlich sind die von KHANNA und TAYLOR^[89] eingeführten, leicht abgeänderten Formen der Gleichungen:

$$\alpha(t) = 1 - e^{-(kt)^m} \quad (2')$$

und

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = m \ln(k) + m \ln(t_{\text{red}}) . \quad (3')$$

Diese bieten den Vorteil, dass k unabhängig von m ist und die bestimmten Werte physikalisch sinnvoller interpretiert werden können. Bei Auftragung von $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ gegen $\ln(t_{\text{red}})$ wird, vorausgesetzt die Reaktion folgt einem einzigen Reaktionsmechanismus, eine Gerade erhalten, aus deren Steigung und

[87] E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 317, 351.

[88] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1972**, 55, 74.

[89] Y. P. Khanna, T. J. Taylor, *Polym. Eng. Sci.*, **1988**, 28, 1042.

Ordinatenabschnitt AVRAMI-Exponent und Geschwindigkeitskonstante (in min^{-1}) bestimmt werden können. Das AE-Modell sowie die SH-Variante wurden ursprünglich für die Kinetik von Festkörperreaktionen entwickelt und der große Nachteil bei Anwendungen auf andere Systeme, wie z.B. Solvothermal-synthesen, besteht darin, dass die physikalische Aussage der Parameter k und insbesondere m nicht eindeutig ist. FINNEY und FINKE legten dar, dass der AVRAMI-Exponent m nicht die Dimensionalität des Wachstums wiedergibt, sondern, wie k , die überlagerten Reaktionen von Nukleation und Wachstum beschreibt.^[90] Diese Probleme bestehen bei Anwendung der GUALTIERI-Gleichung:

$$\alpha(t) = \frac{1}{1 + e^{-((t-a)/b)}} \cdot \left[1 - e^{-(k_g t)^n} \right] \quad (4)$$

nicht.^[91] Beim GUALTIERI-Modell werden Nukleation (vorderer Term der Gleichung) und Wachstum (hinterer Term der Gleichung) als voneinander unabhängige Prozesse beschrieben. Mit den Parametern a (Zeitpunkt der maximalen Nukleationswahrscheinlichkeit) und b (Verteilung der Nukleationswahrscheinlichkeit über die Zeit) lassen sich die Nukleationswahrscheinlichkeit $P_N(t)$ als GAUSS-Kurve:

$$P_N(t) = e^{-\frac{(t-a)^2}{2b^2}} \quad (5)$$

und die Geschwindigkeitskonstante der Nukleation $k_n = 1/a$ berechnen. Der Term für das Wachstum beinhaltet die Wachstumskonstante k_g und die Dimensionalität des Wachstums n . MILLANGE *et al.* haben am Beispiel von MOF-14 (Kupfer(II)benzol-1,3,5-tri(phenyl-4-carboxylat)) und HKUST-1 (Kupfer(II)benzol-1,3,5-tricarboxylat) erstmals gezeigt, dass dieses Modell, das ursprünglich für die hydrothermale Darstellung von Zeolithen aus amorphen Vorläuferverbindungen entwickelt wurde, auch für die Kristallisation von MOFs aus homogener Lösung anwendbar ist.^[92]

Werden EDXRD-Spektren bei mindestens drei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, können aus den mit den jeweiligen Methoden bestimmten Geschwindigkeitskonstanten durch Auftragung von $\ln(k)$ gegen T^{-1} gemäß der logarithmierten ARRHENIUS-Gleichung:

[90] E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4692.

[91] A. F. Gualtieri, *Phys. Chem. Minerals*, **2001**, *28*, 719.

[92] F. Millange, R. El Osta, M. E. Medina, R. I. Walton, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 103.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (6)$$

(mit R: allgemeine Gaskonstante, $8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A ermittelt werden.^[81]

2.7.2 Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: *Small-Angle X-ray Scattering*; SAXS) dient der Untersuchung von Größe und Form von Nanopartikeln und ihrer Wechselwirkungen untereinander. Bei Durchführung von *in situ* SAXS-Experimenten werden häufig zeitgleich Weitwinkel-Röntgenstreudaten (engl.: *Wide-Angle X-ray Scattering*; WAXS) aufgenommen. Diese sind identisch mit herkömmlichen Röntgenbeugungsaufnahmen und geben über BRAGG-Reflexe Aufschluss über Kristallstruktur und Kristallinität der auftretenden Partikel. Um eine hohe Zeitauflösung zu realisieren, werden *in situ* SAXS/WAXS-Experimente mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.^[10] Unter Zuhilfenahme von schnellen Mischvorrichtungen in Verbindung mit flussunterbrechenden Anlagen (engl.: *stopped-flow*) sind Messungen innerhalb von Millisekunden möglich. Diese Methode eignet sich somit zur Untersuchung der Bildung der allerersten Feststoffpartikel aus homogener Lösung bei sehr schnellen Bildungsprozessen.^[93]

Die elastischen Wechselwirkungen der eingestrahlten monochromatischen Röntgenstrahlung mit den Elektronen der untersuchten Probe führen zu Sekundärwellen, die winkeldispersiv detektiert werden. Wichtig bei WAXS-Messungen ist dabei die Elektronendichtevariation der periodisch angeordneten Atome in der Kristallstruktur, bei SAXS-Aufnahmen der Elektronendichtekontrast zwischen Nanopartikeln (1 bis $\approx 100 \text{ nm}$) und dem umgebenden homogenen Medium.^[10] Die erhaltenen Streukurven werden häufig durch doppelt logarithmische Auftragung der Streuintensität $I(q)$ nach Abzug des Untergrunds gegen den Betrag des Streuvektors q :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7)$$

(mit λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung; θ : Streuwinkel) dargestellt (Abbildung 16). Dabei werden mehrere Bereiche der Kurve unterschieden: Bei kleinen q -Werten befindet sich der GUINIER-Bereich. Hier gilt $q\cdot R_g \leq 1.3$ für sphärische Partikel bzw. $q\cdot R_g \leq 0.7$ für stäbchenförmige Partikel (mit R_g :

[93] P. Panine, S. Finet, T. M. Weiss, T. Narayanan, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 127, 9.

Gyrationsradius).^[94] In Richtung höheren Streuvektorbetrags schließt sich der Bereich an, in dem die Streukurve häufig einem oder mehreren Potenzgesetzen $I(q) \propto q^\alpha$ folgt. Ein spezieller Fall ist dabei das POROD-Gesetz. Es besagt, dass die Steigung α in diesem linear verlaufenden Kurvenbereich bei Vorliegen kompakter, zum umgebenden Medium scharf abgegrenzter Partikel $\alpha = -4$ beträgt.^[75] Der WAXS-Bereich befindet sich bei Streuvektoren mit Werten größer $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

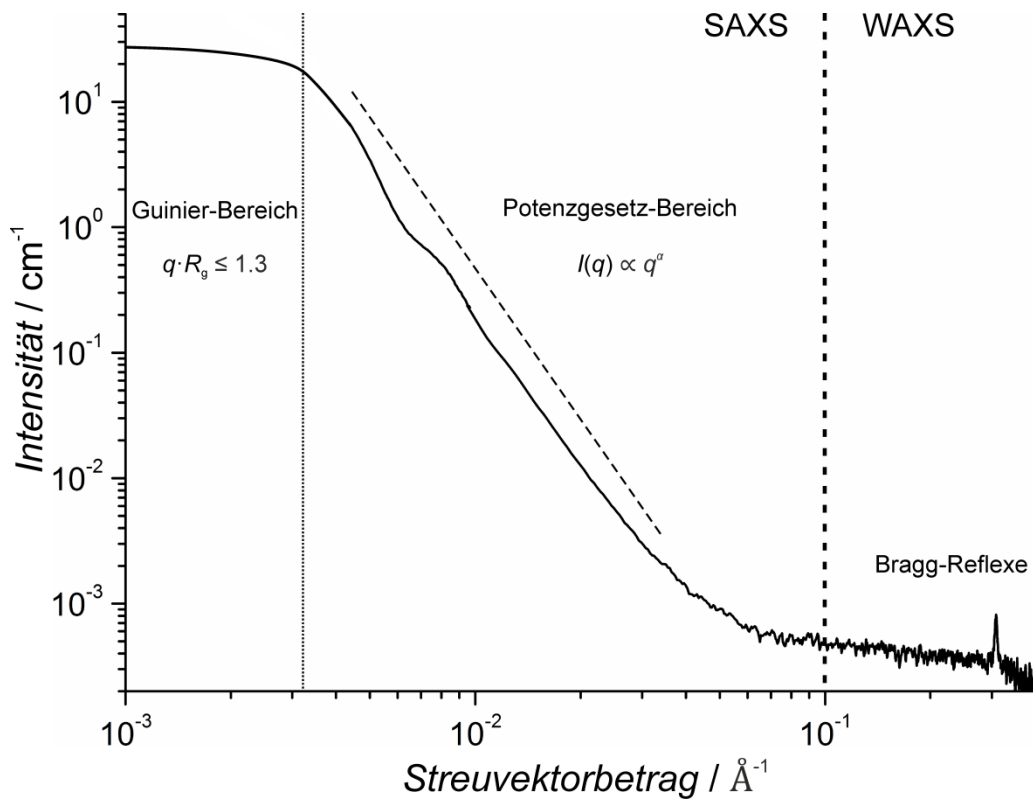


Abbildung 16: Beispielhafte SAXS-/WAXS-Streukurve mit Kennzeichnung der unterschiedlichen Bereiche.

Die Intensität der SAXS-Streukurven für ein binäres System aus Partikeln und umgebendem Medium ist abhängig von der Anzahl N der streuenden Partikel pro Volumen V , also der Partikelzahldichte (N/V), dem Partikelvolumen V_p und der Elektronendichtedifferenz zwischen Partikel und Medium $\Delta\rho$ gemäß:

$$I(q) = \frac{N}{V} V_p^2 (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) = K_{\text{SAXS}} c M_w \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (8)$$

(mit K_{SAXS} : Kontrastfaktor der Röntgenstreuung; c : Konzentration der gelösten Substanzen; M_w : gewichtsgemittelte molare Masse aller gelösten Spezies).^[93,95]

[94] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, Inc., **1955**, 1. Auflage, S. 126ff.

[95] J. Liu, S. Pancera, V. Boyko, A. Shukla, T. Narayanan, K. Huber, *Langmuir*, **2010**, 26, 17405.

Der Formfaktor $P(q)$ beschreibt dabei die intrapartikulären Interferenzen der gestreuten Röntgenstrahlen und ist damit abhängig von der Form der Partikel, der Strukturfaktor $S(q)$ beschreibt die interpartikulären Korrelationen.

Im Fall der Untersuchung ausreichend verdünnter Systeme können die Korrelationen zwischen den Partikeln vernachlässigt werden, der Strukturfaktor beträgt dann $S(q) \approx 1$. Die Auswertung der SAXS-Daten kann ohne Voraussetzung eines Modells für die Partikelform mithilfe der GUINIER-Näherung^[94]:

$$\ln(I(q)) \approx \ln(I_0) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (9)$$

erfolgen. Dabei können bei Auftragung von $\ln(I(q))$ gegen q^2 aus Ordinatenabschnitt und Steigung I_0 , die Intensität $I(q)$ bei $q = 0$, und der Gyrationradius R_g bestimmt werden.

2.7.3 Statische Lichtstreuung

Mithilfe von *in situ* Experimenten mit statischer Lichtstreuung (SLS) können die zeitabhängige Entwicklung von Partikelgrößen und -massen verfolgt und Informationen über die Partikelwachstumsmechanismen erhalten werden. Im Gegensatz zu den Synchrotron-Röntgenstreuexperimenten wird bei dieser Methode niederenergetischere Laserstrahlung eingesetzt. Die Zeitauflösung liegt im Bereich von einigen Sekunden. Dies erlaubt immer noch die Untersuchung vieler schnell ablaufender Reaktionen. Die Vorteile der *in situ* SLS liegen darin, dass sie mit Laborgeräten durchgeführt werden kann, im Gegensatz zu den nur begrenzt zugänglichen Synchrotron-Strahlungsquellen.

Die gestreute Strahlung wird gleichzeitig unter mehreren diskreten Winkeln θ detektiert, wobei die Intensität über einen bestimmten Zeitraum akkumuliert wird. Aus dem gebildeten Durchschnitt ergibt sich die Streukurve zur Zeit t . Die elastische Streuung an Teilchen, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zur Wellenlänge λ des eingestreuten Lichts, wird als RAYLEIGH-Streuung bezeichnet. Die Streukurven werden beschrieben durch das RAYLEIGH-Verhältnis der Partikel ΔR_θ , das sich durch Abzug des RAYLEIGH-Verhältnisses des Lösungsmittels von dem der Suspension am jeweiligen Streuwinkel θ ergibt. Die allgemeine Beschreibung der Streukurven kann in Abhängigkeit des vom Brechungsindex n des Lösungsmittels beeinflussten Streuvektorbetrags q :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7')$$

(mit λ : Wellenlänge des Laserlichts) erfolgen gemäß:

$$\Delta R_\theta = KcM_w \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (8')$$

mit dem Formfaktor $P(q)$ und dem Strukturfaktor $S(q)$. K repräsentiert dabei den Kontrastfaktor der in Lösung gebildeten Partikel, c die Konzentration der Baueinheiten und M_w die gewichtsgemittelte molare Masse der gebildeten Partikel. Mit der während des Experiments ansteigenden Partikelanzahl und -größe erhöht sich auch die Streuintensität. Ab einem gewissen Trübungsgrad folgt daraus eine Überlastung des Detektors. Ein weiterer limitierender Faktor in SLS-Experimenten ist die Sedimentation von Partikeln beispielsweise aufgrund von auftretender Agglomeration. Der Kontrastfaktor kann mithilfe der AVOGADRO-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ berechnet werden:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (10)$$

Da für viele Systeme der Wert des Differenzials des Brechungsindex (dn/dc) der gebildeten Partikel im jeweiligen Lösungsmittel nicht verfügbar ist, erfolgen die weiteren Berechnungen unter der Annahme eines Standardwertes. Das bedeutet, dass die ermittelten Parameter nur relativ untereinander verglichen werden können.^[96]

Mit der SLS-Methode ist nur die Betrachtung von Systemen mit hoher Verdünnung möglich, wobei, wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben, der Strukturfaktor vernachlässigbar ist ($S(q) \approx 1$). Die leicht abgewandelte GUINIER-Näherung (9) in der Form:

$$\ln\left(\frac{\Delta R_\theta}{Kc}\right) \approx \ln(M_w) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (9')$$

kann zur Auswertung eingesetzt werden. Bei Auftragung von $\ln(\Delta R_\theta/Kc)$ gegen q^2 sind R_g und M_w aus Steigung bzw. Ordinatenschnittpunkt erhältlich. Häufig gilt dabei für die Beziehung von Partikelgröße R_g und Partikelmasse M_w ein Potenzgesetz der Form:

$$R_g \propto M_w^\beta \quad (11)$$

[96] T. Hikov, C. A. Schröder, J. Cravillon, M. Wiebcke, K. Huber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 511.

Der Exponent β gibt Aufschluss über die Form der Partikel, z.B. gilt für kompakte monodisperse Kugeln $\beta = 1/3$ bzw. für unendlich lange monodisperse Stäbchen $\beta = 1$.^[95] In kinetischen Experimenten können mittels β Informationen über den Wachstumsmechanismus der Partikel, Monomer-Additions- oder Koagulationsmechanismus, erhalten werden. Bei Wachstum durch Koagulation erfolgt die Vereinigung der Partikel sobald der Abstand zwischen ihnen kleiner wird als die Summe ihrer Radien, wie beispielsweise bei Flüssigkeitstropfen. Zu Beginn der Reaktion folgt daraus ein drastischer Anstieg der Polydispersität, die im weiteren Reaktionsverlauf jedoch konstant bleibt. Eine einfache geometrische Betrachtung von Partikelradius und -volumen, welches über die Dichte mit M_w verknüpft ist, unter der Annahme kugelförmiger, dichter Partikel, bestehend aus k Monomeren mit dem Radius R_0 , liefert für den Exponenten einen Wert von $\beta = 1/3$ nach:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} \left(\frac{3}{4\pi} V_k \right)^{1/3} \quad \text{mit } V_k = k \left(\frac{4\pi}{3} R_0^3 \right). \quad (12)$$

Bei einem Wachstum durch Monomer-Addition hingegen findet die sukzessive Anlagerung von Monomeren statt, die den gleichen Streukontrast aufweisen wie die wachsenden Partikel. Die Polydispersität ändert sich hierbei im Laufe der Reaktion. In der Berechnung von R_g hat die Änderung der Massenverteilung einen größeren Einfluss (größere Partikel werden stärker gewichtet) als bei der Berechnung von M_w . Das Potenzgesetz in Gleichung (11) ändert sich zu:

$$R_g \propto M_w^{\beta/2}. \quad (11')$$

Der Exponent für kugelförmige Partikel, die durch Anlagerung von Monomeren wachsen, reduziert sich damit um die Hälfte auf $\beta = 1/6$.^[97]

[97] J. Liu, J. Rieger, K. Huber, *Langmuir*, **2008**, 24, 8262.

3 Analytische Methoden

Die in dieser Arbeit eingesetzten analytischen Methoden und das zur Auswertung der jeweiligen Daten angewendete Vorgehen werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

3.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden bei RT an einem STOE Stadi P Transmissionsdiffraktometer mit linearem positionsempfindlichem Detektor aufgenommen. Verwendet wurde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.540596 \text{ \AA}$), die mithilfe eines gebogenen Ge(111)-Monochromators erzeugt wurde. Die Proben wurden für Standardmessungen im $\omega/2\theta$ -Verfahren gemörsert und zwischen zwei röntgenamorphen Folien präpariert. Für die in Strukturbestimmungen genutzten Messungen mittels der DEBYE-SCHERRER-Methode befanden sich die Proben dicht gepackt in Kapillaren aus Borosilicatglas mit einem Außendurchmesser von 0.3 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm.

Temperaturvariable Röntgendiffraktometrie-Experimente wurden mit der DEBYE-SCHERRER Methode ebenfalls an einem STOE Stadi P Diffraktometer unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, ausgestattet mit einem STOE Hochtemperaturofen durchgeführt. Die Proben befanden sich dabei dicht gepackt in unverschlossenen Silicaglas-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.5 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm.

Die Auswertung der Pulver-Röntgendiffraktogramme erfolgte mithilfe der Software Win XPOW 1.08 der Firma STOE.

Für die Strukturbestimmungen der dreidimensionalen Indium(III)-imidazolot-Koordinationsverbindungen wurden die wie oben beschrieben gemessenen Pulver-Röntgendaten genutzt. Die Indizierungen und LE BAIL-Verfeinerungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit der Software TOPAS der Firma BRUKER AXS durchgeführt. Über systematische Reflektionsbedingungen wurden die möglichen Raumgruppen ermittelt. Mithilfe der pyknometrisch gemessenen Dichte einer der Verbindungen ($\rho([\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}) = 1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) konnten die Formeleinheiten pro Elementarzelle abgeschätzt und in Kombination mit den Gitterkonstanten konnten die speziellen Positionen der Indiumionen in den jeweiligen Raumgruppen zugeordnet werden. Durch geometrische Betrachtungen unter Berücksichtigung eines erwarteten In...In-Abstandes von $\approx 6.5 \text{ \AA}$ konnte die Zahl der möglichen Raumgruppen verringert werden. Das Programm FOX^[98], welches Direktraummethoden anwendet,

[98] V. Favre-Nicolin, R. Černý, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 734.

wurde genutzt, um ungefähre Positionen der *im*-Brückenliganden als Startwerte für die nachfolgenden Verfeinerungen zu erhalten. Die Positionen der Indiumionen wurden dabei auf den speziellen Positionen festgehalten. Die Verfeinerungen mit der RIETVELD-Methode wurde mit der Software TOPAS durchgeführt. Die gemessenen Röntgenprofile wurden dabei mit THOMPSON-COX-HASTINGS pseudo-VOIGT Profilform-Funktion und polynomischer CHEBYCHEV-Untergrundfunktion modelliert. Die Reflex-Asymmetrie wurde mit einem einfachen Axialmodell berücksichtigt. Basierend auf einem angenommenen Packungsfaktor für die Pulver in den Kapillaren von 0.5 wurde eine Adsorptionskorrektur nach SABINE *et al.* durchgeführt.^[99] Die *im*-Liganden wurden während der Verfeinerungen als starre Einheiten mit vorgegebener Geometrie behandelt. Zu Beginn eingeführte Beschränkungen („*Restraints*“) für die In-N-Bindungslängen wurden in den finalen Verfeinerungen gelöst. Für alle Strukturen wurde jeweils ein allen Atomen gemeinsamer isotroper Verschiebungsparameter verfeinert.

3.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und an einem KAPPA APEX II Vierkreis-Diffraktometer mit CCD-Detektor (CCD: „*charge-coupled device*“) der Firma BRUKER AXS vermessen. Die Messungen erfolgten mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.541786 \text{ \AA}$), die mit einem Graphit-Monochromator erzeugt wurde. Die Temperatur wurde dabei mithilfe einer Kaltgas-einrichtung der Firma OXFORD CRYOSYSTEMS typischerweise auf $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Die Integration der Reflexe erfolgte mit dem Programm SAINT der Firma BRUKER AXS. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-97 und die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt.^[100]

3.3 Zeitaufgelöste *in situ* energiedispersive Röntgenbeugung

Die *in situ* EDXRD-Experimente zur Untersuchung der Kristallisationsprozesse der Indium(III)imidazolat-Gerüstverbindungen wurden am Messplatz F3 des Speicherrings DORIS III am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, durchgeführt. An diesem Messplatz stand weiße Synchrotronstrahlung mit einem Energiebereich von 8–56 keV zur Verfügung. Die gestreute Strahlung wurde mit einem Feststoff-Germanium-Detektor unter einem festen

[99] T. M. Sabine, B. A. Hunter, W. R. Sabine, C. J. Ball, *J. Appl. Cryst.*, **1998**, *31*, 47.

[100] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112.

Winkel von $\theta = 3.3^\circ$ aufgenommen. Vor Beginn der Messungen erfolgte eine Energie-Kalibrierung mithilfe der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung eines Kaliglas. Die Reaktionen fanden in verschlossenen Borosilicatglas-Kulturröhrchen mit einem Volumen von 7 mL statt. Die mit den jeweiligen Edukten befüllten Röhrchen wurden dazu in einer Aluminiumhalterung mit Magnetprüher im Strahlengang platziert, die durch zirkulierendes vorgeheiztes Öl auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt werden konnte. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Zeitaufösung von 2 min. Um das Sedimentieren des entstanden Materials aus dem Röntgenstrahl zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch während der Experimente gerührt.

Die Aufarbeitung der Messsignale erfolgte mithilfe den von Dr. ANDRÉ ROTHKIRCH (DESY) geschriebenen Programmen F3tool und F3_extens. Die EDXRD-Daten wurden dabei auf die aufgezeichnete einfallende Synchrotronstrahlung normiert und um die integrierten Intensitäten zu erhalten, wurden die Profile der BRAGG-Signale mit einer GAUSS-Funktion gefittet. Die weitere Auswertung erfolgte wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben.

3.4 Zeitaufgelöste *in situ* Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung

Die *in situ* SAXS/WAXS-Experimente zur Untersuchung der ZIF-71-Partikelbildung im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System wurden an Messplatz ID02 der „European Synchrotron Radiation Facility“ (ESRF) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug $\lambda = 0.0995$ nm und der Abstand zwischen Probe und Detektor lag bei 1.5 m bzw. 8 m. Die gestreute SAXS- und WAXS-Strahlung wurde mit zwei 2D-CCD-Detektoren aufgezeichnet. Um den Startpunkt der schnellen Reaktion möglichst genau bestimmen zu können und um eine Beobachtung der allerersten Partikelbildung möglich zu machen, wurden die beiden Eduktlösungen mithilfe einer „stopped-flow“-Anlage des Typs SFM-400 der Firma BIOLOGIC turbulent gemischt bevor das Reaktionsgemisch mit einer Geschwindigkeit von $4 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ in eine Silicaglas-Kapillare mit einem Durchmesser von 1.5 mm injiziert wurde, die als Messzelle diente.^[93] Diese wurde auf 25°C temperiert. Zwischen den einzelnen Messungen wurde die Anlage mit HCl gereinigt. Die Belichtungszeit im Fall der Experimente mit einem Detektorabstand von 1.5 m betrug 100 ms, bei einem Abstand von 8 m 40 ms. Dabei wurde das Zeitintervall zwischen zwei Aufnahmen jeweils mit einem Faktor von 1.05 mit der Zeit erhöht.

Die registrierten zweidimensionalen Daten wurden auf die einfallende Strahlung normiert und azimutal gemittelt, um eindimensionale Diagramme zu

erhalten, in denen, wie in Kapitel 2.7.2 dargestellt, die Streuintensität I als Funktion des Streuvektorbetrags q aufgetragen ist. Zur Untergrundkorrektur wurden Streudaten des reinen Lösungsmittels 1-Propanol (1-PrOH) verwendet. Die weitere Auswertung erfolgte wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben.

3.5 Zeitaufgelöste *in situ* statische Lichtstreuung

Die zeitaufgelösten *in situ* SLS-Experimente am $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System wurden von Herrn Dr. TODOR HIKOV in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. KLAUS HUBER an der Universität Paderborn an einem selbstgebauten Vielwinkel-Goniometer mit He-Ne-Laser als Lichtquelle ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) in zylindrischen Silicaglas-Küvetten bei RT durchgeführt. Die Streuintensität wurde simultan mittels 19 Paaren unter diskreten Winkeln zu beiden Seiten des Strahls installierter Dioden in einem Winkelbereich von $\theta = 25.84\text{--}143.13^\circ$ aufgenommen. Typischerweise wurden für eine Messkurve 1000 Streudiagramme mit einer Messzeit von jeweils 2 ms aufsummiert, sodass die Aufnahme eines Streudiagramms 2 s dauerte. Das Zeitintervall zwischen zwei Messungen betrug 10 s.

Zu Beginn eines jeweiligen Experimentes wurden 3 mL einer filtrierten Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 1-PrOH in der Küvette vorgelegt. Die Zugabe von 3 mL der filtrierten Lösung der weiteren Reaktionskomponenten, Hdcim und eventuelle Modulatoren in 1-PrOH, wurde Startzeit definiert. Die Durchmischung erfolgte durch Schütteln per Hand. Die Messzeiten waren limitiert durch die aufgrund der einsetzenden Trübung auftretende Überlastung des Detektors bei einer Verringerung der Transmission auf etwa 80%.

Aus den Streudaten erfolgte wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben mithilfe der GUINIER-Näherung die Bestimmung von M_w und R_g .

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung wurde ein Kaltfeld-emitter-Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6700F der Firma JEOL benutzt. Die Pulverproben wurden in EtOH suspendiert, auf Graphitblöcke aufgetropft und getrocknet. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und einer Stromstärke von 10 μA bei Arbeitsabständen von 3–8 mm angefertigt. Für Übersichtsaufnahmen wurde der LEI-Detektor, für hochauflösende der SEI-Detektor benutzt.

3.7 Simultan-Thermoanalyse

Thermogravimetrische Messungen (TG) und Differenz-Thermoanalysen (DTA) wurden an einem Thermoanalysator STA 429 der Firma NETZSCH simultan durchgeführt. Die Proben wurden in Korundtiegel gefüllt und im Luftstrom mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von RT bis auf 1000 °C erhitzt.

Die Auswertung der Daten erfolgte mithilfe der Software Proteus 4.3.1 der Firma NETZSCH.

Die simultane thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie einer Probe von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD wurde von Frau UTA SAZAMA in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. MICHAEL FRÖBA an der Universität Hamburg durchgeführt. Die Messung erfolgte an einem Thermoanalysator STA 449 F3 der Firma NETZSCH mit Kapillarkopplung zu einem Quadrupol-Massenspektrometer des Typs QMS 403 C Äölos. Die Probe befand sich dabei ebenfalls in einem Korundtiegel und wurde im Ar/O_2 -Strom mit einem Verhältnis von $\text{Ar} : \text{O}_2 = 80:20$ mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von RT auf 450 °C erhitzt.

3.8 Dynamische Differenzkalorimetrie

Dynamische Differenzkalorimetrie-Untersuchungen (engl.: *differential scanning calorimetry*; DSC) wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. CHRISTIAN NÄTHER an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel an einem DSC 1 Star System mit der Software STARE Excellence der Firma METTLER-TOLEDO durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Heiz-/Kühlraten von 20, 10, 5 und $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ in Aluminiumpfännchen mit Loch unter N_2 -Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 40 und 156 °C .

3.9 Physisorptionsanalyse

Für Argon- und Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsexperimente wurde ein QUANTACHROME AUTOSORB-1 Messgerät benutzt. Ar-Isothermen wurden bei -186 °C und CO_2 -Isothermen bei 0 °C aufgenommen. Vor den jeweiligen Messungen wurden die Proben im Vakuum bei erhöhten Temperaturen entgast und nach den Messungen Röntgenaufnahmen angefertigt, um eventuelle Änderungen der Gerüststrukturen durch die Aktivierungs- oder Messprozedur

zu überprüfen. Die spezifischen Oberflächen wurden unter Verwendung der linearisierten BRUNAUER-EMMETT-TELLER(BET)-Gleichung^[101]:

$$\frac{1}{V \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (13)$$

im Bereich von $0.03 < p/p_0 < 0.08$ bestimmt (mit p_0 : Sättigungsdruck, p : Gleichgewichtsdruck, V_{mono} : adsorbiertes Volumen einer Monolage, C : Proportionalitätskonstante als Maß für die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens). Bei Auftragung von $1/V(p_0/p-1)$ gegen p/p_0 können aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung C und V_{mono} bestimmt werden. Aus V_{mono} ergibt sich die Stoffmenge des adsorbierten Gases und in Kombination mit dem Querschnitt der Adsorbatmoleküle und N_A die BET-Oberfläche.

3.10 Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanzspektren (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance*; NMR) wurden von Herrn Dr. JÖRG FOHRER im Institut für Organische Chemie an der Leibniz Universität Hannover angefertigt. Dazu wurde ein DPX400 Advance Spektrometer der Firma BRUKER BIOSPIN mit einer Frequenz von 400 MHz benutzt. Die Proben wurden in DCl (35% in D₂O) gelöst und die Lösung wurde mit D₂O verdünnt (DCl : D₂O = 1:2), als Referenzmaterial wurde das Natriumsalz der 3-Trimethylsilylpropionsäure zugesetzt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software ACD Labs 12.0.

[101] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

4 Synthesen

In diesem Kapitel werden die optimierten Synthesen der unterschiedlichen Imidazol-Gerüstverbindungen beschrieben. Die Synthesen der Indium(III)-imidazolate erfolgen solvothermal, durch Erhitzen in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch,^[28] ionothermal,^[102] durch Erhitzen in einer ionischen Flüssigkeit, und lösungsmittelfrei in der Imidazolschmelze.^[103] Die Zink(II)-imidazolate entstehen durch Kristallisation aus homogener Lösung bei RT. Alle verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.1 Synthesen von Indium(III)imidazolaten

Zur solvothermalen Darstellung von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ werden typischerweise 0.102 g *Him* (1.50 mmol) in 3.0 mL *N,N*-Dimethylacetamid (DMAA) (32.3 mmol) gelöst. In einem Borosilicatglas-Kulturröhrchen mit einem Volumen von 7 mL wird eine Suspension von 0.146 g Indium(III)acetat ($\text{In}(\text{OAc})_3$) (0.50 mmol) in 2.0 mL *n*-Propylamin (*n*-PA) (24.3 mmol) darüber geschichtet. Das Kulturröhrchen wird fest verschlossen vertikal in einen Umluftofen gestellt und für sieben Tage unter statischen Bedingungen auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der farblose Feststoff durch Filtration abgetrennt und mit EtOH gewaschen. Die Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ kann wahlweise mit 3.0 mL DMF (38.8 mmol) oder 3.0 mL *N,N*-Diethylformamid (DEF) (26.9 mmol) anstelle des DMAA erfolgen. Die Ausbeute beträgt $\approx 86\%$ in allen Fällen bezogen auf das eingesetzte Indium, wobei jedoch eine geringe Verunreinigung des Produkts durch In_2O_3 vorhanden ist (vgl. Kapitel 5.1.2).

Bei der Ionothermalsynthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ werden 0.178 g *Him* (2.62 mmol) und 0.250 g Indium(III)acetylacetonat ($\text{In}(\text{acac})_3$) (0.61 mmol) mit 2.0 g 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid (*EMim*-NTf₂) (5.11 mmol) gemischt. In einem verschlossenen Borosilicatglas-Kulturröhrchen wird das Gemisch für zwei Tage unter statischen Bedingungen auf 150 °C im Umluftofen erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das graue Produkt mittels Filtration abgetrennt und mit EtOH gewaschen. Die Ausbeute beträgt 67% bezogen auf das eingesetzte Indium.

Die lösungsmittelfreie Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ ergibt im Vergleich zur Darstellung in ionischer Flüssigkeit eine erhöhte Ausbeute. Dazu werden 0.5 g

[102] 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.

[103] R. Lehnert, F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 464, 187.

In(acac)₃ (1.21 mmol) mit 2.0 g *Him* (29.4 mmol) gemischt und in einem Borosilicatglas-Kulturröhrchen im Umluftofen für 24 Std. unter statischen Bedingungen auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überschüssige *Him* in EtOH gelöst und der entstandene graue Feststoff mittels Zentrifugation für 20 min bei 3420·g abgetrennt. Die Aufreinigung erfolgt durch zweimaliges Resuspendieren in jeweils etwa 15 mL EtOH und die erneute Abtrennung durch Zentrifugation. Die Ausbeute beträgt 88% bezogen auf die eingesetzte Menge an Indium.

Die phasenreine Darstellung von [In(*im*)₃]-III erfolgt ionothermal, indem 0.689 g *Him* (10.1 mmol) und 0.149 g In(NO₃)₃·xH₂O (≈0.42 mmol; aus TGA: x ≈ 3) in 2.0 g EMim-NTf₂ (5.11 mmol) gemischt und im fest verschlossenen Borosilicatglas-Kulturröhrchen unter statischen Bedingungen für sieben Tage im Umluftofen auf 160 °C erhitzt werden. Nach dem Abkühlen auf RT wird das beige Produkt mittels Filtration abgetrennt und mit EtOH gewaschen. Die Ausbeute beträgt 83% bezogen auf das eingesetzte Indium.

4.2 Synthesen von Zink(II)-4,5-dichloroimidazolaten

Die phasenreine Darstellung von sphärischen ZIF-71 Nanokristallen mit einem Durchmesser von etwa 30-60 nm gelingt mit dem folgenden Syntheseprotokoll. Eine Lösung von 1.466 g *Hdcim* (10.7 mmol) in 100 mL 1-PrOH (1.34 mol) wird bei RT schnell zu einer Lösung von 0.796 g Zn(NO₃)₂·6H₂O (2.68 mmol) in 100 mL 1-PrOH (1.34 mol) gegeben. Das Gemisch wird durch Schütteln durchmischt und 5-10 min bei RT in einer verschlossenen Borosilicatglas- oder Teflon-Schraubflasche gerührt. Anschließend wird der entstandene farblose Feststoff sofort durch Zentrifugation für 5 min bei 10000·g abgetrennt, sodass die Gesamtzeit in der Reaktionslösung 15 min nicht übersteigt. Zur Reinigung wird das Produkt ein- bis zweimal in je 200 mL EtOH mithilfe eines Ultraschallfingers (45%, 5 min) resuspendiert und erneut mittels Zentrifugation für 60 min bei 10000·g abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 12% bezogen auf das eingesetzte Zink.

Eine deutliche Erhöhung der Ausbeute und größere Partikeldurchmesser von 100–250 nm können durch den Zusatz von *Py* in der Synthese erreicht werden. Dazu wird eine Lösung von 0.733 g *Hdcim* (5.35 mmol) und 433 µL *Py* (5.35 mmol) in 50 mL 1-PrOH (0.67 mol) zu einer Lösung von 0.398 g Zn(NO₃)₂·6H₂O (1.34 mmol) in 50 mL 1-PrOH (0.67 mol) gegeben. Die Mischung wird durch Schütteln durchmischt und 24 Std. bei RT in einer verschlossenen Borosilicatglas-Schraubflasche gerührt. Das farblose ZIF-71 wird durch

Zentrifugation für 20 min bei 3420·g abgetrennt, zweimal in jeweils etwa 30 mL EtOH resuspendiert und erneut abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 86% bezogen auf die eingesetzte Menge an Zink.

Die phasenreine Synthese von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD gelingt durch Einsatz von 1-*mim* als Modulator. Eine Lösung von 0.733 g *Hdcim* (5.35 mmol) und 427 μL 1-*mim* (5.35 mmol) in 50 mL 1-PrOH (0.67 mol) wird zu einer Lösung von 0.398 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.34 mmol) in 50 mL 1-PrOH (0.67 mol) gegeben, das Gemisch durch Schütteln durchmischt und 24 Std. bei RT in einer verschlossenen Borosilicatglas-Schraubflasche gerührt. Das farblose Produkt wird mittels Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und mit etwa 100 mL EtOH gewaschen. Die Ausbeute beträgt 71% bezogen auf das eingesetzte Zink.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Indium(III)imidazolate mit dreidimensionalen Gerüststrukturen

Von den Imidazolat-verknüpften Verbindungen mit Metallkationen der Gruppe 13 des Periodensystems (Al, Ga, In, Tl) sind bisher nur die beiden dreidimensionalen Gerüststrukturen $[\text{Ga}_2(\text{im})_6(\text{Him})]$ und $[\text{Zn}_3\text{In}_2(\text{im})_{12}]$ beschrieben worden.^[4,13] Im Galliumimidazolatgerüst sind zwei kristallographisch unterschiedliche Gallium(III)kationen jeweils oktaedrisch koordiniert, wobei an Ga1 neben den vier verbrückenden μ -*im*-Linkern auch ein terminaler, neutraler *Him*- und ein terminaler anionischer *im*-Ligand vorliegen. Die terminalen Liganden bilden in Richtung der *b*-Achse N–H...N-Wasserstoffbrücken mit Längen von 2.697(4) Å. Im ternären $[\text{Zn}_3\text{In}_2(\text{im})_{12}]$ sind tetraedrisch koordiniertes Zink(II) und oktaedrisch koordiniertes Indium(III) alternierend über Imidazolatbrücken miteinander verknüpft, ähnlich der Granatstruktur, in der SiO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder vorliegen. Außerdem wurde eine Phase mit der ungefähren Zusammensetzung „ $[\text{Ga}(\text{im})_3]$ “ beobachtet, die Struktur konnte jedoch aufgrund der schlechten Kristallinität nicht aufgeklärt werden. Im System $[\text{In}(\text{imdc})_2]$ mit dem 4,5-disubstituierten Linker *imdc* = Imidazolat-4,5-dicarboxylat erfolgt die Koordination nicht exklusiv über Stickstoffatome, sondern chelatisierend zusätzlich über die Sauerstoffatome der Carboxylat-substituenten.^[14,15] Ziel dieser Arbeit war es durch explorative Synthesen neue Indiumimidazolat-Verbindungen mit dreidimensionalen Gerüststrukturen darzustellen. Ein Teil der Ergebnisse wurde veröffentlicht.^[104]

5.1.1 Synthesen und erste Charakterisierungen

Es wurden solvothermale, ionothermale (in ionischer Flüssigkeit) und lösungsmittelfreie (in der *Him*-Schmelze) Synthesemethoden angewandt, um Indiumimidazolate darzustellen. Dabei wurden jeweils Indium(III)salz und Eduktverhältnis variiert. Ferner wurden teilweise Basen (*n*-PA, Chinolin, *Py*) den Synthesemischungen zugegeben. Abbildung 17 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten explorativen Synthesen. Zusätzlich zu den dargestellten Parametern wurden Synthesezeiten sowie Synthesetemperaturen variiert. Außerdem erfolgten einige Diffusionsexperimente mit einem Gel und über die

[104] M. E. Schweinefuß, I. A. Baburin, C. A. Schröder, C. Näther, S. Leoni, M. Wiebcke, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 4664.

Gasphase, diese führten jedoch nicht zu kristallinen Produkten. Eine genaue Beschreibung der optimierten Synthesen, die zu neuen dreidimensionalen Gerüstverbindungen führten, ist in Kapitel 4.1 gegeben.

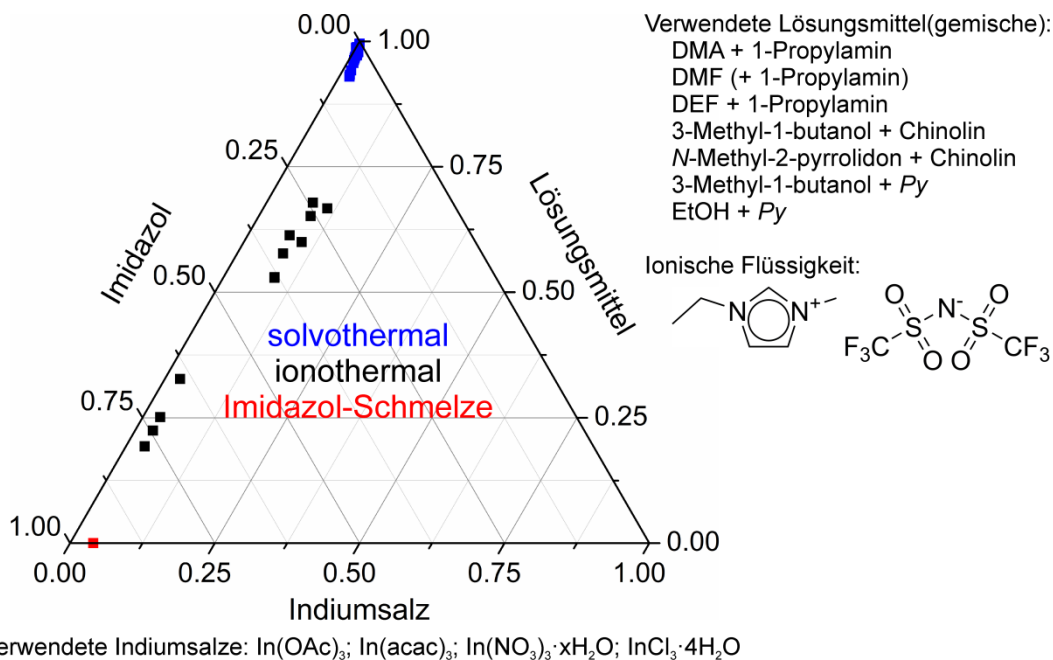


Abbildung 17: Übersicht über die durchgeführten explorativen Synthesen zur Darstellung neuer Indiumimidazolate. Die Punkte im Dreiecksdiagramm entsprechen den eingesetzten Mischungsverhältnissen.

Drei neue dreidimensionale $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Gerüstverbindungen, die nachfolgend mit den römischen Ziffern **I**, **II** und **III** bezeichnet werden, konnten identifiziert, in Gramm-Mengen synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Die Charakterisierung schließt auch die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten ein. Abbildung 18 zeigt eine Übersicht über die Synthesewege und die erhaltenen Produkte. Während $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**II** und -**III** phasenrein erhalten werden konnten, trat bei $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**I** eine Verunreinigung mit kubischem In_2O_3 in geringen Mengen auf. Letztere zeigt sich im Pulver-Röntgendiffraktogramm als sehr schwache Buckel sowie auf REM-Aufnahmen als sehr kleine Partikel neben den ungefähr 0.5–1 μm großen würfelförmigen Kristallen von $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**I** (siehe auch Abbildung 19). Auf REM-Aufnahmen von phasenreinem $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**II**, hergestellt mittels des ionothermalen oder lösungsmittelfreien Verfahrens, sieht man 50–200 nm große kubische Kristalle. Phasenreines $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**III** wurde als 10–50 nm große sphärische Nanokristalle neben einigen stark verwachsenen kubischen Kristallen mit einer Größe von ≈ 100 –600 nm erhalten. Da in Röntgenaufnahmen nur eine Phase erkennbar ist, lässt sich schließen, dass die anfangs sphärischen Nanokristalle von $[\text{In}(\text{im})_3]$ -**III** mit der Zeit zu kubischen Partikeln

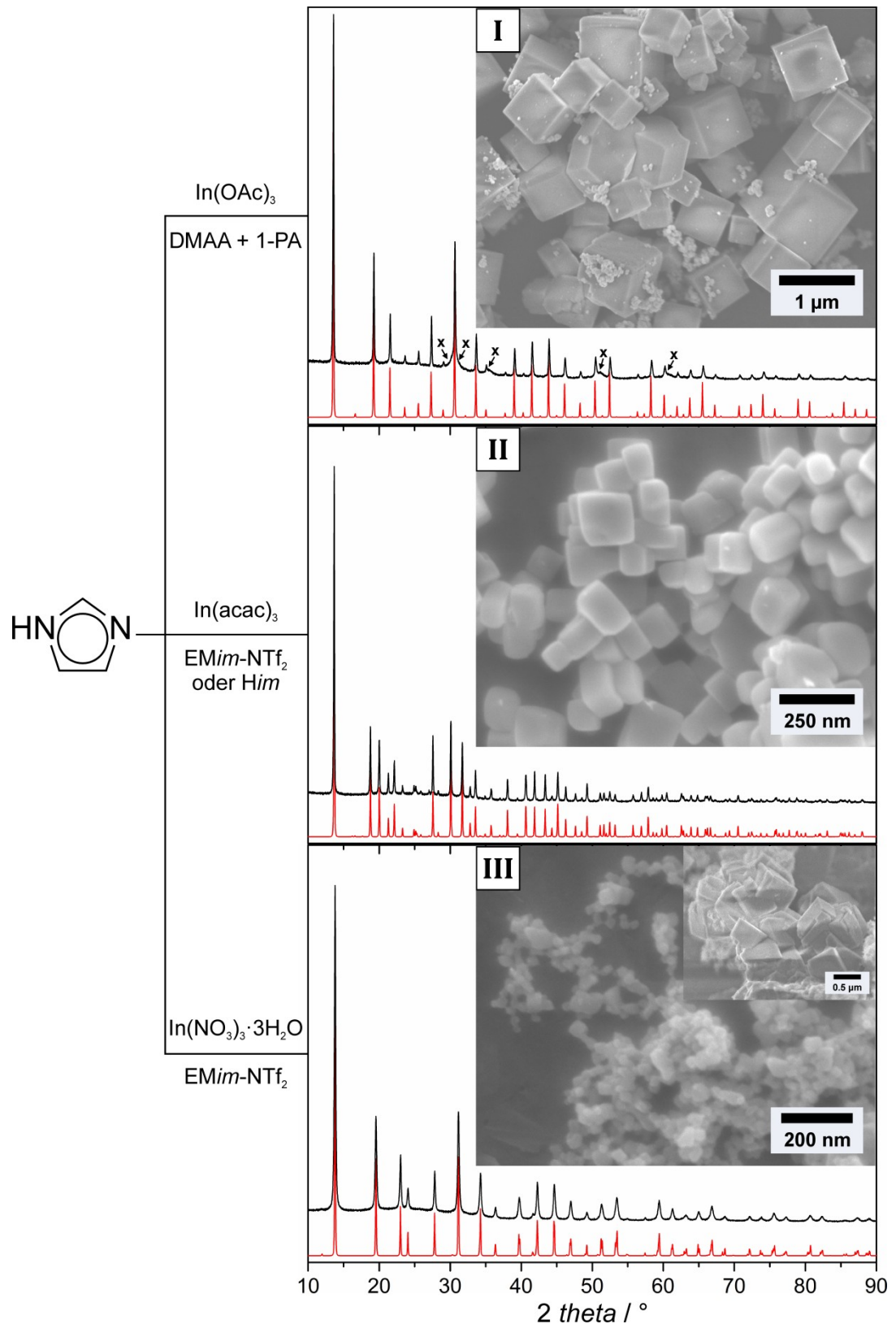


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Synthesen der drei Gerüstverbindungen [In(im)₃]-I, -II und -III. Gezeigt sind die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Produkte im Vergleich zu den aus Kristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen (rot) sowie zugehörige REM-Aufnahmen; für [In(im)₃]-II sind repräsentativ die Ergebnisse der Ionothermalsynthese gezeigt. Mit x markiert sind sehr schwache, breite Buckel, die im Diffraktogramm von [In(im)₃]-I an den Positionen der intensivsten Reflexe von kubischem In₂O₃ auftreten.

heranwachsen. Zusätzlich konnten eine eindimensionale Kettenverbindung, $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$, und die molekulare Komplexverbindung $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$ synthetisiert und die Kristallstrukturen mithilfe von Einkristallanalysen bestimmt werden (siehe Anhang; Kapitel 7.1). Mittels Pulver-Röntgen-diffraktometrie wurden vier weitere Phasen identifiziert, die in Synthesen mit Indium(III)acetat auftraten (siehe Anhang; Kapitel 7.2). Die chemischen Zusammensetzungen und die Strukturen konnten jedoch nicht aufgeklärt werden.

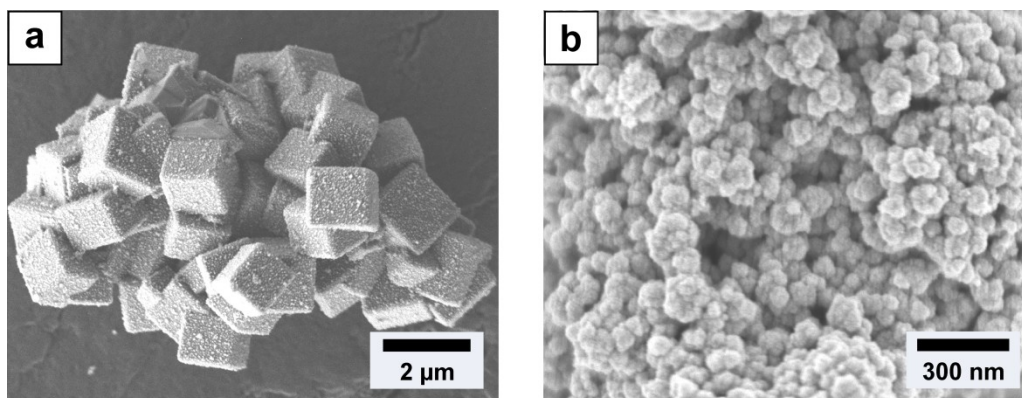


Abbildung 19: REM-Aufnahmen a) der kubischen Kristalle von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und b) der enthaltenen Nebenphase, die als kubisches In_2O_3 identifiziert werden konnte; vgl. Abbildung 18 I.

5.1.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen der drei $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Phasen wurden aus Pulver-Röntgen-daten gelöst und mit der RIETVELD-Methode verfeinert (Beschreibung siehe Kapitel 3.1). Darstellungen der Ergebnisse der endgültigen Verfeinerungen und der erhaltenen kristallographischen Daten sind in Abbildung 20 bzw. Tabelle 2 gegeben. Tabellarische Aufstellungen der erhaltenen Atomkoordinaten befinden sich im Anhang (Kapitel 7.3). Für die Röntgenmessungen zur Strukturlösung der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wurde eine Probe verwendet die ohne In_2O_3 -Verunreinigung hergestellt werden konnte. Die im Pulver-Diffraktogramm in Abbildung 18 erkennbaren breiten Buckel treten somit hier nicht auf. Die phasenreine Synthese war jedoch nicht reproduzierbar. Für binäre Phasen $[\text{In}(\text{im})_3]$ erschien die Kristallisation im ReO_3 -Strukturtyp (siehe Kapitel 2.3) möglich, da von einer bevorzugt oktaedrischen Koordination der großen Indium(III)ionen gegenüber dem *im*-Liganden ausgegangen werden kann. Weil *im* jedoch als nicht-linearer Linker mit einem bevorzugten Brückenwinkel M-im-M von $\approx 145^\circ$ ^[1] auftritt, kann nicht die ideale kubische ReO_3 -Struktur

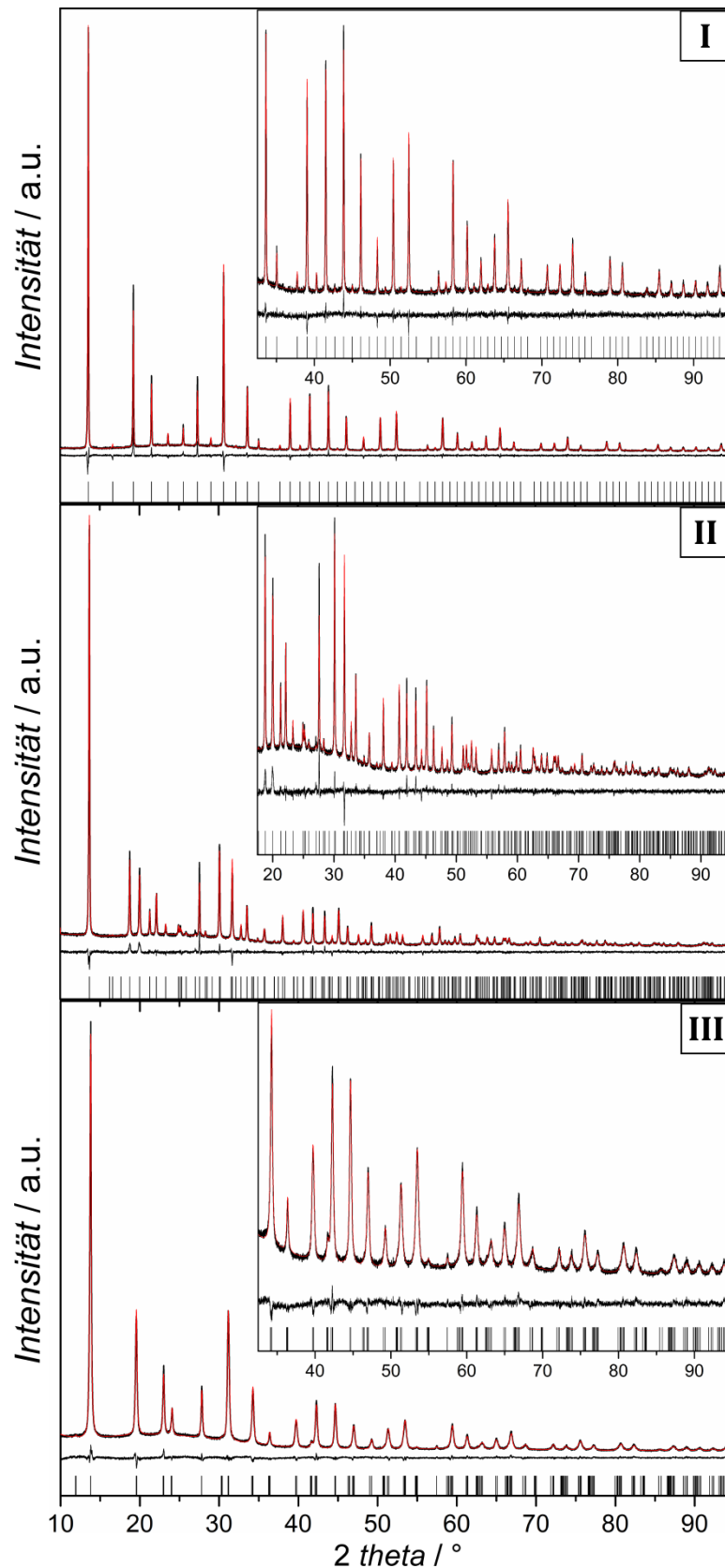


Abbildung 20: Darstellung der endgültigen RIETVELD-Verfeinerungen der drei Verbindungen $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I, -II und -III; die experimentellen Pulver-Röntgendiffraktogramme sind in schwarz gezeigt und die berechneten in rot, außerdem sind die jeweiligen Differenzdarstellungen (experimentell – berechnet) und die Markierungen der erlaubten BRAGG-Reflexe aufgetragen; die Einsätze zeigen Vergrößerungen der Bereiche bei höheren 2θ -Werten.

(Aristotyp) mit einem Brückenwinkel von 180° ausgebildet werden. Vielmehr wurden verzerrte Strukturen erwartet, in denen die Oktaeder gegenüber denen im Aristotyp verdreht sind und der Brückenwinkel $<180^\circ$ beträgt. Die drei dargestellten Indium(III)imidazolate nehmen auch tatsächlich Strukturen des ReO_3 -Typs mit unterschiedlicher Oktaederverdrehung ein. Die Indium(III)-Kationen sind dabei jeweils oktaedrisch von sechs verbrückenden *im*-Liganden umgeben und der Brückenwinkel $\text{In}-im-\text{In}$ liegt nahe dem bevorzugten Wert von $\approx 145^\circ$.

Tabelle 2: Kristallstrukturdaten und Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen für die drei $[\text{In}(im)_3]$ -Phasen.

	$[\text{In}(im)_3]$ -I	$[\text{In}(im)_3]$ -II	$[\text{In}(im)_3]$ -III
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_9\text{InN}_6$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{InN}_6$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{InN}_6$
Z	8	12	6
Kristallsystem	kubisch	trigonal	trigonal
<i>a</i> / Å	13.04634(8)	18.8921(2)	9.0547(2)
<i>c</i> / Å	–	10.5452(2)	22.2869(7)
<i>V</i> / Å³	2220.58(4)	3259.47(9)	1582.46(7)
Raumgruppe	$Im\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Dichte / g·cm⁻³	1.89	1.93	1.99
<i>R</i>_{wp} / %	6.62	5.82	4.07
<i>R</i>_{Bragg} / %	4.26	3.76	1.53
GoF	1.35	1.33	1.37

Die erste $[\text{In}(im)_3]$ -Phase, **I**, kristallisiert mit kubisch innenzentrierter Elementarzelle in der Raumgruppe $Im\bar{3}$ (Abbildung 21 I). In der GLAZER-Notation^[45] (siehe Kapitel 2.3.1) kann die Verdrehung der Oktaeder mit $a^+a^+a^+$ beschrieben werden. Werden zusätzlich zu den Indium(III)- und den *im*-Positionen die durch das Gerüst aufgespannten kubischen Käfige betrachtet, zeigt sich die strukturelle Analogie zu ABX_3 -Perowskiten (gefülltes ReO_3 ; siehe Kapitel 2.3). Da in der Struktur **I** aufgrund der Verdrehung der fast regelmäßigen Oktaeder zwei unterschiedliche Käfige, *A'* und *A''*, im Verhältnis 1:3 vorhanden sind, kann sie auch als $[\text{A}'\text{A}''_3\text{In}_4(im)_{12}]$ formuliert werden und entspricht damit einer geordneten Perowskit-Überstruktur, bei der die kubische Gitterkonstante ungefähr doppelt so groß ist wie in der idealen kubischen Perowskit-Struktur.^[46,105] Die Zentren der *A'*-Käfige liegen auf den Ecken sowie im Zentrum der Elementarzelle und die Zentren der *A''*-Käfige auf den Mittelpunkten der Kanten und der Flächen. Es sind viele anorganische „Doppelperowskite“ mit geordneter Verteilung der *A'*- und *A''*-Kationen bekannt

[105] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 3802.

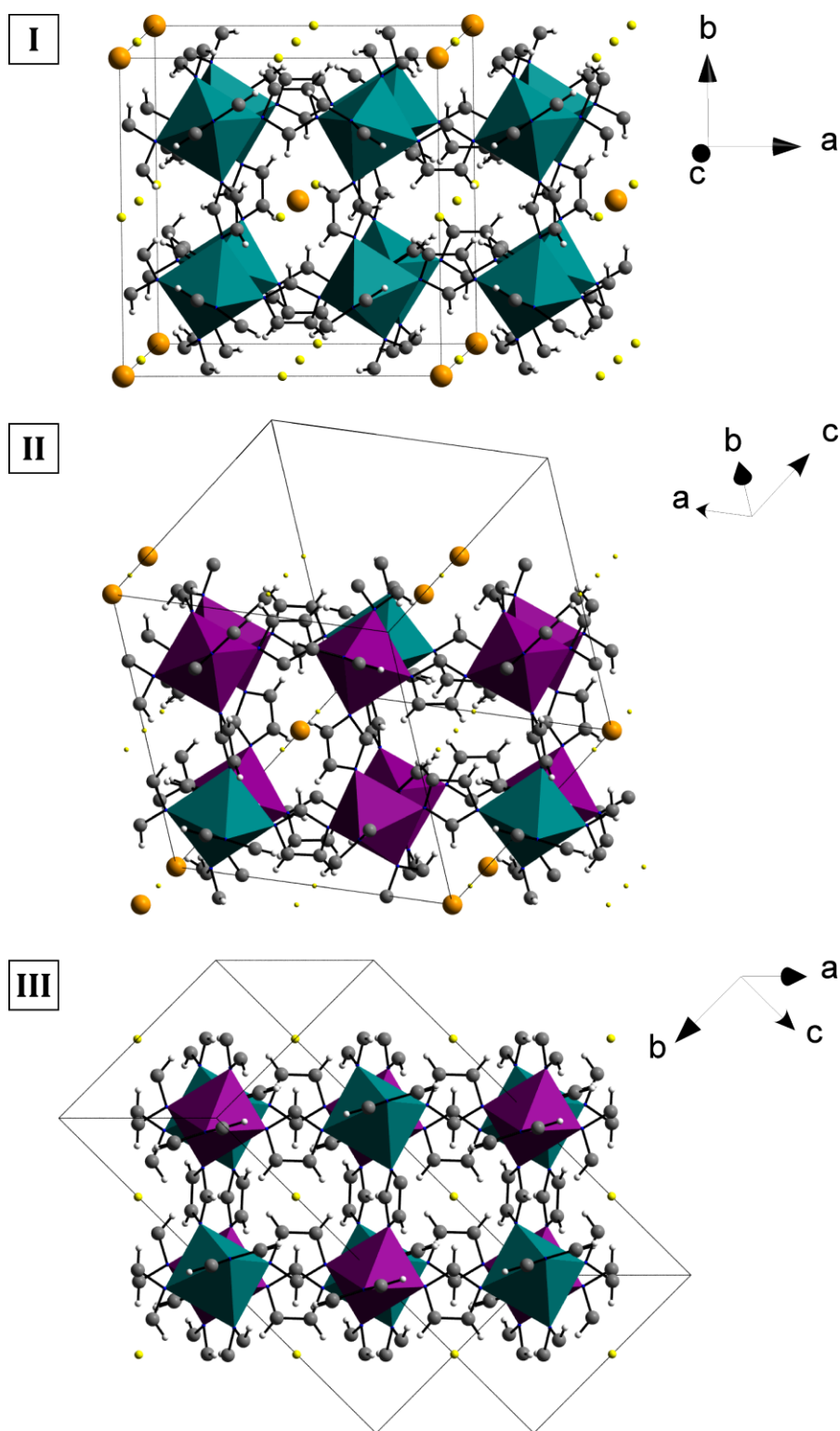


Abbildung 21: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Clathratverbindungen $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und -II ($= [\text{A}'\text{A}''\text{In}_4(\text{im})_{12}]$) und der dichten Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ ($= [\text{AIn}(\text{im})_3]$), die Zentren der A'-Käfige sind dabei als große orange und die der A''- bzw. A-Käfige als kleine gelbe Kugeln dargestellt. Ein Vergleich zwischen den Abbildungen macht die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Phasen I und II sowie die davon abweichende Verdrehung der Oktaeder in Phase III deutlich. Symmetrie-unabhängige Oktaeder sind mit unterschiedlichen Farben dargestellt; Farbcodierung: dunkel-grün/violett: In1N_6 - bzw. In2N_6 -Oktaeder, blau: N, grau: C, weiß: H, orange: Zentren der A'-Käfige, gelb: Zentren der A''- bzw. A-Käfige.

(vgl. Kapitel 2.3.2).^[41] In der Struktur von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ gibt es ein kristallographisch unabhängiges Indium(III) auf einer speziellen Position mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$ und einen halben unabhängigen *im*-Liganden mit einer Spiegelebene (Abbildung 22). Die InN_6 -Oktaeder sind nahezu regulär mit In–N Bindungslängen von 2.2591(8) Å. Die Brückenwinkel In–*im*–In ergeben sich zu 143.7°. Der A'-Käfig wird von zwölf *im*-Liganden umschlossen, deren Schwerpunkte auf den Ecken eines Ikosaeders liegen. Alle Linker zeigen dabei nach außen in die sechs umliegenden A''-Käfige hinein (vgl. Abbildung 21 I). In den A'-Käfig kann unter Berücksichtigung aller VAN DER WAALS-Radien eine freie Kugel mit einem Durchmesser von ≈ 5.33 Å gelegt werden. Das tatsächliche freie Volumen des Käfigs ist jedoch größer, da es sich jeweils in Form eines Rotationsellipsoids um etwa 1.5 Å weiter durch die Vierringe in die sechs benachbarten A''-Käfige ausdehnt. Wie NMR- und thermogravimetrische Analysen zeigen (siehe Kapitel 5.1.3 und 5.1.4), wurden während der Kristallisation Gastmoleküle in der Struktur **I** eingelagert. Deren Positionen konnten im Zuge der Kristallstrukturanalyse jedoch nicht bestimmt werden, vermutlich aufgrund eines hohen Grades an Lagen- und Orientierungsfehlordnung. Aufgrund des zu geringen Freiraumes in den A''-Käfigen (freier Durchmesser ≈ 2.16 Å), die jeweils von vier *im*-Linkern, die in den Käfig hinein zeigen, besetzt sind, können sich diese Gäste nur in den A'-Käfigen befinden. Sie sind hier eingeschlossen, da jeder A'-Käfig von sechs kleinen A''-Käfigen umgeben ist und somit kein Diffusionsweg in der (starr kristallographischen) Struktur vorliegt. Die Verbindung kann daher als Clathrat oder Einschlussverbindung angesehen werden.

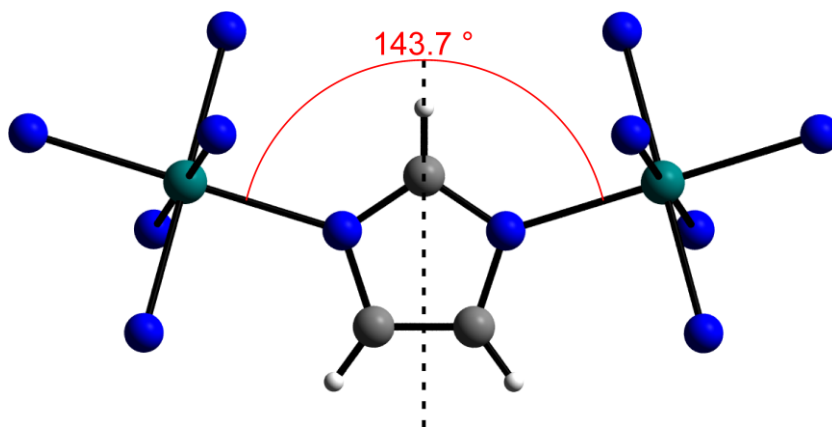


Abbildung 22: In–*im*–In-Brücke in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$, der Brückenwinkel beträgt 143.7°; die gestrichelte Linie repräsentiert die Spiegelebene des Linkers.

Die zweite Phase, **II**, kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Abbildung 21 II). $R\bar{3}$ ist eine maximale, translationengleiche Untergruppe von $Im\bar{3}$. Die Phase **II** ist leicht gegenüber der Phase **I** verzerrt und besitzt mit $\approx 1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (gastfreie Verbindung) eine leicht höhere Gerüstichte als $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ mit $\approx 1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Verzerrung zeigt sich als leichte Stauchung in Richtung einer der vier Raumdiagonalen ($\langle 111 \rangle$) der kubischen Struktur **I**, die der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle der Phase **II** entspricht (Abbildung 23). Damit einher geht eine leichte Streckung in den dazu senkrechten Richtungen ($\langle 100 \rangle$ -Richtungen der hexagonalen Elementarzelle). Die Matrix für die Transformation der kubisch innenzentrierten Elementarzelle von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in die hexagonale Elementarzelle zum Vergleich mit $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ ist: $\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h = \mathbf{a}_k - \mathbf{b}_k, \mathbf{a}_k - \mathbf{c}_k, (\mathbf{a}_k + \mathbf{b}_k + \mathbf{c}_k)/2$; die Indizes h bzw. k beschreiben hexagonale bzw. kubische Achsen. Die Käfige A' und A'' mit freien Durchmessern der größten VAN DER WAALS-Kugeln von $\approx 4.68 \text{ \AA}$ und $\approx 1.18 \text{ \AA}$ haben die gleiche Anordnung wie in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$.

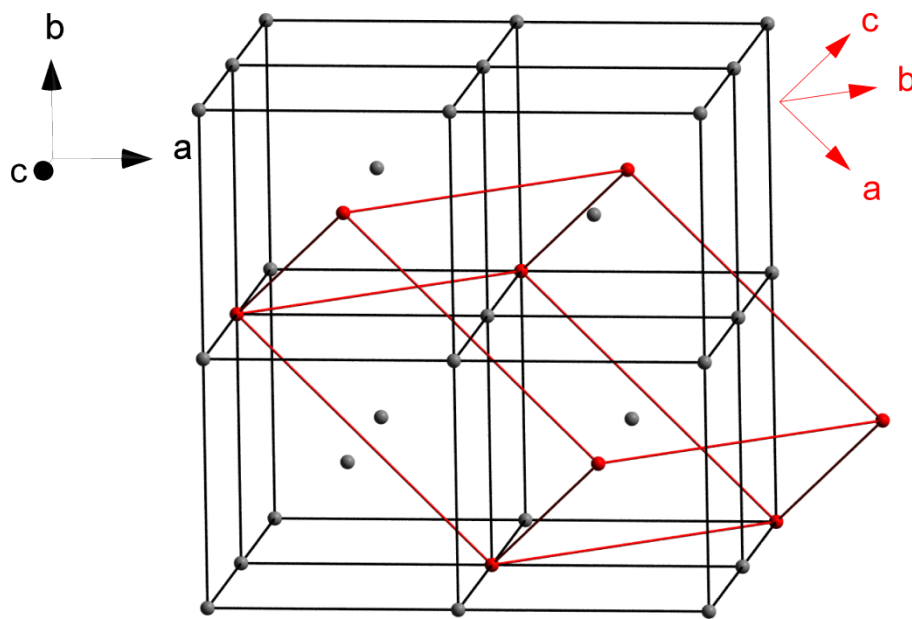


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Transformation der kubisch innenzentrierten Elementarzelle von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in ein hexagonales Kristallsystem (rot) mit der Transformationsmatrix: $\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h = \mathbf{a}_k - \mathbf{b}_k, \mathbf{a}_k - \mathbf{c}_k, (\mathbf{a}_k + \mathbf{b}_k + \mathbf{c}_k)/2$; die Indizes h bzw. k beschreiben das hexagonale bzw. kubische Kristallsystem.

In der Struktur **II** gibt es zwei kristallographisch unabhängige Indium(III)-Positionen und zwei kristallographisch unabhängige im -Liganden (Abbildung 24). In1 ist umgeben von sechs In2 und In2 verknüpft zu zweimal In1 und viermal In2 . Die In1-N Bindungslängen liegen bei $2.29(8) \text{ \AA}$. An In2 ergeben sich In2-N Bindungslängen von zweimal $2.21(8) \text{ \AA}$, zweimal $2.24(20) \text{ \AA}$ und zweimal $2.30(19) \text{ \AA}$. Die Winkel in den beiden InN_6 -Oktaedern weichen etwas stärker

von den Idealwerten ab als im Fall von Verbindung **I** (siehe Anhang, Tabelle 43; Kapitel 7.4). Der Brückenwinkel $\text{In1}-im1-\text{In2}$ ergibt sich zu 143.7° und der Winkel $\text{In2}-im2-\text{In2}$ zu 140.3° . In der Struktur **II** ist nur ein sehr geringer Anteil von Gastspezies enthalten (vgl. Kapitel 5.1.3), diese können wie bei $[\text{In}(im)_3]\text{-I}$ nur in den A'-Käfigen eingelagert sein, eine Lokalisierung ist jedoch aufgrund von Fehlordnungen nicht möglich gewesen. Aufgrund der relativ geringen Genauigkeit der RIETVELD-Verfeinerungen der Phase **II** ist eine weiterführende, vergleichende Diskussion von Oktaederverdrehungen und -verzerrungen in $[\text{In}(im)_3]\text{-II}$ mit der Struktur von **I** nicht sinnvoll. Die Verbindung **II** kann wie **I** als Clathrat aufgefasst werden.

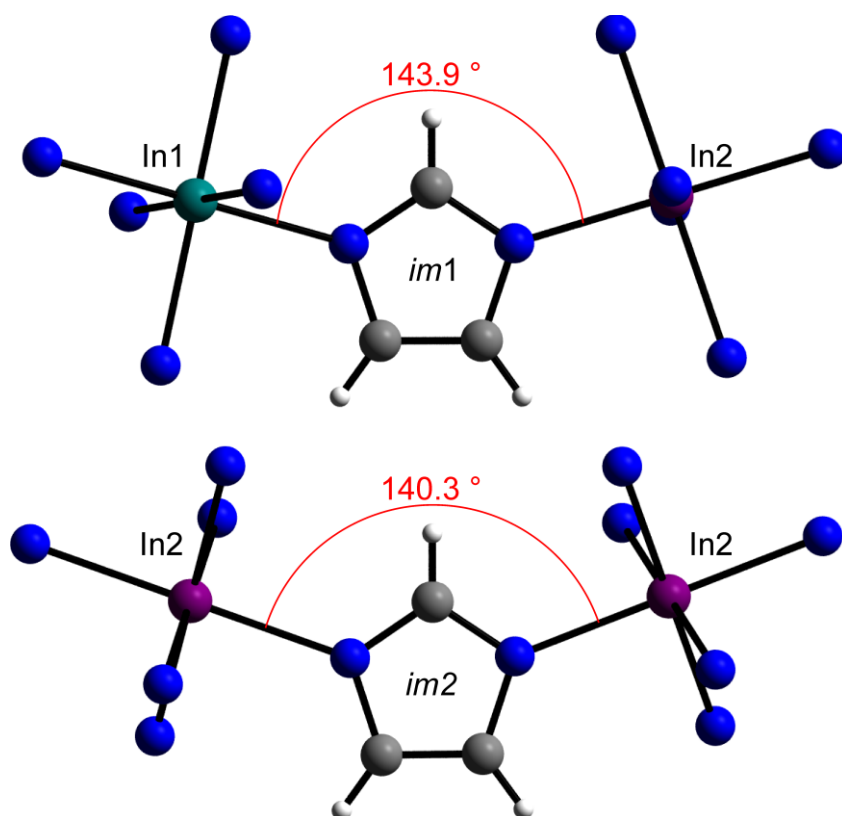


Abbildung 24: In-*im*-In-Brücken in $[\text{In}(im)_3]\text{-II}$, die Brückenwinkel betragen 143.9° und 140.3° .

Die dritte $[\text{In}(im)_3]$ -Phase, **III**, kristallisiert wie $[\text{In}(im)_3]\text{-II}$ im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Abbildung 21 III). Die Pulver-Röntgen-daten konnten zunächst eindeutig kubisch flächenzentriert indiziert werden. In den möglichen Raumgruppen ergaben sich aber nur Strukturmodelle mit fehlgeordneten *im*-Einheiten. Ein Symmetrieabstieg zum trigonalen Kristallsystem führte zu Strukturmodellen mit geordneten *im*-Einheiten und deutlich verbesserten RIETVELD-Verfeinerungen. Die Struktur ist pseudo-kubisch flächenzentriert, wie die ins rhomboedrische System transformierten Gitterkonstanten

(Tabelle 3) zeigen. Im Fall der Darstellung einer kubisch flächenzentrierten Struktur mit rhomboedrischer Elementarzelle betrüge der Winkel $\alpha_{\text{rhomboedrisch}}$ genau 60° . Die Gerüstichte von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ ist mit $1.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ etwas größer als in den beiden anderen Phasen. Im Gegensatz zu $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ kann die Oktaederverdrehung in der Struktur **III** nach GLAZER-Nomenklatur mit $a^-a^-a^-$ bezeichnet werden. Es ergibt sich nur ein kubischer Käfig A mit einem freien Durchmesser von $\approx 1.94 \text{ \AA}$, da jeweils drei *im*-Liganden in das Innere eines Käfigs zeigen. Dieser kann keine Gastmoleküle beherbergen, bei $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ handelt es sich also um eine dichte (nicht-poröse) Phase. Die Struktur kann formal auch mit der Formel $[\text{Aln}(\text{im})_3]$ beschrieben werden. Dieser strukturelle Aufbau mit der Oktaederverdrehung $a^-a^-a^-$ ist analog von vielen anorganischen rhomboedrischen Perowskiten bekannt.^[46,105]

Tabelle 3: Vergleich der Gitterkonstanten der Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ in der hexagonalen und der rhomboedrischen Elementarzellaufstellung.

	hexagonale Elementarzelle	rhomboedrische Elementarzelle
<i>Z</i>	6	2
<i>a</i> / Å	9.0547(2)	9.0840(2)
<i>c</i> / Å	22.2869(7)	–
α / °	90	59.787(2)
<i>V</i> / Å ³	1582.46(7)	527.49(4)

In der Phase **III** gibt es zwei kristallographisch unabhängige Indium(III)-Positionen und einen unabhängigen *im*-Liganden (Abbildung 25). In1 ist verknüpft zu sechsmal In2 und In2 zu sechsmal In1. Die In1–N Bindungslängen betragen $2.307(16) \text{ \AA}$. Die In2–N Bindungslängen sind mit $2.156(21) \text{ \AA}$ etwas kleiner. Der Brückenwinkel In1–*im*–In2 ergibt sich zu 141.4° , ist also etwas kleiner als in den anderen beiden Phasen.

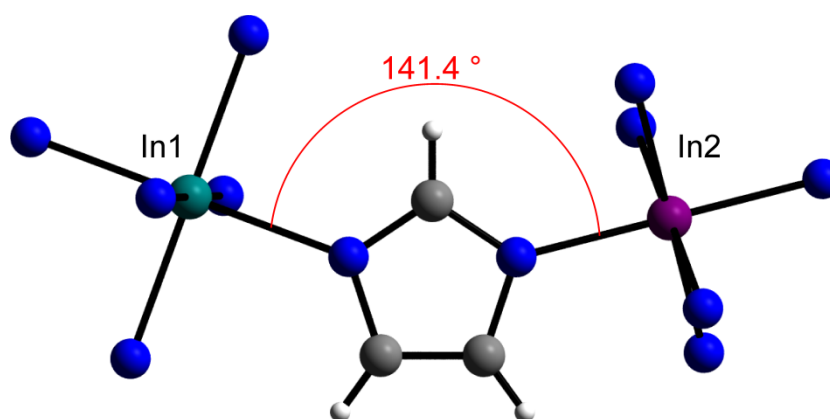


Abbildung 25: In–*im*–In-Brücke in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$, der Brückenwinkel beträgt 141.4° .

5.1.3 Gastgehalt in den Käfigen der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Strukturen

Anhand von ^1H -NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Struktur **I** verschiedene Gastspezies G enthält (Abbildung 26). Diese konnten als n -PA, N,N -Dimethylamin (DMA), N -Propylacetamid (PAA) und DMAA identifiziert werden. DMA ist ein Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels DMAA, während PAA durch Reaktion von DMAA mit PA entsteht. Gemäß der Integration der Signalflächen im ^1H -NMR-Spektrum liegen der Linker und die Gäste im Verhältnis $\text{im} : n\text{-PA} : \text{DMA} : \text{PAA} : \text{DMAA} = 1.00 : 0.036 : 0.033 : 0.010 : 0.003$ vor. Dies entspricht einem Verhältnis von $\text{im} : G = 3.00 : 0.246$. Das bedeutet, dass jeder A' -Käfig mit einem Gastmolekül besetzt ist, entsprechend der Formel $[\text{In}(\text{im})_3] \cdot 0.25G$.

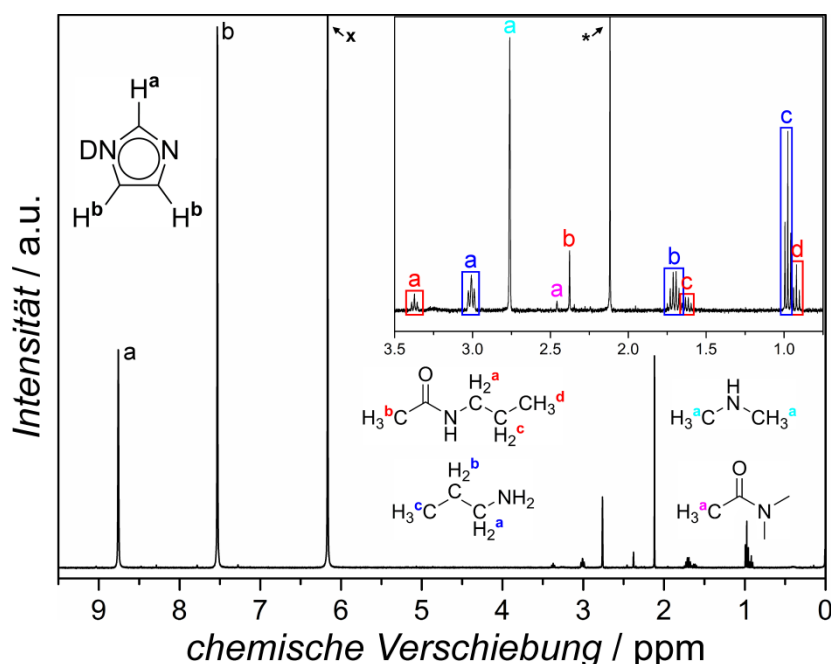


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$, gemessen an einer in einem $\text{D}_2\text{O} : \text{DCl} = 2:1$ -Gemisch aufgelösten Probe, mit Interpretation der Signale; x markiert das Signal des Lösungsmittels $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ und $*$ das Signal, das vermutlich durch verbleibendes Aceton aus der Waschprozedur der NMR-Röhrchen verursacht wurde. Neben dem im -Liganden konnten die Gastmoleküle PAA (rot), n -PA (blau), DMA (türkis) und DMAA (pink) identifiziert werden; das breite Signal der $N\text{-(CH}_3)_2$ -Protonen von DMA bei 3.25 ppm ist in den dargestellten Vergrößerungen nicht erkennbar.

Mithilfe von Moleküldynamik-Simulationen, die mit dem Programm Materials Studio 7.0 der Firma ACCELRYs durchgeführt wurden, konnten mögliche Konformere der Gastmoleküle identifiziert und deren Ausmaße, maximale Länge (D_{max}) und Volumen, abgeschätzt werden. Die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass DMA, n -PA und DMAA in die A' -Käfige mit einer

maximalen Ausdehnung des des Käfigs von $D_{\max} \approx 8.3 \text{ \AA}$ und einem „freien“ Volumen von $\approx 127 \text{ \AA}^3$ hineinpassen. Für das größte Molekül, PAA, konnte dies nicht eindeutig bestätigt werden. Es wurde daher eine weitere DFT-Optimierung durchgeführt. Abbildung 27 zeigt die DFT-optimierte Simulation eines Modells, das die Elementarzelle der Gerüststruktur **I** und ein PAA-Gastmolekül im A'-Käfig enthält. Die Betrachtung der Gast-Wirt-Abstände, die im Bereich von VAN DER WAALS-Abständen liegen, bestätigt, dass PAA in den A'-Käfig eingelagert werden kann.

Tabelle 4: Mithilfe von Materials Studio 7.0 ermittelte maximale Längen D_{\max} und Volumen V der Gastmoleküle in der Struktur von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$.

Gastmolekül	$D_{\max} / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
DMA	6.2	59.4
<i>n</i> -PA	6.7–7.5	76.8–77.2
DMAA	7.3	97.0
PAA	7.8–9.9	114.6–116.1

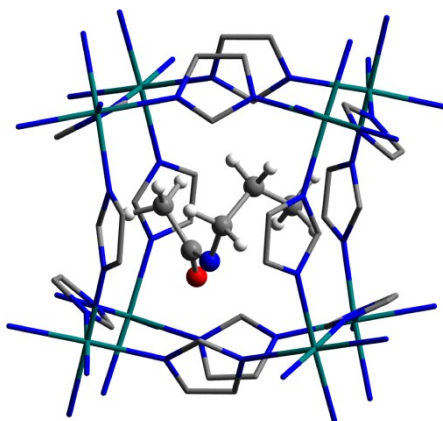


Abbildung 27: Elementarzelle von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ mit PAA-Molekül im A'-Käfig nach DFT-Optimierung. Die Simulation zeigt, dass das Gastmolekül in den Käfig hinein passt; Farbcodierung: dunkelgrün: In, blau: N, grau: C, rot: O, weiß: H.

Um zu untersuchen, ob das Gerüst von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ flexibel genug ist, um die Diffusion der Gastmoleküle zu erlauben, wurde eine Probe für 24 Std. bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck ausgeheizt. In einem anschließend durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten immer noch Signale aller Gastspezies neben den Signalen von unbekanntem Verbindungen nachgewiesen werden (Abbildung 28). Daraus kann geschlossen werden, dass die Gäste nicht bzw. nicht vollständig aus der Struktur entfernt werden können, ohne dass diese zerstört wird.

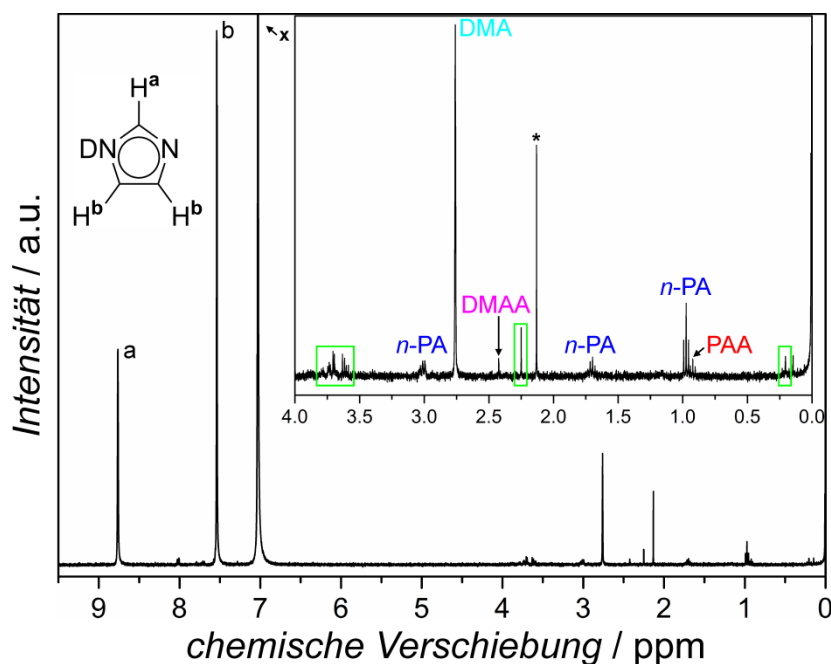


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ nach dem Ausheizen bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck, gemessen an einer in einem $\text{D}_2\text{O} : \text{DCl} = 2:1$ -Gemisch aufgelösten Probe, mit Interpretation der Signale; **x** markiert das Signal des Lösungsmittels $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ und ***** das Signal, das vermutlich durch verbleibendes Aceton aus der Waschprozedur der NMR-Röhrchen verursacht wurde, die Signale in den hellgrün markierten Bereichen konnten nicht zugeordnet werden.

$[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ wurde am Beispiel lösungsmittelfrei hergestellten Materials ebenfalls mittels ^1H -NMR-Methoden untersucht. Im Vergleich zu $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wurde ein deutlich geringerer Anteil an Gästen beobachtet (Abbildung 29). Die entsprechenden Signale konnten nicht zugeordnet und die Gastspezies somit nicht identifiziert werden. Metallorganische Gerüstverbindungen (auch ZIFs) zeigen häufig außergewöhnlich starke Gerüstflexibilitäten und können dadurch Gastmoleküle aufnehmen, die größer sind als der kristallographisch bestimmte Durchmesser der Porenfenster. Da gemäß der NMR-Untersuchungen in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ nur ein geringer Anteil der A'-Käfige besetzt ist, wurden daher auch die Gassorptionseigenschaften der Verbindung mittels CO_2 -Sorptionsmessungen untersucht. Messungen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ nach Aktivierung des Materials zeigten jedoch keinerlei Mikroporosität (Abbildung 30). Die Clathratverbindung weist somit keine ausreichende Gerüstflexibilität auf, um nachträglich Gastmoleküle aufnehmen zu können.

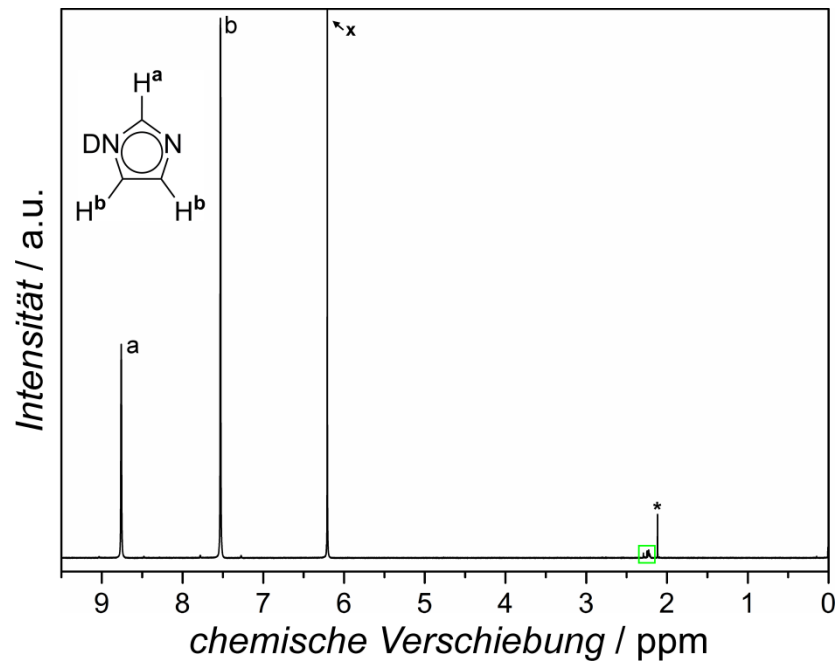


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$, gemessen an einer in einem $\text{D}_2\text{O} : \text{DCl} = 2:1$ -Gemisch aufgelösten Probe, mit Interpretation der Signale; **x** markiert das Signal des Lösungsmittels $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ und ***** das Signal, das vermutlich durch verbleibendes Aceton aus der Waschprozedur der NMR-Röhrchen verursacht wurde, die Signale in dem hellgrün markierten Bereich konnten nicht zugeordnet werden.

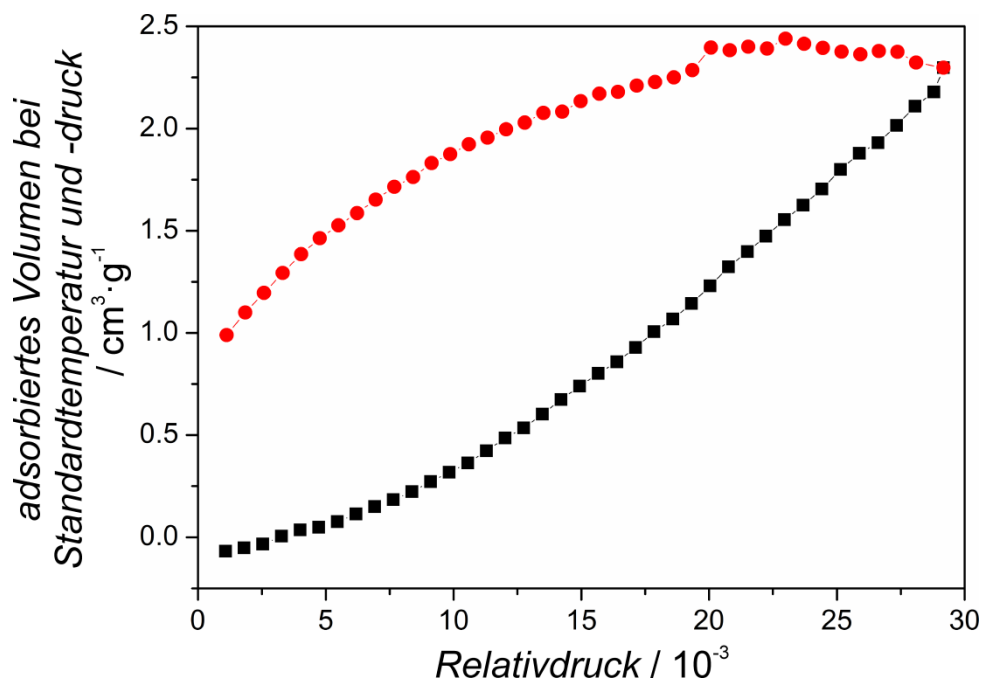


Abbildung 30: Bei 0 °C an einer aktivierten Probe von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ (lösungsmittelfrei hergestellt) gemessene CO_2 -Sorptionisothermen (Adsorption: schwarz; Desorption: rot); die Aktivierung erfolgte bei 150 °C unter vermindertem Druck für 48 Std., mit anderen Aktivierungsprozeduren wurden ähnliche Isothermen erhalten.

5.1.4 Thermische Eigenschaften und chemische Stabilität

Das thermische Verhalten der drei $[\text{In}(im)_3]$ -Verbindungen wurde mit thermogravimetrischen und Heizröntgen-Methoden untersucht. Zu Beginn der thermogravimetrischen Messung von $[\text{In}(im)_3]$ -**I** tritt zwischen etwa 100 und 275 °C ein geringer gradueller Masseverlust von $\approx 2\%$ auf (Abbildung 31, schwarze Kurve). Dieser kann darauf zurückgeführt werden, dass Gastmoleküle, die während der Kristallisation in der Struktur eingeschlossen wurden (*n*-PA, DMA, PAA, DMAA), teilweise entweichen (vgl. Kapitel 5.1.3). Der folgende einstufige Masseverlust von $\approx 50\%$ ist kleiner als für die oxidative Zersetzung von $[\text{In}(im)_3]$ zu In_2O_3 zu erwarten ist (56% ohne Gäste). Die Ursache dafür ist die in Kapitel 5.1.2 beschriebene Verunreinigung von $[\text{In}(im)_3]$ -**I** mit einem geringen Anteil von In_2O_3 . Heizröntgenaufnahmen bestätigen, dass der Abbau der Struktur **I** allmählich zwischen 300 und 400 °C stattfindet (Abbildung 32).

Bei der thermogravimetrischen Messung von $[\text{In}(im)_3]$ -**II** zeigt sich sowohl für ionothermal als auch für lösungsmittelfrei hergestellte Proben im Bereich bis ≈ 275 °C ein Masseverlust von $< 2\%$ (Abbildung 31, blaue bzw. türkise Kurve). Der Temperaturverlauf des nachfolgenden einstufigen Masseverlustes ist, abhängig von der Synthesemethode, leicht unterschiedlich. Die Abnahme liegt in beiden Fällen insgesamt bei 56–57% und damit innerhalb des für den Zerfall von $[\text{In}(im)_3]$ zu In_2O_3 zu erwartenden Bereichs. Heizröntgenexperimente bestätigen die Umwandlung zu In_2O_3 bei Temperaturen > 450 °C (Abbildung 33). Interessanterweise zeigt sich bei ≈ 100 °C eine Phasenumwandlung von $[\text{In}(im)_3]$ -**II** zu $[\text{In}(im)_3]$ -**I**. Dieser Phasenübergang wurde ausführlich untersucht und ist in Kapitel 5.1.5 weitergehend beschrieben.

Die Untersuchung von $[\text{In}(im)_3]$ -**III** ergibt einen einstufigen Masseverlust von $\approx 57\%$ zwischen 100 und 600 °C, der gut mit dem für die Zersetzung von $[\text{In}(im)_3]$ zu In_2O_3 berechneten Wert von 56% übereinstimmt (Abbildung 31, rote Kurve). Die Heizröntgenaufnahmen verifizieren den graduellen Abbau der Struktur (Abbildung 34). Bei 500 °C sind keine Reflexe der Phase **III** mehr erkennbar. Bei Temperaturen ab ≈ 200 °C sind zunehmend Aufspaltungen einiger Reflexe (z.B. 104 und 116) zu erkennen. Die Reflexaufspaltungen sind beim Abkühlen reversibel und rühren nicht von einer Phasenumwandlung, sondern von der anisotropen thermischen Ausdehnung der Struktur her, wie DSC-Messungen, in denen keine thermischen Effekte beobachtet wurden, belegen (Einsatz in Abbildung 34).

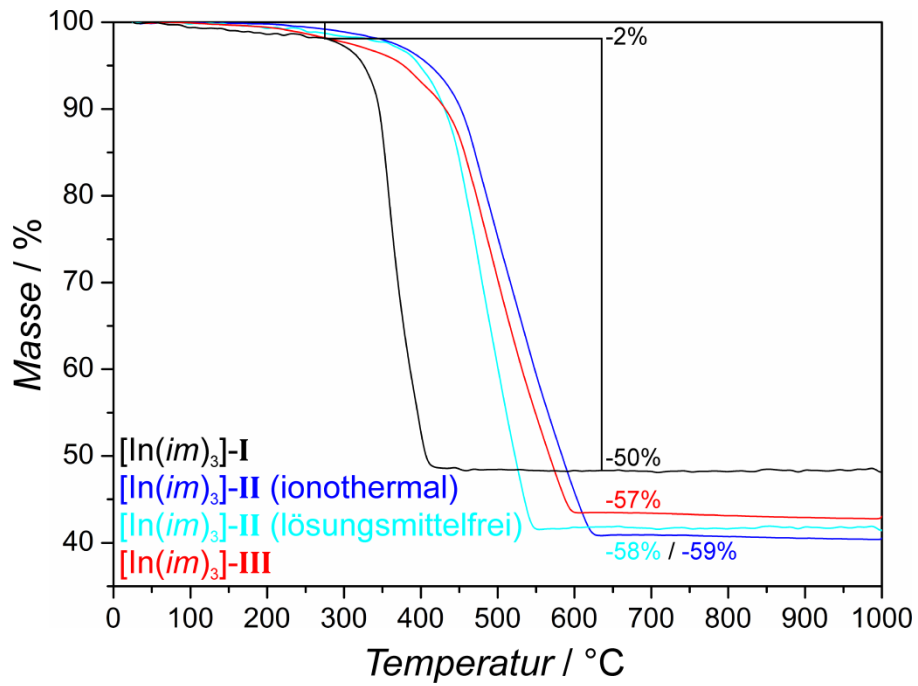


Abbildung 31: TG-Kurven von $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I (schwarz), -II (blau und türkis) und -III (rot) aus Messungen an Luft.

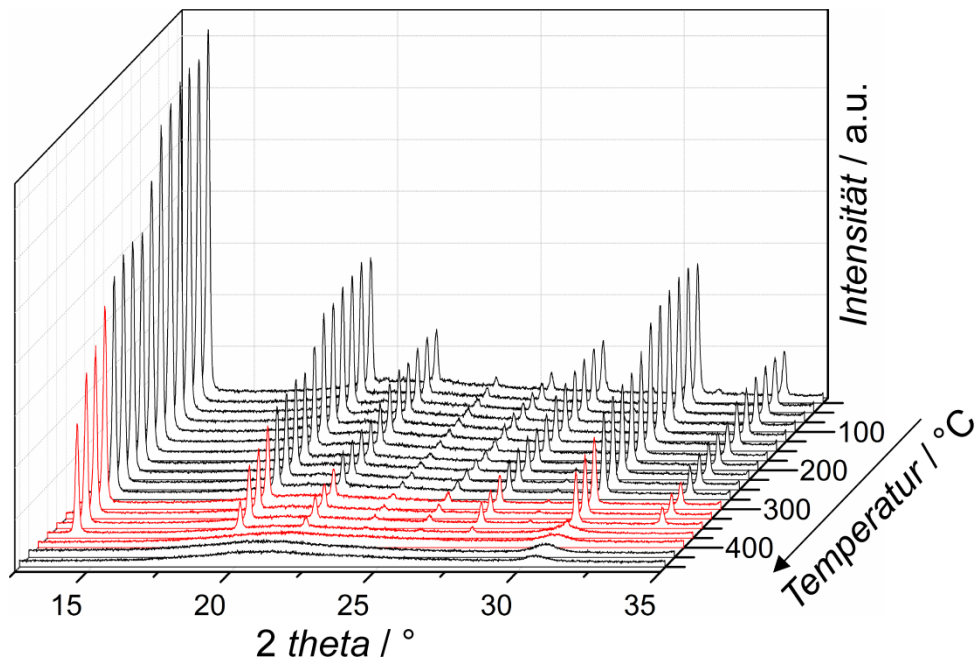


Abbildung 32: Während des Heizens einer Probe der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I aufgenommene Röntgendiffraktogramme; der graduelle Abbau der Struktur zwischen 300 und 400 °C ist rot markiert. Der breite Buckel bei $\approx 31^\circ 2\theta$ kann In_2O_3 zugeordnet werden.

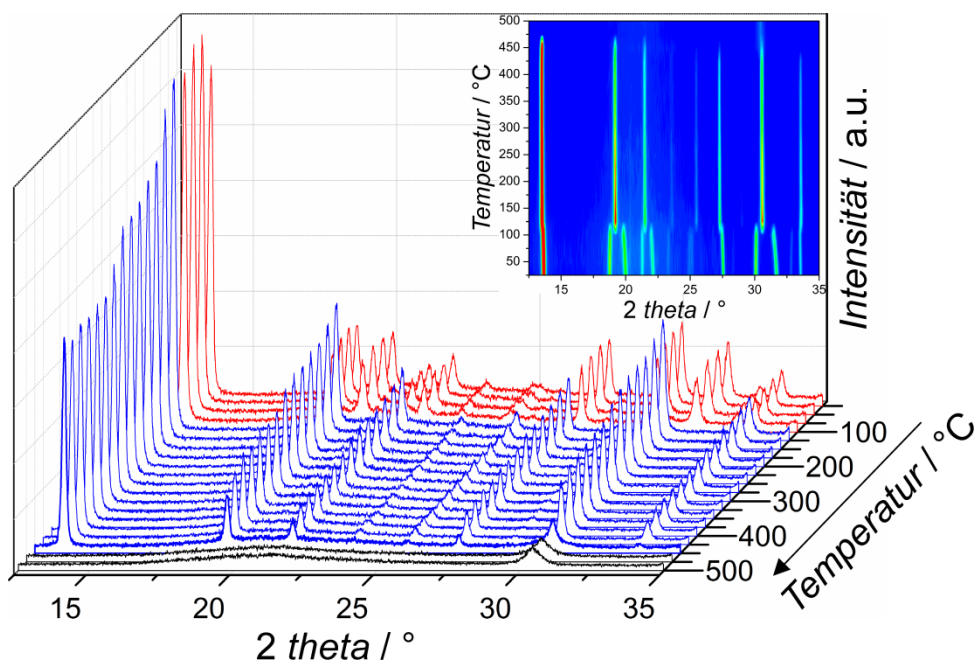


Abbildung 33: Während des Heizens einer Probe der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ (ionothermal hergestellt; rot) aufgenommene Röntgendiffraktogramme, bei etwa 100 °C findet eine Phasenumwandlung zu $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ (blau) statt und bei >450 °C die oxidative Zersetzung zu In_2O_3 (schwarz). Der Einsatz zeigt die Diffraktogramme als Konturdiagramm.

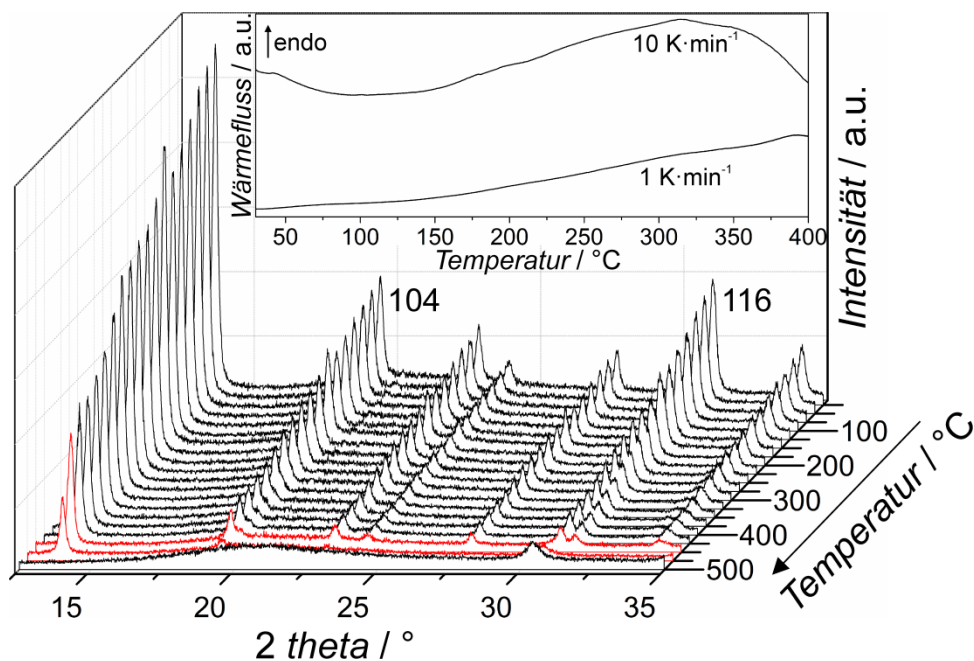


Abbildung 34: Während des Heizens einer Probe der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ aufgenommene Röntgendiffraktogramme; der graduelle Abbau der Struktur (zu In_2O_3) bei >450 °C ist rot markiert. Ab etwa 200 °C ist die Aufspaltung einiger Reflexe, z.B. 104 und 116, zu erkennen, welche auf eine anisotrope thermische Ausdehnung und nicht auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen ist. Dies wird durch DSC-Messungen (Einsatz) bestätigt, in denen keine Anomalien auftraten.

Die Lagerung bei RT führt bei $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ -Material nach mehreren Monaten zum Auftreten schwacher Nebenreflexe zu beiden Seiten beispielsweise des 130- und 240-Reflexes (Abbildung 35). Diese Aufspaltung zeigt die beginnende Umwandlung der metastabilen in die bei RT stabile Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$. Sie ist reversibel und kann durch leichtes Erhitzen der Pulverproben auf 50 °C rückgängig gemacht werden.

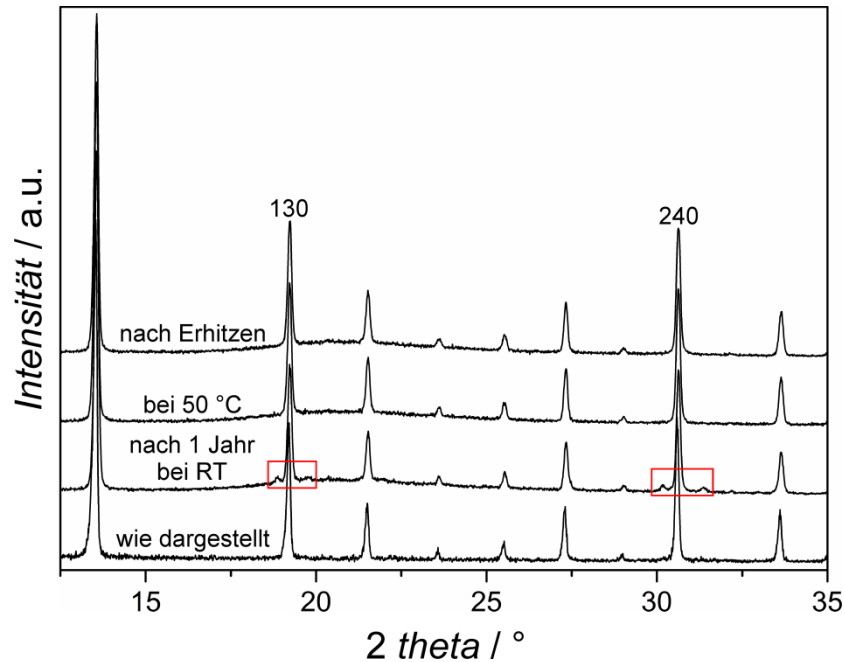


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme einer Probe von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wie dargestellt, nach einem Jahr Lagerung bei RT sowie während und nach dem Erhitzen; in den rot markierten Bereichen sind Fremdreflexe erkennbar, die durch das Erhitzen wieder verschwinden.

Die Untersuchung der chemischen Stabilität aller drei Indium(III)-imidazolot-Phasen erfolgte, indem die Materialien jeweils für eine Woche bei RT in destilliertem H_2O gerührt wurden. Die nachfolgenden röntgenographischen Messungen zeigten, dass $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ hydrolytisch stabil bleibt, während $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ teilweise zu $\text{In}(\text{OH})_3$ zersetzt wurden (Abbildung 36).

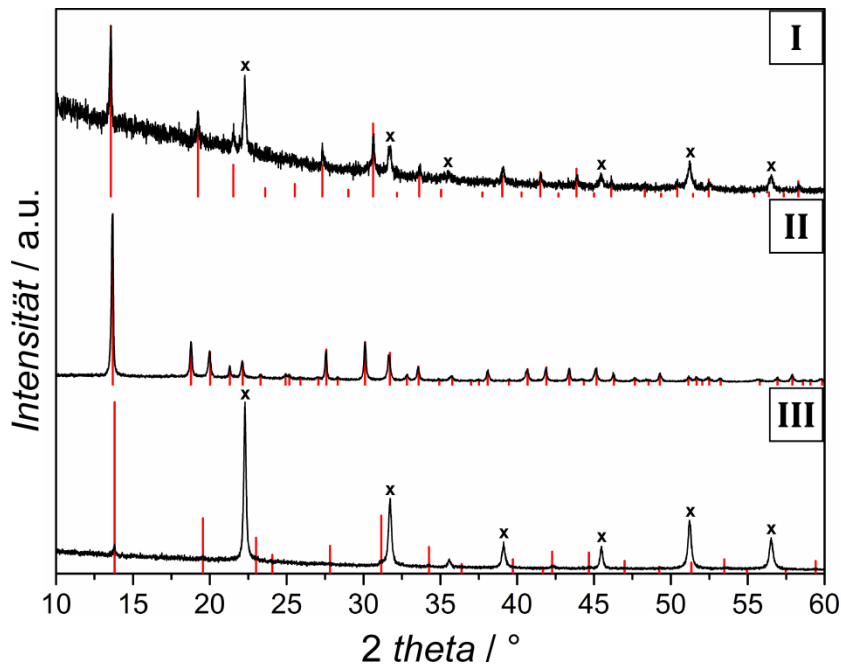


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramme aufgenommen nachdem die Verbindungen $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I, -II und -III eine Woche lang bei RT in H_2O gerührt wurden; die Positionen der Reflexe vor der Behandlung mit H_2O sind rot markiert, die mit x markierten Reflexe können $\text{In}(\text{OH})_3$ zugeordnet werden.

5.1.5 Strukturelle Phasenumwandlungen

Die in Heizröntgenaufnahmen an ionothermal dargestelltem Material von II beobachtete Phasenumwandlung zu $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I (Abbildung 33) tritt auch in Heizröntgenmessungen lösungsmittelfrei hergestellter Proben auf. Die Umwandlungstemperatur variiert dabei leicht. Außerdem zeigt sich in zusätzlichen Röntgenexperimenten während des Abkühlens, dass die Tieftemperaturphase, $[\text{In}(\text{im})_3]$ -II, zurückgebildet wird, die Phasenumwandlung also reversibel ist (Abbildung 37). Ein solches Verhalten ist bereits für die anorganische Verbindung $\text{PbMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ mit A-Kationen geordneter Doppel-Perowskit-Struktur beschrieben worden, die ebenfalls eine rhomboedrische Tieftemperaturphase mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ und eine kubische Hochtemperaturphase mit der Raumgruppe $Im\bar{3}$ aufweist und ein ferroelektrisches Verhalten zeigt.^[47]

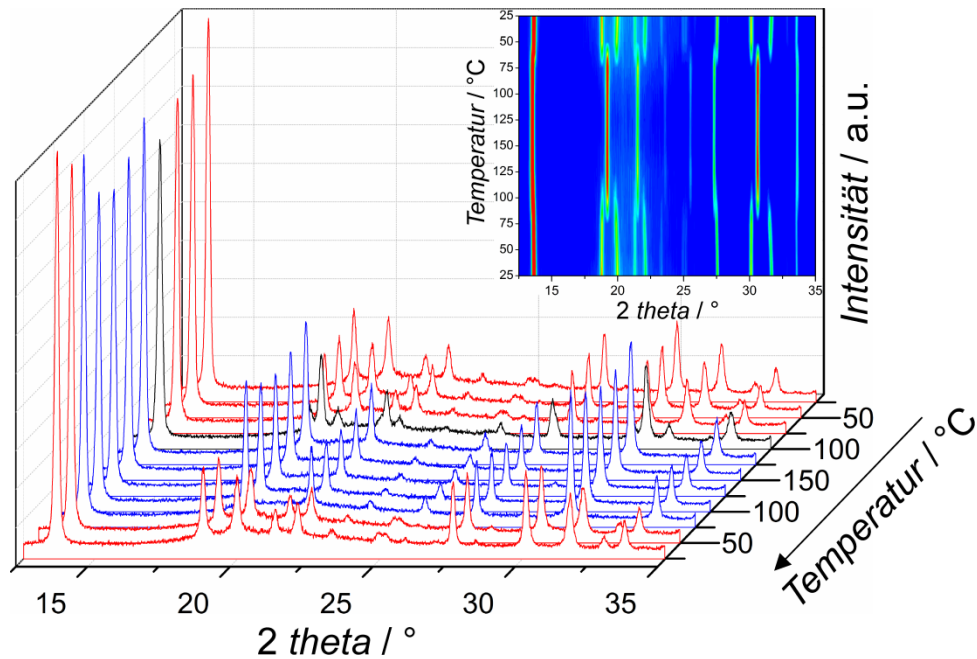


Abbildung 37: Während des Heizens und Kühlens einer Probe der Verbindung [In(im)₃]-II (lösungsmittelfrei hergestellt; rot) aufgenommene Röntgendiffraktogramme; die auftretende Phasenumwandlung zu [In(im)₃]-I (blau) ist reversibel, das Diffraktogramm bei 100 °C (schwarz) zeigt Reflexe beider Phasen. Der Einsatz zeigt die Diffraktogramme als Konturdiagramm.

Aus den während des Heizens und Abkühlens aufgenommenen Röntgendaten wurden durch Indizierung und LE BAIL-Verfeinerung die Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur bestimmt (Abbildung 38). Die Gitterkonstante der kubischen Phase I, a_k , wurde zur besseren Vergleichbarkeit in die Gitterkonstanten der entsprechenden hexagonalen Elementarzelle, a_{kh} und c_{kh} , umgerechnet gemäß $a_{kh} = \sqrt{2} \cdot a_k$ und $c_{kh} = 0.5 \cdot \sqrt{3} \cdot a_k$ (mit k: kubisches System, h: hexagonales System). Dabei zeigt sich eine ausgeprägte thermische Hysterese und ein relativ großer Temperaturbereich in dem beide Phasen koexistent sind. Die I → II-Umwandlung erfolgt beim Abkühlen bei deutlich tieferen Temperaturen als die II → I-Umwandlung beim Heizen. Für die II → I-Umwandlung ergibt sich bei 110 °C eine sprunghafte Volumenänderung von $\Delta V \approx +1.3\%$, für die I → II-Umwandlung bei 80 °C eine Volumenänderung von $\Delta V \approx -1.6\%$. Diese Werte wurden für das ionothermal hergestellte Produkt bestimmt.

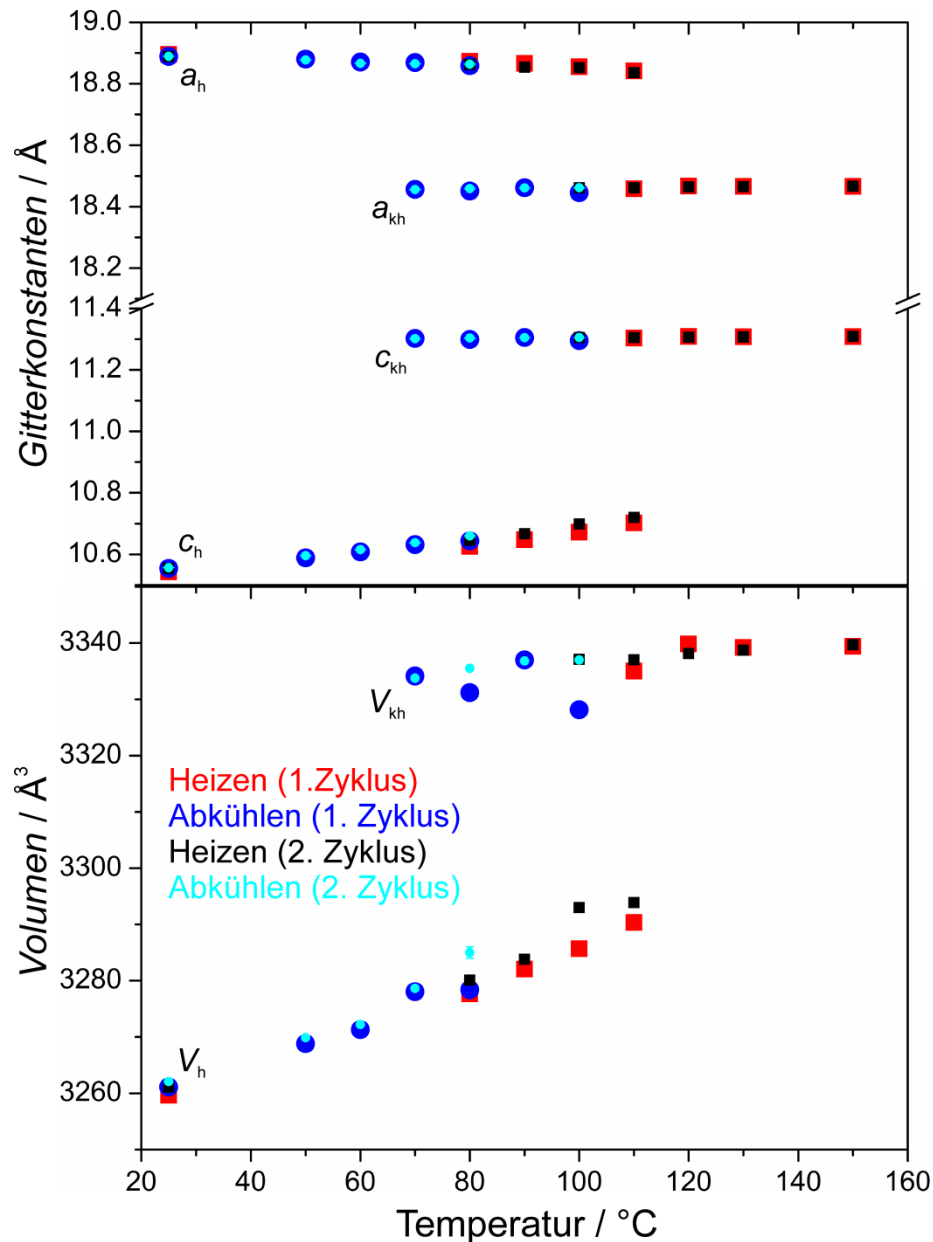


Abbildung 38: Gitterkonstanten a_h/a_{kh} und c_h/c_{kh} (oben) und Zellvolumina V_h/V_{kh} (unten) von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ und -I als Funktion der Temperatur während des Heizens und Kühlens über die Phasenumwandelungstemperaturen; die Gitterkonstante a_k und das Volumen V_k der kubischen Phase I wurden gemäß: $a_{kh} = 2^{1/2} \cdot a_k$ und $c_{kh} = 0.5 \cdot 3^{1/2} \cdot a_k$ bzw. $V_{kh} = 12/8 \cdot V_k$ in die Werte der entsprechenden hexagonalen Zelle umgerechnet; die Fehlerbalken sind kleiner als die verwendeten Symbole für die Datenpunkte.

Die durchgeführten DSC-Messungen mit mehreren Heiz- und Kühlzyklen an ionothermal und lösungsmittelfrei dargestelltem Material von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ bestätigen die Beobachtungen aus den temperaturabhängigen Röntgenexperimenten (Abbildung 39). Wie oben erwähnt, zeigt sich auch hier, abhängig von der Synthesemethode, eine leichte Differenz von $\approx 10^\circ\text{C}$ in den Umwandelungstemperaturen. Diese ergibt sich wahrscheinlich durch unterschiedliche Anteile und/oder Arten von eingeschlossenen Gastspezies, welche, wie in

Kapitel 5.1.3 beschrieben, nicht ohne Zerstörung der Struktur vollständig entfernt werden können. Beim Aufheizen weisen die Kurven jeweils eine endotherme, beim Abkühlen entsprechend eine exotherme Anomalie auf. Die jeweiligen Anfangstemperaturen der auftretenden Effekte sind in Tabelle 5 angegeben. Auffällig ist, dass während des ersten Aufheizens einer Probe von **II** im Vergleich zu nachfolgenden Messungen die Phasenumwandlungen jeweils um etwa 10 °C zu höheren Temperaturen verschoben sind, wohingegen in allen weiteren Aufheiz- und Abkühlzyklen keine Änderungen feststellbar sind. Der Grund für das abweichende Verhalten beim ersten Aufheizen konnte nicht eindeutig geklärt werden. Er liegt möglicherweise in dem Entweichen einer geringen Menge von Gastmolekülen, die in thermogravimetrischen Messungen nicht erkennbar ist und sich nicht auf die Reflexpositionen und somit die Gitterparameter auswirkt. Mit anderen Heizraten (1 K·min⁻¹, 10 K·min⁻¹, 20 K·min⁻¹) aufgenommene DSC-Kurven zeigen die gleichen Effekte, jedoch bei leicht unterschiedlichen Temperaturen für die Übergänge (siehe Anhang; Kapitel 7.5). Vor und nach den DSC-Messungen durchgeführte Röntgenuntersuchungen zeigen keinerlei Änderung der Gitterkonstanten. Da die Basislinie der Messung vor und nach den endothermen bzw. exothermen Phasenumwandlungen unterschiedlich ist, ist eine genaue Enthalpiebestimmung schwierig. Für die Umwandlung **II** → **I** beträgt die Enthalpieänderung $\Delta H \approx +2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die DSC-Messungen zeigen eine weite thermische Hysterese von ungefähr 20 °C. Da in den temperaturabhängigen Röntgenmessungen ein deutlicher Volumensprung zwischen beiden Phasen beobachtet wird, ist die Phasenumwandlung diskontinuierlich und die Enthalpieänderung nach EHRENFEST einer Umwandlung erster Ordnung zuzuordnen.

Tabelle 5: Vergleich der Anfangstemperaturen der endothermen bzw. exothermen Anomalien in DSC-Messungen von [In(im)₃]-**II** (Heiz-/Kühlraten jeweils 5 °C·min⁻¹).

	ionothermal	lösungsmittelfrei
1. Aufheizen	96 °C	90 °C
2.-5. Aufheizen	86 °C	75 °C
1.-5. Abkühlen	75 °C	67 °C

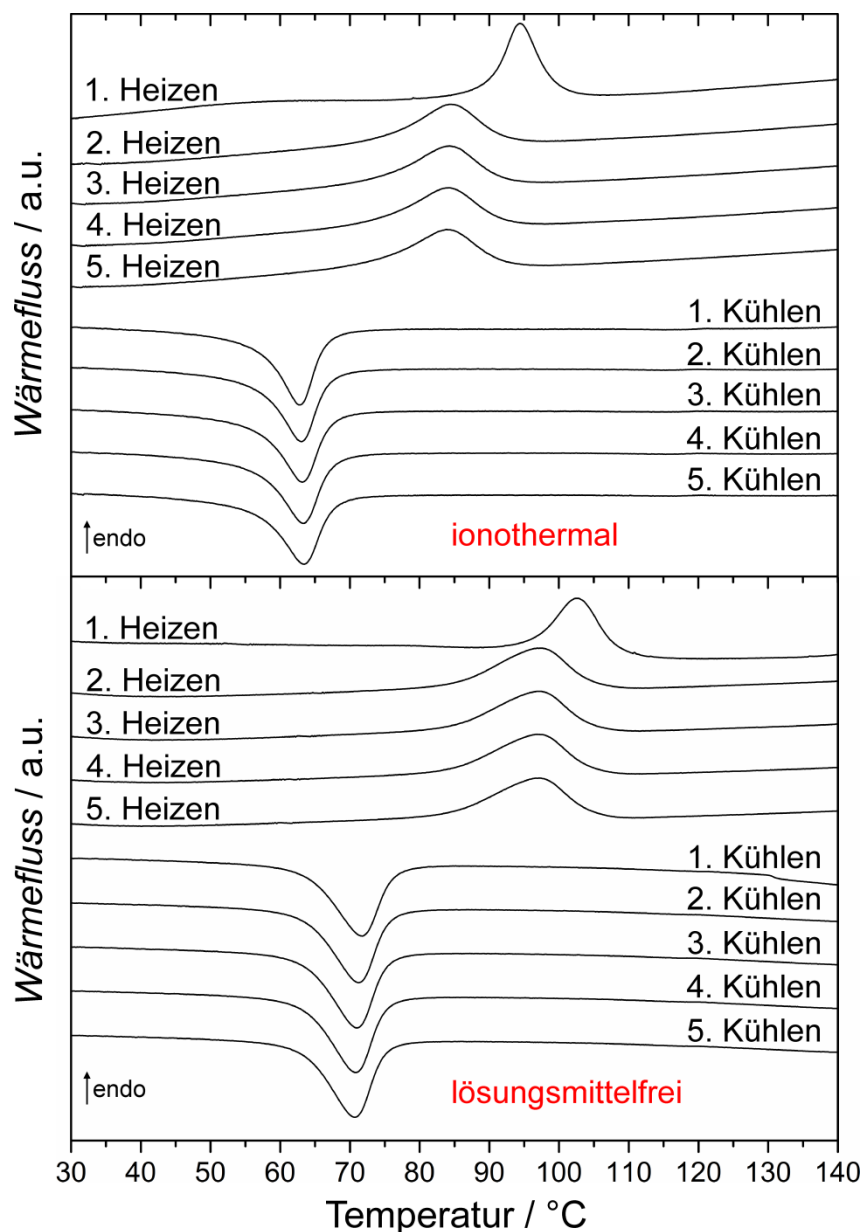


Abbildung 39: DSC-Kurven von ionothermal (oben) bzw. lösungsmittelfrei (unten) hergestelltem Material von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$; alle dargestellten Aufheiz-Abkühl-Zyklen wurden mit $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

Interessanterweise konnte trotz der oben diskutierten reversiblen Phasenumwandlung $\text{II}\rightarrow\text{I}$ die Hochtemperaturphase **I** mittels Solvothermal-synthesen bei RT erhalten werden. Heizröntgenexperimente von solvothermal hergestelltem $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ zeigen, dass bei Aufheizen auf 150 °C , also über den $\text{II}\rightarrow\text{I}$ -Phasenumwandlungstemperaturbereich hinaus, und anschließendem Abkühlen keinerlei Strukturänderungen auftreten (Abbildung 40). Auch das Abkühlen der Phase **I** auf -186 °C für 60 min und anschließende langsame Erwärmen auf RT hatte keine Auswirkungen auf die Struktur. Die in den

A'-Käfigen eingeschlossenen Gastmoleküle scheinen die Struktur **I** zu stabilisieren und eine Phasenumwandlung zu verhindern.

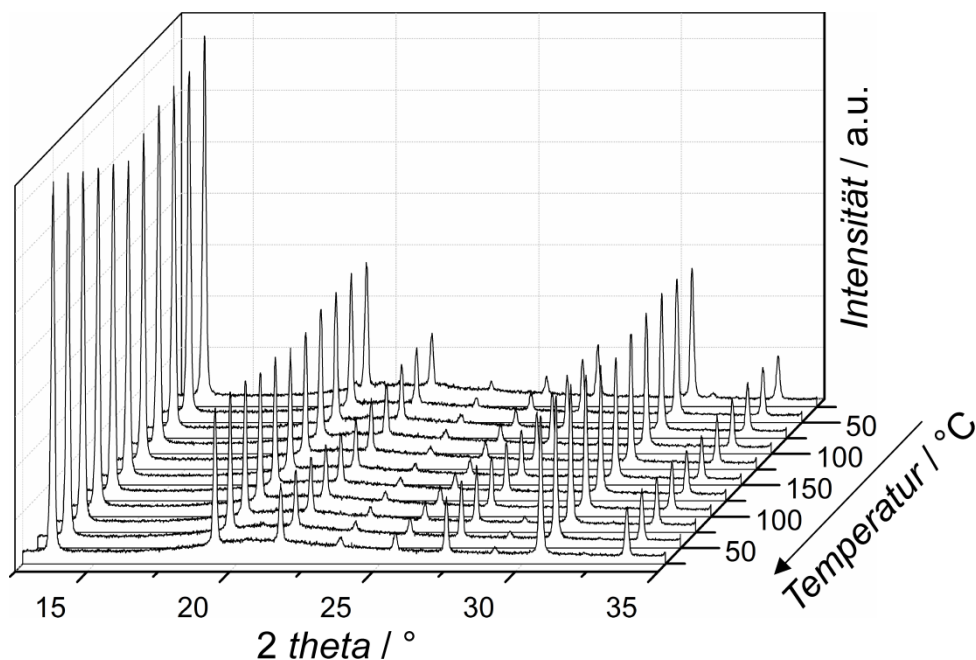


Abbildung 40: Während des Heizens und Kühlens einer Probe der Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ aufgenommene Röntgendiffraktogramme, es ist keinerlei Strukturänderung erkennbar.

5.1.6 Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen mithilfe von *in situ* energiedispersiver Röntgenbeugung

Am Messplatz F3 des Speicherrings DORIS III am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, wurden EDXRD-Experimente durchgeführt. Die Spektren wurden bei unterschiedlichen Temperaturen *in situ* während der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Synthesen in Intervallen von zwei Minuten aufgenommen. Die Methode und experimentelle Details sind in Kapitel 3.3 beschrieben. Um eine Sedimentation der Feststoffe aus dem Röntgenstrahl während der Messung zu vermeiden wurden die Reaktionsmischungen hierbei, im Gegensatz zu den statischen Bedingungen im Labor, gerührt. Die Auswertung erfolgte mit der GUALTIERI-Methode,^[91] die in Kapitel 2.7.1 beschrieben wurde. Diese wurde für die hydrothermale Kristallisation von zeolithischen Verbindungen aus heterogenen Gelsystemen entwickelt und in jüngerer Zeit häufig angewendet, um EDXRD-Experimente zu analysieren.^[81,92,106-112]

[106] P. Y. Moh, M. Brenda, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *CrystEngComm.*, **2013**, *15*, 9672.

Die standardmäßig in Ionothermalsynthesen der Phase **III** eingesetzte Temperatur beträgt 160 °C. EDXRD-Experimente wurden zusätzlich bei 170 °C, 175 °C und 180 °C durchgeführt. Die bei 160 °C aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 41 gezeigt. Die drei auftretenden Reflexe können $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ zugeordnet werden. Durch die Reproduktion der Synthesen im Labor (mit Rühren) und die Aufnahme von hochaufgelösten Pulver-Röntgendiffraktogrammen der Produkte konnte bestätigt werden, dass in allen Fällen die Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ phasenrein gebildet wurde. Aus den zeitabhängigen Messdaten des intensivsten Reflexes 012 wurden die Kristallisationskurven, die den Umsatz als Funktion der Zeit darstellen, berechnet (Abbildung 42). Die Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ beginnt nach einer relativ langen temperaturabhängigen Induktionszeit von ungefähr 17–55 min. Dies könnte möglicherweise daran liegen, dass die $[\text{EMim}]^+$ - und/oder $[\text{NTf}_2]^-$ -Ionen der ionischen Flüssigkeit als Modulatoren in den Reaktionsverlauf eingreifen und nicht-kristalline Zwischenprodukte stabilisieren.

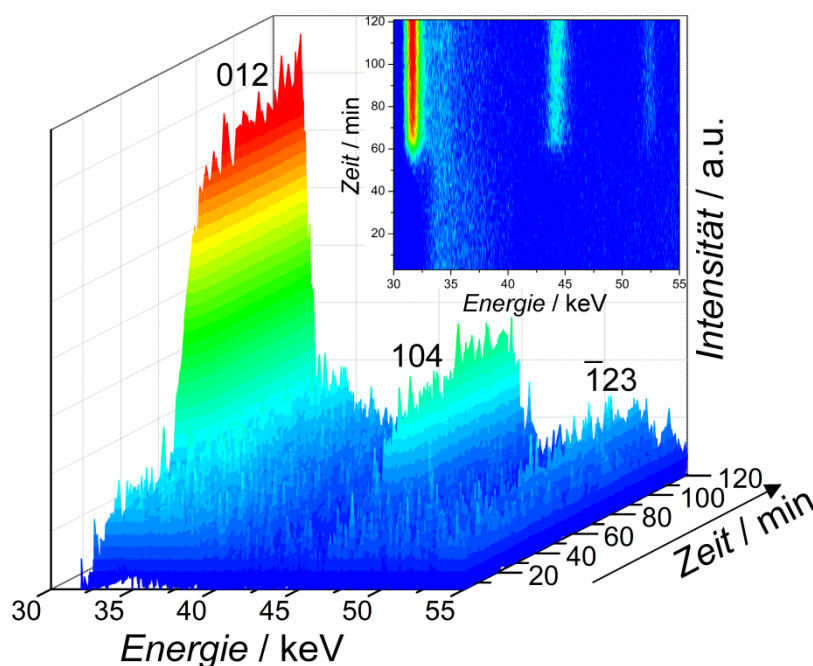


Abbildung 41: Während der ionothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ bei 160 °C aufgenommene zeitaufgelöste *in situ* EDXRD-Spektren.

- [107] J. Juan-Alcañiz, M. Goesten, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, A. V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8578.
 [108] R. El Osta, M. Frigoli, J. Marrot, M. E. Medina, R. I. Walton, F. Millange, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 1531.
 [109] R. El Osta, M. Feyand, N. Stock, F. Millange, R. I. Walton, *Powder Diffr.*, **2013**, 28, S256.
 [110] H. Reinsch, N. Stock, *CrystEngComm.*, **2013**, 15, 544.
 [111] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8699.
 [112] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2491.

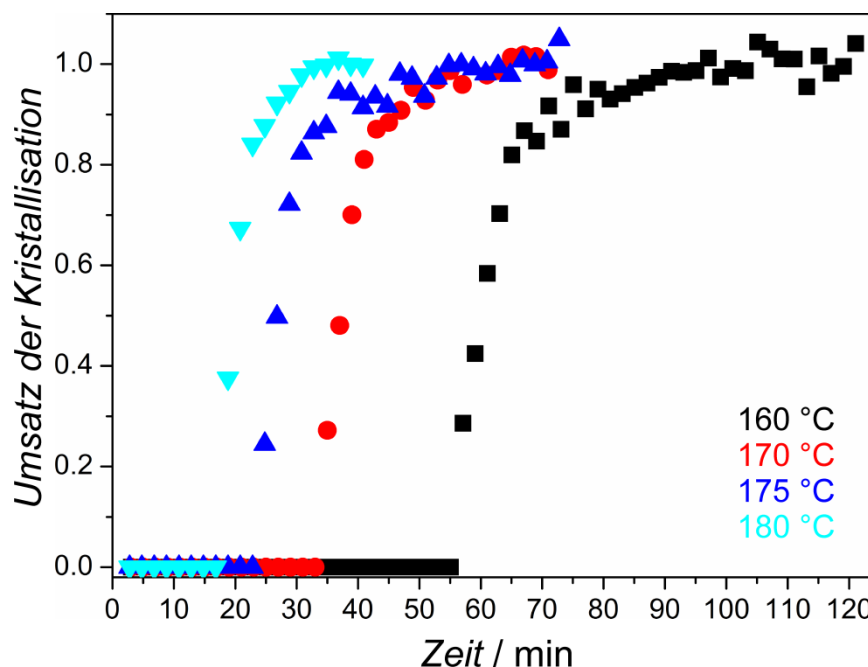


Abbildung 42: Umsatzkurven der ionothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ als Funktion der Zeit bei vier unterschiedlichen Temperaturen.

Die mit der GUALTIERI-Auswertung unter der Annahme dreidimensionalen Kristallwachstums ($n = 3$) erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Fits der Kristallisationskurven und die zugehörigen Kurven der Nukleationswahrscheinlichkeit sind in Abbildung 43 gezeigt. Die Werte für k_n und k_g nehmen mit steigender Temperatur zu, Nukleations- und Wachstumsgeschwindigkeit sind für die Ionothermalsynthesen jeweils für eine Temperatur so gut wie identisch ($k_n \approx k_g$). Die sich ergebenden Kurven der Nukleationswahrscheinlichkeiten sind sehr schmal. Eine Nukleation erfolgt nur zu Beginn der Kristallisation ($\alpha \lesssim 0.6$). Die geringe Größe der entstehenden Nanopartikel lässt vermuten, dass die Nukleationsgeschwindigkeit relativ hoch ist und ein Großteil der Edukte in Lösung während der Nukleation verbraucht wird (Abbildung 44). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von den in Kristallisationsuntersuchungen eines anderen Metallimidazolats, ZIF-8, in MeOH/Formiat-^[81] und DMF-Lösungen^[106] gefundenen. Bei der Bildung des porösen Zink(II)-Imidazolats ist die Nukleation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ($k_n < k_g$). Außerdem erstreckt sich die ZIF-8-Nukleation über den gesamten Wachstumsprozess. Eine ARRHENIUS-Analyse ergibt für die $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ -Synthese Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren für Nukleation und Wachstum von $E_{\text{An}} = 94(6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit $A_n = 3.22 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$ (Standardabweichung: 5 min^{-1}) und $E_{\text{Ag}} = 84(5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit $A_g = 2.51 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$ (Standardabweichung: 4 min^{-1}) (Abbildung 45). Die Aktivierungsenergien $E_{\text{An}}/E_{\text{Ag}}$ liegen zwischen denen für die Kristallisation von ZIF-8 in MeOH/Formiat

(69.0/71.8 kJ·mol⁻¹)^[81] und in DMF (115.1/87.7 kJ·mol⁻¹)^[106]. Die Werte liegen damit ebenfalls im Bereich der für die Kristallisation unterschiedlicher Carboxylat-MOFs berichteten Aktivierungsenergien (67–133/64–115 kJ·mol⁻¹)^[92,107–111].

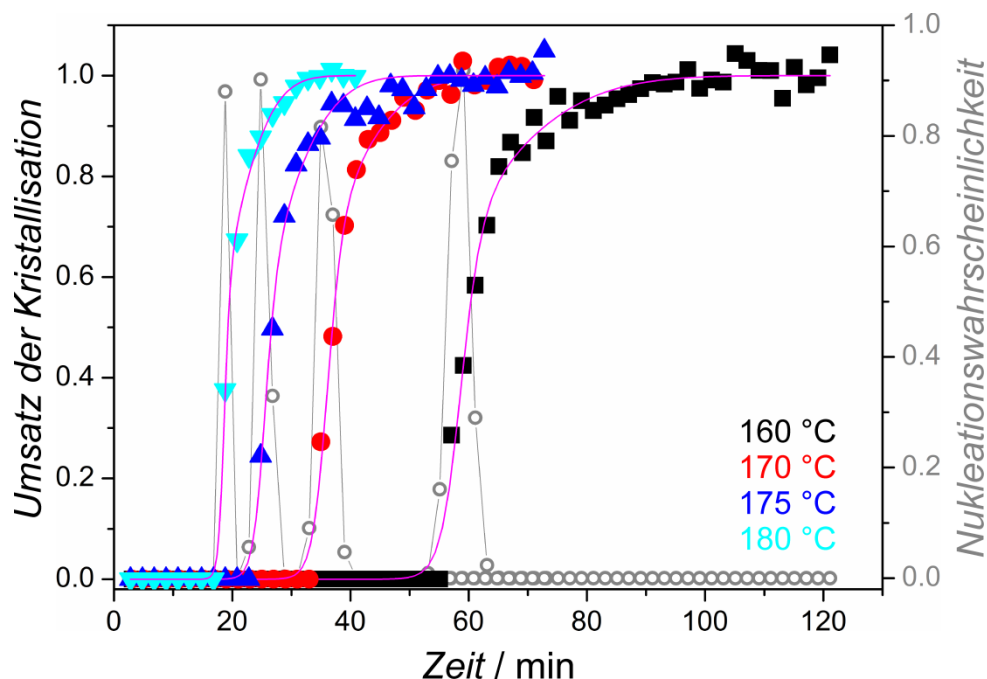


Abbildung 43: GUALTIERI-Fits (pink) der ionothermalen Kristallisation von [In(im)₃]-III bei vier unterschiedlichen Temperaturen und Nukleationswahrscheinlichkeiten (grau).

Tabelle 6: Durch Anwendung der GUALTIERI-Methode bestimmte kinetische Parameter der ionothermalen Kristallisation von [In(im)₃]-III.

$T / ^\circ\text{C}$	a / min	b / min	k_n / min^{-1}	k_g / min^{-1}
160 ^a	58.4(2)	1.72(15)	0.01713(6)	0.0181(2)
170 ^a	35.8(1)	1.29(11)	0.0282(1)	0.0291(3)
175	25.3(2)	1.03(17)	0.0396(3)	0.0377(6)
180	18.5(1)	0.50(11)	0.0539(2)	0.0515(4)

a: Reproduktionen ergaben ähnliche Werte.

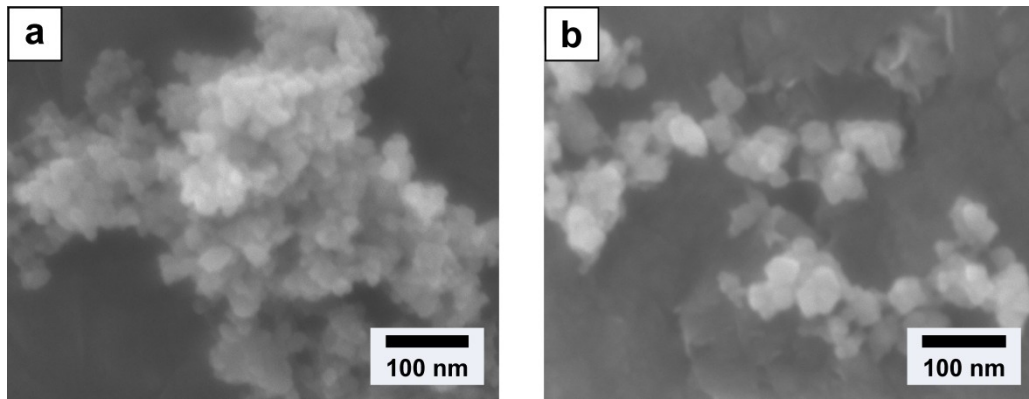


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Produkte nach 90 min a) bei 160 °C und b) bei 180 °C aus Ionothermalsynthesen von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$, die unter ähnlichen Bedingungen stattfanden wie die EDXRD-Experimente. Aufgrund der hohen Nukleationsgeschwindigkeit entstehen sehr kleine Nanopartikel.

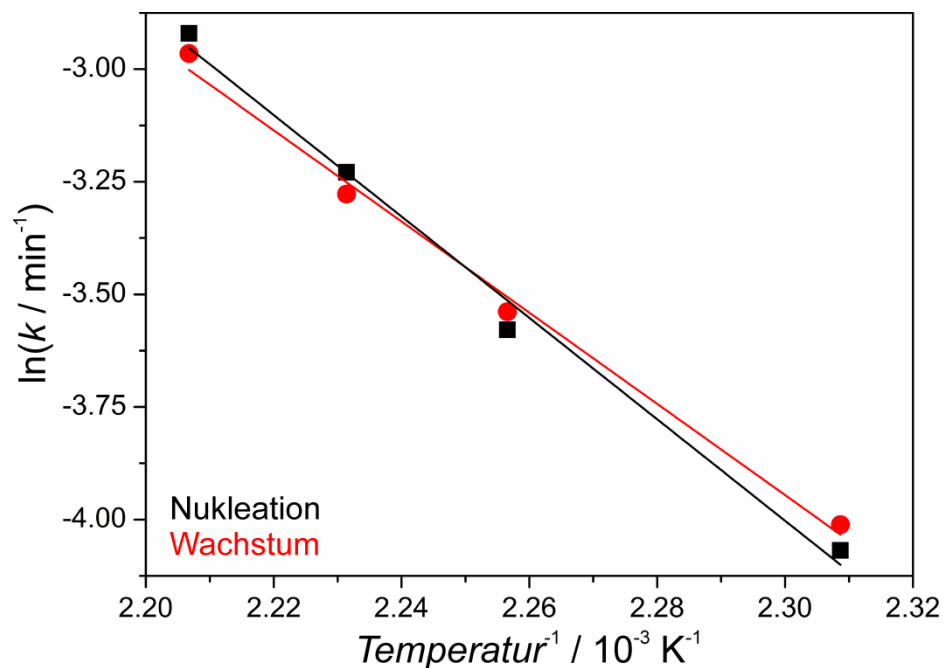


Abbildung 45: ARRHENIUS-Auftragungen und lineare Fits für Kristallnukleation und -wachstum von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ in der ionothermalen Synthese.

Die Synthese von $[\text{Zn}(\text{im})_3]\text{-I}$ wurde üblicherweise bei 120 °C mit einer Synthesezeit von sieben Tagen durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei möglicherweise durch Diffusionsprozesse der beiden übereinander geschichteten Lösungsmittel DMAA und *n*-PA limitiert (vgl. Kapitel 4.1). Durch Temperaturerhöhungen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, um am Synchrotron eine Untersuchung der Kristallisation in einem kürzeren Zeitraum möglich zu machen. Für die Solvothermalensynthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wurden Temperaturen von 150 °C, 160 °C, 170 °C und 180 °C gewählt. Die aufge-

nommenen Spektren sind exemplarisch für die 160 °C-Synthese in Abbildung 46 dargestellt. Die drei mit der Zeit an Intensität zunehmenden Reflexe können $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und die zwei mit der Zeit an Intensität abnehmenden Reflexe $\text{In}(\text{OAc})_3$ zugeordnet werden.

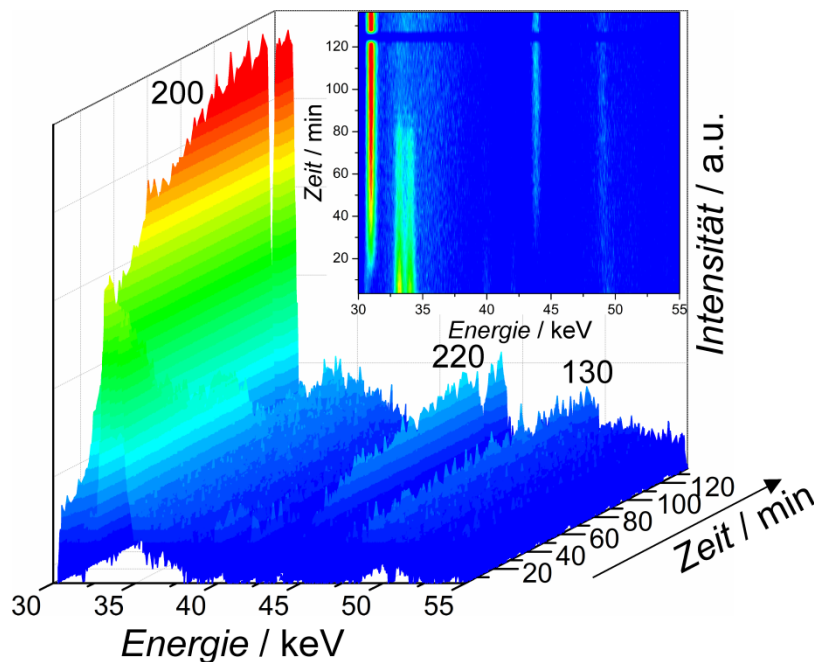


Abbildung 46: Während der solvothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ bei 160 °C aufgenommene zeitaufgelöste *in situ* EDXRD-Spektren; die mit der Zeit abnehmenden Reflexe entstehen durch das schwerlösliche $\text{In}(\text{OAc})_3$ -Salz; bei etwa 125 min fehlen einige Spektren aufgrund der Abschaltung des Synchrotronstrahls während der Messung.

Die Kristallisationskurven (Abbildung 47) zeigen, dass der Kristallisationsprozess stark abhängig ist von der Löslichkeit des Indium(III)salzes $\text{In}(\text{OAc})_3$, dessen BRAGG-Peaks mit der Zeit an Intensität verlieren. Die Bildung von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ beginnt direkt nach Erhitzen des Reaktionsgemisches, eine Induktionszeit ist nicht messbar. Die Lösungsmittel- bzw. Gastmoleküle (vgl. Kapitel 5.1.3) wirken dabei möglicherweise strukturdirigierend. Die Kristallisation erstreckt sich über einen relativ langen Zeitraum von 20 min bei 180 °C bis etwa 4.5 Std. bei 150 °C. Für die Messungen bei Temperaturen von ≥ 160 °C nimmt nach einer gewissen Reaktionszeit die Intensität der Peaks von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ mit der Zeit wieder ab. Unter den, im Vergleich zur optimierten Synthese (vgl. Kapitel 4.1), drastischeren Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen) scheint die Verbindung eine begrenzte Stabilität zu zeigen. Eine Reproduktion der gerührten Synthese erfolgte im Labor im Ölbad bei 180 °C mit einer Reaktionszeit von 180 min. Die anschließende hochaufgelöste Röntgenanalyse zeigt eindeutig Phase I und die in Kapitel 5.1.1 beschriebenen breiten Signale an

den Reflexpositionen von kubischem In_2O_3 (siehe Anhang; Kapitel 7.6.1). Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Temperaturen nach längeren Syntheszeiten eine Phasenumwandlung in In_2O_3 erfolgt. Die Reflexe des Indium(III)oxids liegen außerhalb des in den EDXRD-Experimenten untersuchten Energiebereichs, konnten hier also nicht beobachtet werden. Eine Umwandlung könnte in Langzeitexperimenten nachgewiesen werden.

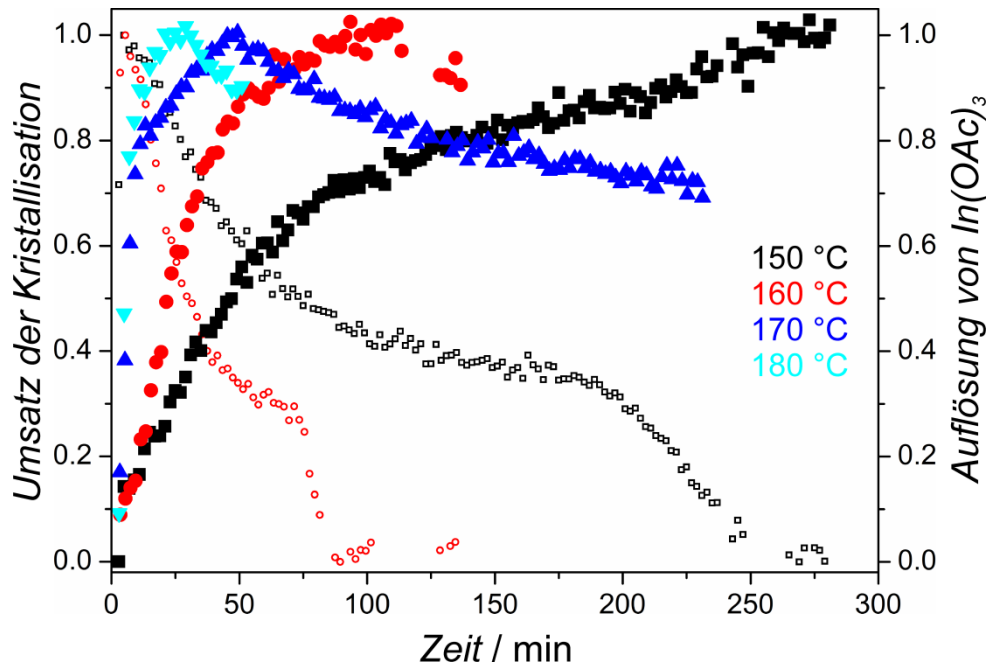


Abbildung 47: Umsatzkurven der solvothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ als Funktion der Zeit bei vier unterschiedlichen Temperaturen (gefüllte Symbole) und Auflösungskurven (offene Symbole) des $\text{In}(\text{OAc})_3$ -Salzes; bei 170 und 180 °C sind die Reflexe von $\text{In}(\text{OAc})_3$ nur in den ersten beiden Spektren erkennbar, die Kurven sind hier nicht dargestellt.

Der Versuch einer detaillierten kinetischen Auswertung anhand dieser Datensätze war nicht erfolgreich. Die bei Anwendung der GUALTIERI-Gleichung unter Annahme dreidimensionalen Wachstums ($n = 3$) für die Bildung von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ erhaltenen Fits zeigen teilweise eine unzureichende Güte (siehe Anhang; Kapitel 7.6.2) und die erhaltenen Parameter sind teilweise physikalisch nicht sinnvoll (siehe die Parameter a und k_N bei 170 und 180 °C in Tabelle 7). Eine Interpretation ist daher nicht möglich.

Tabelle 7: Durch Anwendung der GUALTIERI-Methode bestimmte kinetische Parameter der solvothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$.

$T / ^\circ\text{C}$	a / min	b / min	k_n / min^{-1}	k_g / min^{-1}
150	40(2)	70(2)	0.025(2)	0.050(2)
160	22.0(7)	15.1(7)	0.045(2)	0.089(5)
170 ^a	$1 \cdot 10^{-14}$ ^b	11.0(4)	$1 \cdot 10^{14}$ ^b	0.191(6)
180	$1 \cdot 10^{-15}$ ^b	5.3(2)	$1 \cdot 10^{15}$ ^b	0.203(4)

a: Die Reproduktion ergab ähnliche Werte.

b: Die Parameter sind physikalisch nicht sinnvoll.

Die lösungsmittelfreie Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ wurde typischerweise bei 160 °C durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1). Um eine Aussage über das temperaturabhängige Kristallisationsverhalten treffen zu können, wurden in EDXRD-Experimenten zusätzlich Synthesetemperaturen von 150 °C und 180 °C untersucht. Die Spektren sind am Beispiel der 160 °C-Synthese in Abbildung 48 gezeigt. Eine Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ trat jedoch bei keiner der untersuchten Temperaturen auf. Die drei beobachteten Reflexe können zweifelsfrei $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ zugeordnet werden. Da die Messungen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur (≈ 90 °C) stattfanden, ist das Auftreten der Hochtemperaturphase nicht verwunderlich. Die Tieftemperaturphase bildet sich erst während des Abkühlens, wie röntgenographische Untersuchungen des Produkts aus einer im Labor bei 180 °C im Ölbad reproduzierten Synthese belegen (siehe Anhang; Kapitel 7.6.3).

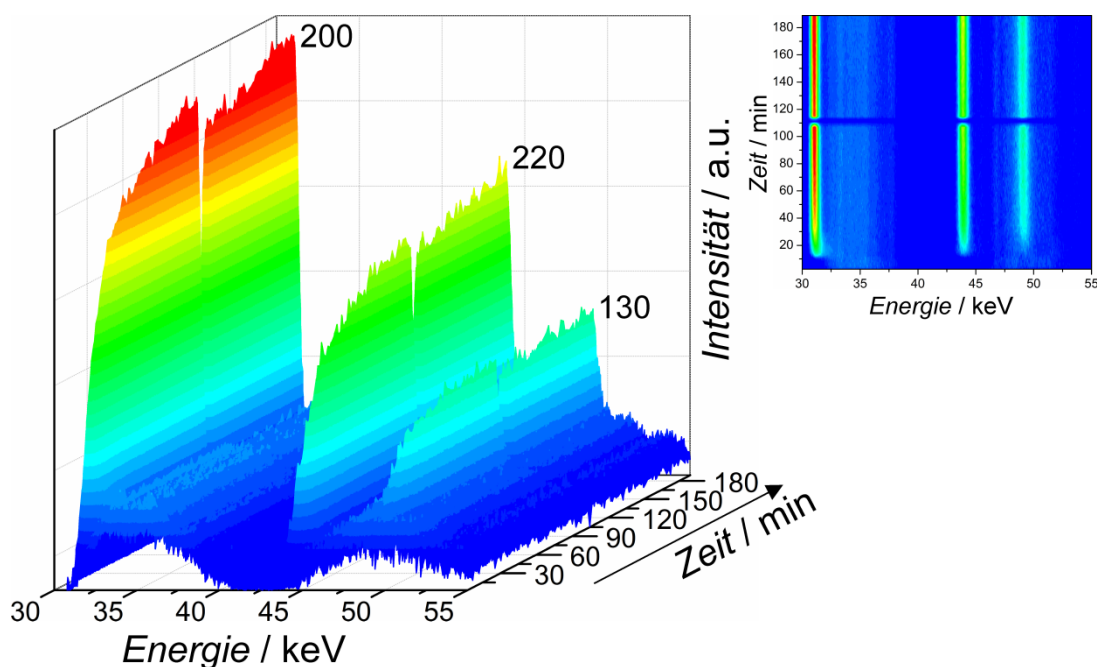


Abbildung 48: Während der Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in der *im*-Schmelze bei 160 °C aufgenommene zeitaufgelöste *in situ* EDXRD-Spektren; bei etwa 110 min fehlen einige Spektren aufgrund der Abschaltung des Synchrotronstrahls während der Messung.

Die Induktionszeit bei den lösungsmittelfreien Reaktionen ist im Vergleich zur Reaktion in ionischer Flüssigkeit (bei der untersuchten Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$) mit ungefähr 7–13 min relativ kurz (Abbildung 49). In der Schmelze befinden sich im Gegensatz zur ionischen Flüssigkeit keine modulierenden Spezies, die Intermediate stabilisieren könnten, und im Gegensatz zum Lösungsmittelgemisch bei der Solvothermalsynthese auch keine strukturdirigierenden Komponenten. Außerdem ist der *im*-Überschuss sehr groß, wodurch das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben und damit die Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise erhöht wird. Auch in diesem Fall haben GUALTIERI-Fits mit einem, im Hinblick auf REM-Aufnahmen der Produkte aus lösungsmittelfreien Synthesen (Abbildung 50), angenommenen dreidimensionalen Wachstum ($n = 3$) eine unbefriedigende Güte (siehe Anhang; Kapitel 7.6.4) und es werden teilweise physikalisch nicht sinnvolle Werte erhalten (siehe die Parameter a und k_N in Tabelle 8). Dadurch war eine eingehende kinetische Analyse nach diesem Modell auch hier nicht möglich.

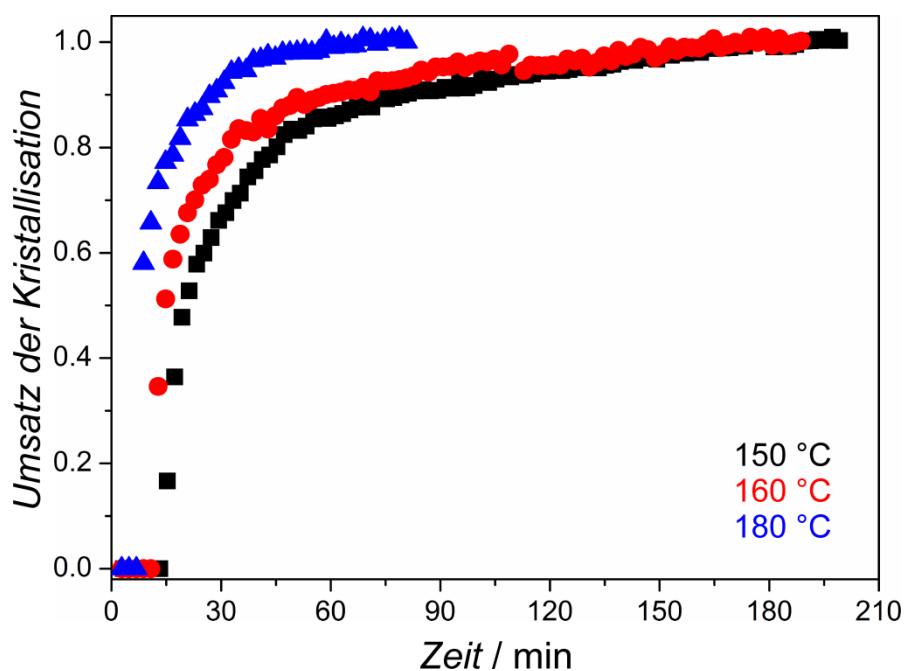


Abbildung 49: Umsatzkurven der Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in der *im*-Schmelze als Funktion der Zeit bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 8: Durch Anwendung der GUALTIERI-Methode bestimmte kinetische Parameter der Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in der *im*-Schmelze.

$T / ^\circ\text{C}$	a / min	b / min	k_n / min^{-1}	k_g / min^{-1}
150	$3 \cdot 10^{-13}$ a	35.9(8)	$3 \cdot 10^{13}$ a	0.051(1)
160	$3 \cdot 10^{-13}$ a	27.9(8)	$3 \cdot 10^{13}$ a	0.070(2)
180	$8 \cdot 10^{-14}$ a	11.9(8)	$8 \cdot 10^{14}$ a	0.114(5)

a: Die Parameter sind physikalisch nicht sinnvoll.

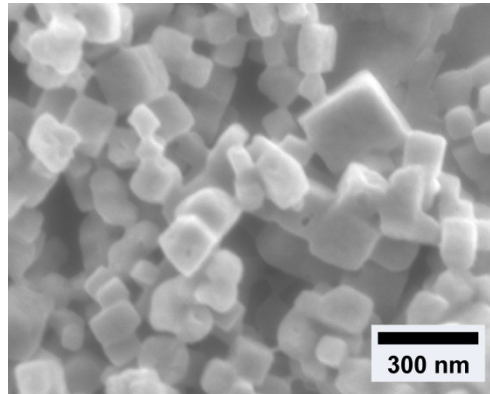


Abbildung 50: REM-Aufnahme des Produktes nach 3 Std. bei 180 °C aus einer Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ in der *im*-Schmelze, die unter ähnlichen Bedingungen stattfand wie die EDXRD-Experimente. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm des Produktes ist im Anhang (Kapitel 7.6.3) gezeigt.

5.2 Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen im System Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat

Im Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat-System waren zwei unterschiedliche Phasen mit Gerüststrukturen der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$, ZIF-71 (RHO-Topologie) und ZIF-72 (lcs-Topologie), bekannt. Die Synthese von Einkristallen wird in der Literatur durch Erhitzen eines Gemisches von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und *Hdcim* in DEF bzw. DMF beschrieben.^[5,18] Eine von LIVELY *et al.* beschriebene RT-Synthese mit MeOH als Lösungsmittel liefert Kristalle mit Größen von $\approx 1 \mu\text{m}$.^[34] Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von ZIF-71 Nanopartikeln, die in der Herstellung von Membranen zur Trennung von Stoffgemischen Anwendung finden sollten. Dabei wurde auch die u.a. bei einer lösungsvermittelten Phasenumwandlung auftretende neue Phase $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD entdeckt. Zusammen mit der Charakterisierung der hergestellten ZIF-71 Nanopartikel wurde die Synthese und Charakterisierung der neuen Phase veröffentlicht.^[65] Außerdem wurde bei Einsatz einer Stammstöchiometrie von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Modulator} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ der Einfluss unterschiedlicher Modulatoren (*Py*, *1-mim*, *2,6-L*, *Pyrr*) auf Teilchengröße und Phasenbildung untersucht.

5.2.1 Synthese von ZIF-71-Nanokristallen

Eine Übertragung der ZIF-8 Nanopartikel-Synthese in MeOH nach CRAVILLON *et al.*^[12] auf das 4,5-Dichloroimidazolat-System führte nicht zur Bildung von Nanopartikeln.^[113] Die Verwendung des weniger polaren Lösungsmittels 1-PrOH in einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ war jedoch zielführend. Das Mischen der Eduktlösungen führt zur sofortigen Trübung und die Reaktion ist nach zehn Minuten mit einer Ausbeute von 12% abgeschlossen. Das erhaltene Material ist hochkristallin und phasenrein, wie Röntgenbeugungsmessungen zeigen, und weist in REM-Aufnahmen Partikelgrößen von 30–60 nm auf (Abbildung 51). Die beobachteten Kristallgrößen konnten durch Auswertung der Reflexbreiten eines Pulver-Röntgendiffraktogramms nach SCHERRER bestätigt werden (Tabelle 9). Die vorgestellte Synthesemethode ergibt damit deutlich kleinere ZIF-71 Kristalle als die in der Literatur beschriebenen (ca. $1 \mu\text{m}$).^[34,114] Eine genaue Vorschrift der optimierten Synthese ist in Kapitel 4.2 gegeben.

[113] S. Springer, *Nano- und Mikrokristalle von Metallimidazolaten*, Masterarbeit an der Leibniz Universität Hannover, **2012**.

[114] X. Dong, Y. S. Lin, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1196.

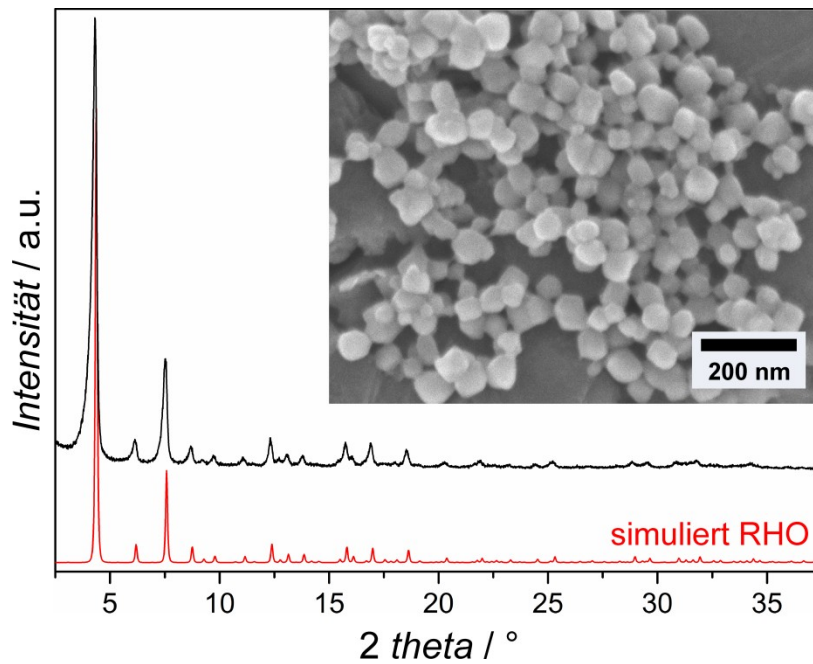


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 10 min aus einer Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Tabelle 9: Ergebnisse der SCHERRER-Auswertung eines Röntgendiffraktogramms der ZIF-71 Nanopartikel.

Reflexindizes	Reflexposition / $^{\circ}2\theta$	Halbwertsbreite / $^{\circ}2\theta$	Partikelgröße / nm
110	4.309	0.229	54
211	7.513	0.220	58

Durch Verdünnung des Synthesegemisches auf ein Verhältnis von 1:4:2000 wird eine Erhöhung der ZIF-71 Partikelgrößen auf 60–150 nm erreicht (siehe auch Kapitel 5.2.5). Die Vergrößerung geht mit einer Verminderung der Ausbeute auf 7% einher. Durch die im Vergleich zur Standard-Nanokristall-Synthese geringere Übersättigung bei Zusammengabe der Eduktlösungen entstehen weniger Kristallkeime, die dann jedoch die Chance haben stärker zu wachsen.^[77]

5.2.2 Lösungsvermittelte Phasenumwandlungen

Werden die ZIF-71 Nanokristalle nicht nach 15 min aus der Reaktionslösung geborgen, tritt eine lösungsvermittelte Phasenumwandlung der RHO-Phase in eine neue, bisher unbekannte $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Phase mit SOD-Topologie auf. Letztere wandelt sich später weiter in ZIF-72 mit lcs-Topologie um. Die erste Umwandlung (RHO \rightarrow SOD) kann in REM-Aufnahmen beobachtet werden bevor Reflexe der zweiten Phase, die anfangs in der Minderheit vorhanden ist, in Röntgenaufnahmen sichtbar werden. Bei der rasterelektronenmikroskopischen Charakterisierung von Proben, die 20 min und länger in der Reaktionslösung verblieben waren, fielen neben den Nanokristallen einige deutlich größere rhombendodekaedrische Partikel auf (Abbildung 52 a).

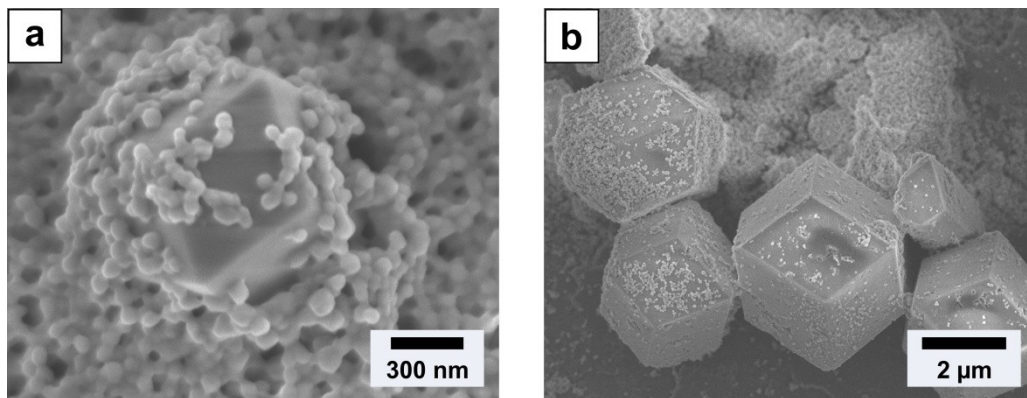


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Produkte während der lösungsvermittelten Phasenumwandlung RHO \rightarrow SOD aus ungerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ a) nach 40 min und b) nach 24 Std.

Mit zunehmender Reaktionszeit nehmen Anzahl und Größe dieser Partikel zu. Nach 24 Std. haben die Rhombendodekaeder eine Größe von mehreren μm erreicht (Abbildung 52 b) und ihr Anteil im Produktgemisch ist groß genug, um in der röntgenographischen Analyse messbar zu sein. Die auftretenden Reflexe können ZIF-71 und $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden (Abbildung 53). Im Abstand von jeweils 24 Std. aufgenommene Röntgendiffraktogramme zeigen, dass die Umwandlung in $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD nach vier Tagen vollständig abgeschlossen ist. Reflexe von ZIF-71 sind nicht mehr erkennbar, da sich die Nanokristalle zugunsten des Wachstums der thermodynamisch stabileren SOD-Phase umgewandelt haben. Eine mit zunehmender Bildung der Mikrokristalle einhergehende steigende Ausbeute, 14% nach vier Tagen über 18% nach fünf Tagen bis zu 21% nach sechs bis sieben Tagen, deutet an, dass die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD wahrscheinlich durch eine heterogene Keimbildung an der ZIF-71 Oberfläche und ein weiteres Wachstum aus der Lösung erfolgt. Bisher gibt es dafür jedoch keine Belege.

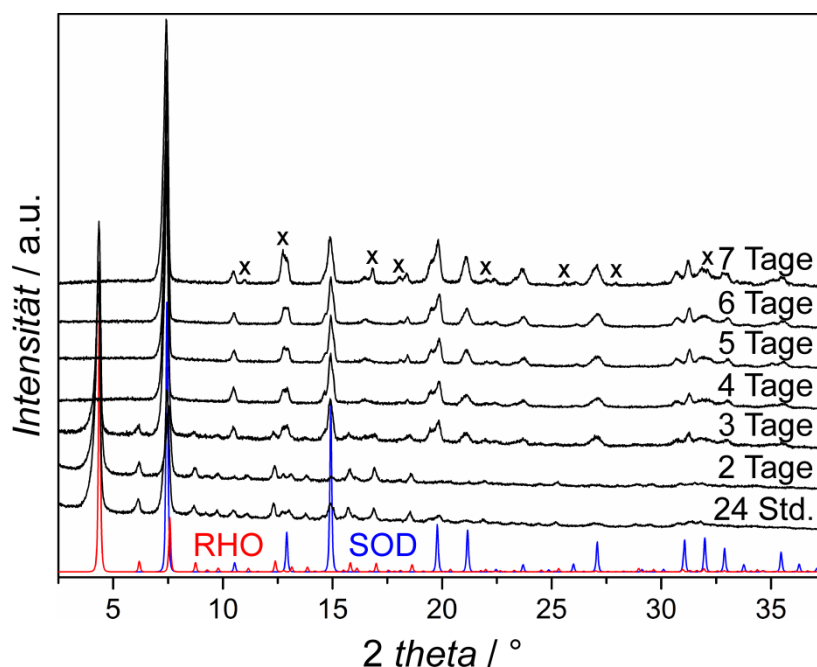


Abbildung 53: Während der lösungsvermittelten Phasenumwandlungen RHO → SOD → lcs erhaltene Röntgendiffraktogramme der Produkte nach unterschiedlichen Zeitintervallen (wie angegeben) aus gerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ im Vergleich zu simulierten Diffraktogrammen von ZIF-71 (rot) und $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD (blau); die mit x markierten Reflexe können ZIF-72 zugeordnet werden.

In REM-Aufnahmen des Produkts nach sieben Tagen sind keine ZIF-71 Nanokristalle vorhanden, neben den Rhombendodekaedern der SOD-Phase sind Deltoidalikositetraeder mit einer Größe von $\approx 7 \mu\text{m}$ erkennbar, die der lcs-Phase zugeordnet werden können (Abbildung 54). Sowohl REM- als auch Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen also das Vorliegen einer Mischung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD und ZIF-72.

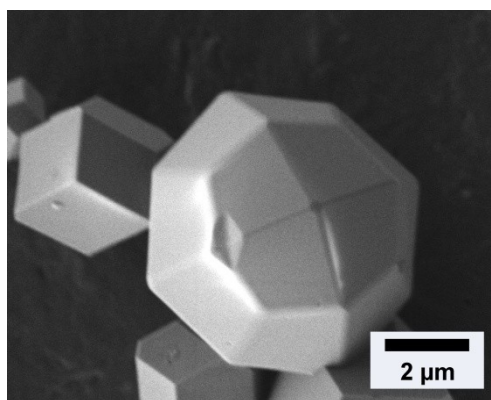


Abbildung 54: REM-Aufnahme des Produkts während der lösungsvermittelten Phasenumwandlung SOD → lcs aus einer Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ nach sieben Tagen.

Der weitere Umwandlungsprozess der Phase mit SOD- in die mit lcs-Topologie wurde nicht genauer untersucht. Die Reihenfolge der lösungsvermittelten Umwandlungen $\text{RHO} \rightarrow \text{SOD} \rightarrow \text{lcs}$ geht mit einer Zunahme der Dichte des $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Gerüsts einher; RHO: $1.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,^[5] SOD(berechnet aus Einkristalldaten): $1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lcs: $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.^[5] Da eine höhere Dichte in einem System in der Regel mit einer niedrigeren freien Enthalpie verbunden ist und damit auch eine höhere thermodynamische Stabilität bedeutet, entspricht die Reihenfolge der auftretenden Phasen damit den Erwartungen (OSTWALD-VOLMER-Regel)^[115]. Die Phasenbildung der stabileren SOD-Phase ist gegenüber der RHO-Phase kinetisch gehemmt und erfolgt daher verzögert.

5.2.3 Partikelgrößenkontrolle und Phasenselektion durch Einsatz von Modulatoren

Eine bekannte Methode zur Größenkontrolle von MOF/ZIF-Nanopartikeln ist die Zugabe von Modulatoren (siehe Kapitel 2.6). Das sind einzähnige Liganden, die während Partikelbildung und -wachstum in die Koordinations- bzw. Deprotonierungsgleichgewichte eingreifen können. Hier wurden als Modulatoren Pyridin (*Py*), 1-Methylimidazol (*1-mim*), 2,6-Lutidin (*2,6-L*) und Pyrrol (*Pyrr*) untersucht. In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der Syntheseverläufe ohne und mit Modulatoren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten zusammengefasst.

Der Zusatz von *Py* in einem Äquivalentenverhältnis von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ (ohne Rühren) bewirkt eine rasche Fällung von phasenreinem ZIF-71 und ein weiteres Partikelwachstum auf 100–250 nm (Abbildung 56). Dies ist dadurch zu erklären, dass *Py* aufgrund seiner Basizität als Deprotonierungsmodulator wirkt, wie es schon M. Sc. SERGEJ SPRINGER in seiner Masterarbeit für den Fall von MeOH und EtOH als Lösungsmittel untersucht und beschrieben hat.^[113] Mit $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HPy}^+) = 5.2$ ^[83] liegt der Wert über einem für *Hdcim* vermuteten Wert, der sich von der Basizität von *Him* ableiten lässt. *Him* ist mit $\text{p}K_{\text{S}}(\text{H}_2\text{im}^+) = 7.0$ ^[86] und $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Him}) = 14.2$ ^[116] als mittelstarke Base bzw. sehr schwache Säure einzuordnen. Da die Chlorsubstituenten des *Hdcim* aufgrund ihrer Elektronegativität die Elektronendichte im Imidazolring verringern (–I-Effekt), ist die Basizität geringer als bei der nicht-substituierten Form ($\text{p}K_{\text{S}}(\text{H}_2\text{dcim}^+) < 7.0$; $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Hdcim}) < 14.2$). Ein Vergleich mit der Säurekonstante von 4-Bromimidazol ($\text{p}K_{\text{S}}(4\text{-BromimidazolH}^+) = 3.7$)^[117] bekräftigt diese Annahme. Zudem ist am Zink(II) koordiniertes *Hdcim* stärker sauer als

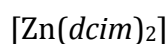
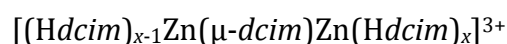
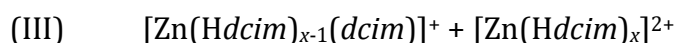
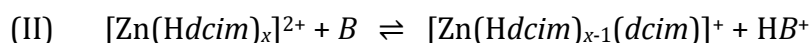
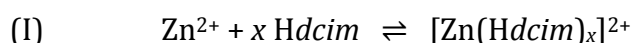
[115] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**, 101. Auflage.

[116] G. Yagil, *Tetrahedron*, **1967**, 23, 2855.

[117] T. C. Bruice, G. L. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 148.

freies *Hdcim* ($\text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_x]) < \text{p}K_{\text{S}}(\text{Hdcim})$). *Py* greift daher wahrscheinlich im Deprotonierungsschritt (II) der Synthese als Base *B* ein, deprotoniert den Linker *Hdcim* und verschiebt so das Gleichgewicht auf die Produktseite (Schema 1). Auch die nachfolgenden Gleichgewichte der Ligandenaustauschreaktion (III) werden zugunsten des Produkts ZIF-71 beeinflusst, wodurch sich die im Gegensatz zur nicht-modulierten Synthese starke Zunahme der Ausbeute auf 86% erklären lässt. Die stetige Entfernung des gebildeten Komplexes aus dem vorgelagerten Gleichgewicht I wirkt sich so aus, dass im Vergleich zur Synthese ohne *Py*-Zusatz insgesamt ein deutlich größerer Anteil der in Lösung befindlichen Edukte abreagieren kann. Zusätzlich zur gesteigerten Ausbeute folgt daraus auch die erhöhte Kristallgröße.

Schema 1: Synthesegleichgewichte bei der Bildung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$: Koordinationsgleichgewicht (I), Deprotonierung (II) und Ligandenaustauschreaktion (III); mit *B*: Base; angepasst nach [12].



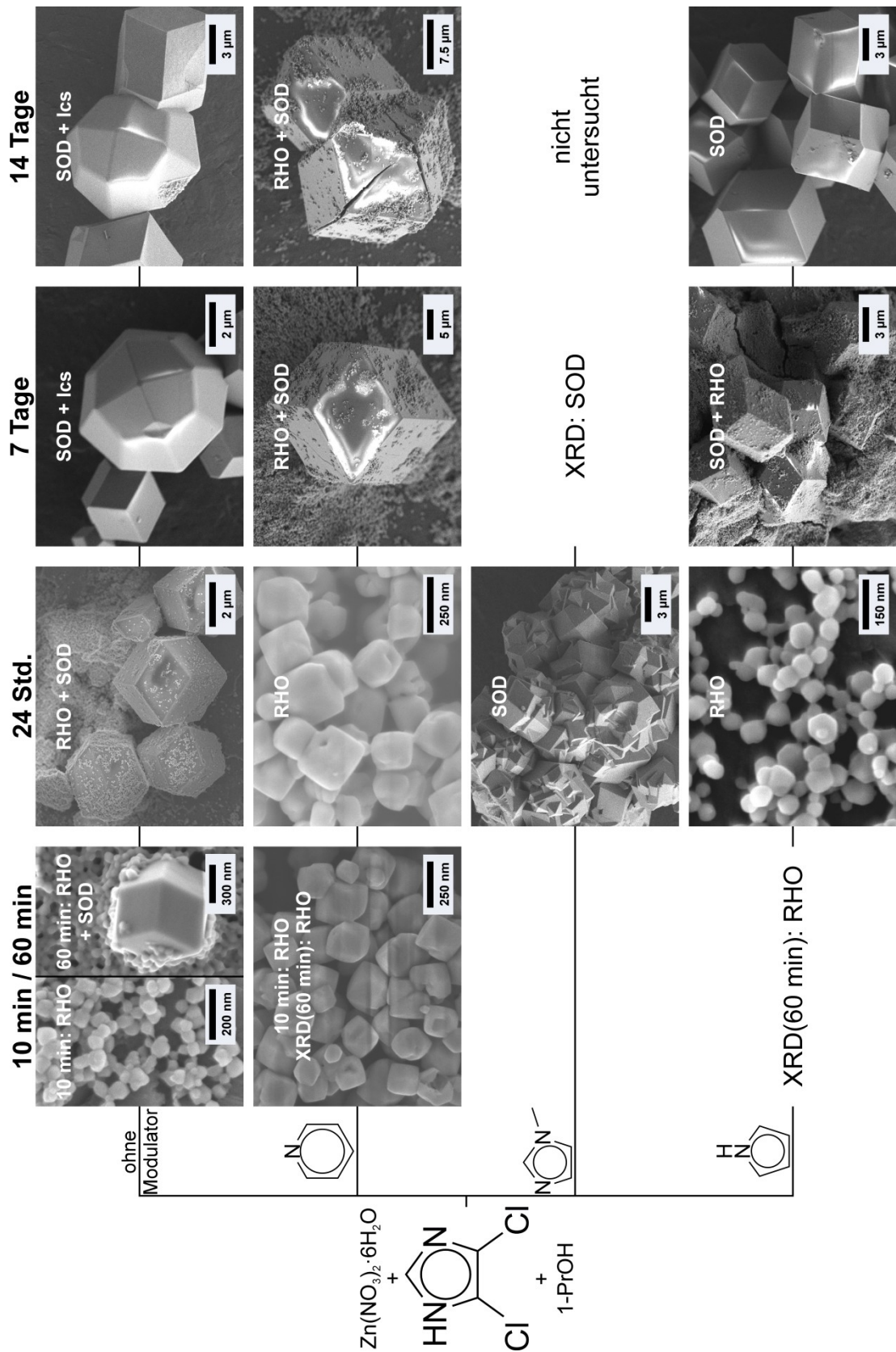


Abbildung 55: Zusammenfassung der Produkte aus Synthesen mit der Eduktzusammensetzung $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Hdcim : 1-PrOH = 1:4:1000$ bzw. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Hdcim : Modulator : 1-PrOH = 1:4:4:1000$ (*Modulator: Py; 1-mim; Pyrr*) nach unterschiedlichen Synthesenzeiten.

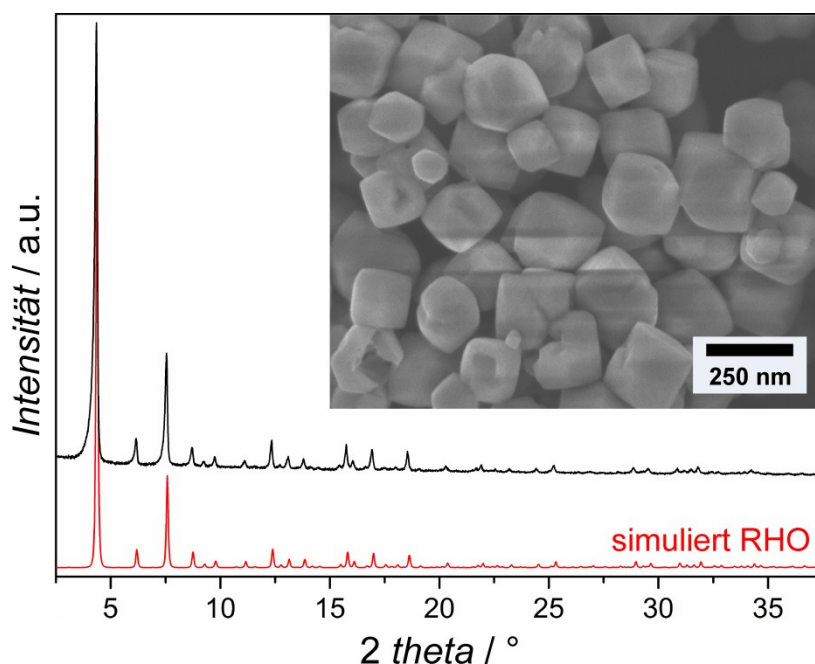


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 10 min aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Die Verwendung von *Py* als Deprotonierungsmodulator verzögerte die lösungsvermittelte Umwandlung der RHO- in die SOD-Phase erheblich. Aufgrund der hohen Ausbeute der zuerst gebildeten RHO-Phase ist hier die Restkonzentration von Zink(II) und *Hdcim* in Lösung, d.h. die Übersättigung, gering. Dies bedeutet, dass die Keimbildungsrate der SOD-Phase geringer ist als bei der unmodulierten Synthese. Die Bildung des stabileren Produkts $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD muss nach weiterer Erniedrigung der Übersättigung infolge des Wachstums der SOD-Phase schließlich durch Auflösung von kleinen ZIF-71-Partikeln, also durch OSTWALD-Reifung, erfolgen. Durch die Basizität des Pyridins ist eine Auflösung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ benachteiligt, da die Synthesegleichgewichte I–III (Schema 1) in Richtung der Produkte verschoben werden. Der Auflösungs-Rekristallisations-Prozess läuft somit deutlich langsamer ab als eine direkte Kristallisation aus der Lösung mit hoher Übersättigung, wie im Fall der nicht-modulierten Synthese. In ungerührten Synthesen der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ sind rhombendodekaedrische Kristalle, die $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden können, in REM-Aufnahmen erst nach einer Synthesezeit von mindestens sieben Tagen auffindbar. In röntgenographischen Messungen waren erste Reflexe der SOD-Phase erst nach 14–21 Tagen sichtbar (Abbildung 57).

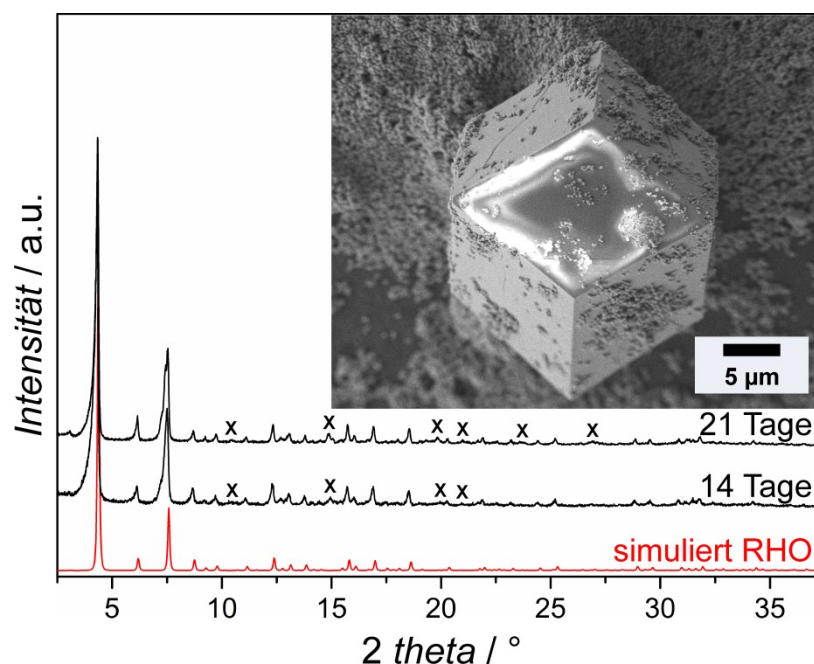


Abbildung 57: Während der lösungsvermittelten Phasenumwandlung RHO \rightarrow SOD erhaltene Röntgendiffraktogramme der Produkte nach 14 und 21 Tagen aus ungerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und REM-Aufnahme des nach sieben Tagen erhaltenen Produkts; die mit **x** markierten Reflexe können $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden.

Die Wirkung des Modulators 1-*mim* wurde bei mehreren Konzentrationen untersucht. 1-*mim* ist mit $\text{p}K_{\text{S}}(1\text{-mimH}^+) = 7.2$ ^[84] stärker basisch als der Linker und ebenfalls basischer als der zuvor beschriebene Deprotonierungsmodulator *Py*, er sollte folglich also eine stärker deprotonierende Wirkung haben. Für ungerührte Synthesen mit einem Verhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:x:1000$ mit $x = 1\text{--}2$ werden diese Erwartungen bestätigt. Bereits nach 10 min kann im Fall von $x = 1$ hochkristallines ZIF-71 mit einer Partikelgrößenverteilung von 30–300 nm und einer Ausbeute von 67% geborgen werden (Abbildung 58). Bis zu einer Synthesezeit von sieben Tagen wurden keine Anzeichen einer Umwandlung in die SOD- oder lcs-Phase beobachtet. Wie im Fall der *Py*-Modulation ist vermutlich die im Vergleich zur nicht-modulierten Synthese erhöhte Ausbeute und die damit verbundene geringere Übersättigung in der überstehenden Reaktionslösung der Grund für die zeitliche Verzögerung der SOD-Kristallisation. Der weitere Syntheseverlauf wurde nicht untersucht. Wird der 1-*mim*-Anteil auf $x = 2$ gesteigert, erfolgt offensichtlich eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Schema 1. Dem System bleibt somit nicht genug Zeit, um eine geordnete Kristallstruktur aufzubauen. Nach zehn Minuten entsteht ein teilkristallines Produkt mit einer Ausbeute von 86% (berechnet für $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$), für das die

Röntgenuntersuchung die beginnende Bildung von ZIF-71 anzeigt (Abbildung 59). Die relative Intensität des 100-Reflexes der RHO-Phase bei $\approx 3.1^\circ 2\theta$, die normalerweise bei 0.05 liegt, ist stark erhöht. Der Grund dafür sind vermutlich in der Struktur enthaltene Gastspezies. Mit fortschreitender Reaktionszeit kristallisiert die RHO-Phase zunehmend, die relative Intensität des 100-Reflexes nimmt ab und auch eine Umwandlung in die SOD-Phase tritt auf. Nach sieben Tagen ergibt sich ein Gemisch aus hochkristallinem ZIF-71 und einem sehr geringen Anteil $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD mit einer Gesamtausbeute von 68%. Experimente zur weiteren Umwandlung wurden im Fall der nicht-gerührten Synthesen nicht angestellt. Das Rühren des Reaktionsgemisches bewirkte eine starke Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit. Bereits nach 24 Std. kann $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD phasenrein mit einer Ausbeute von 75% in Form stark verwachsener Rhombendodekaeder isoliert werden (Abbildung 60). Die Reflexe zeigen teilweise Aufspaltungen, was auf eine niedrigere Symmetrie als die kubische hindeutet (vgl. Kapitel 5.2.7).

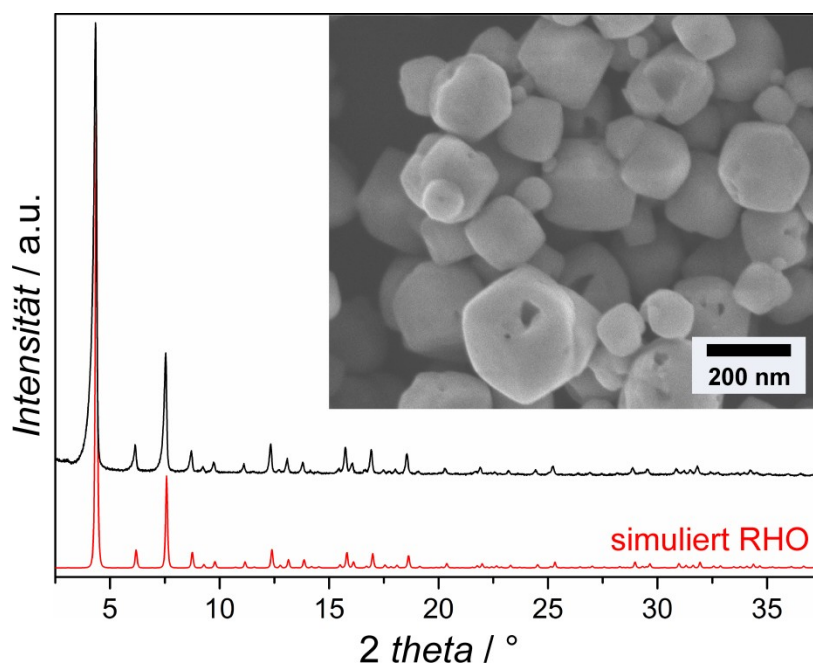


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 10 min aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

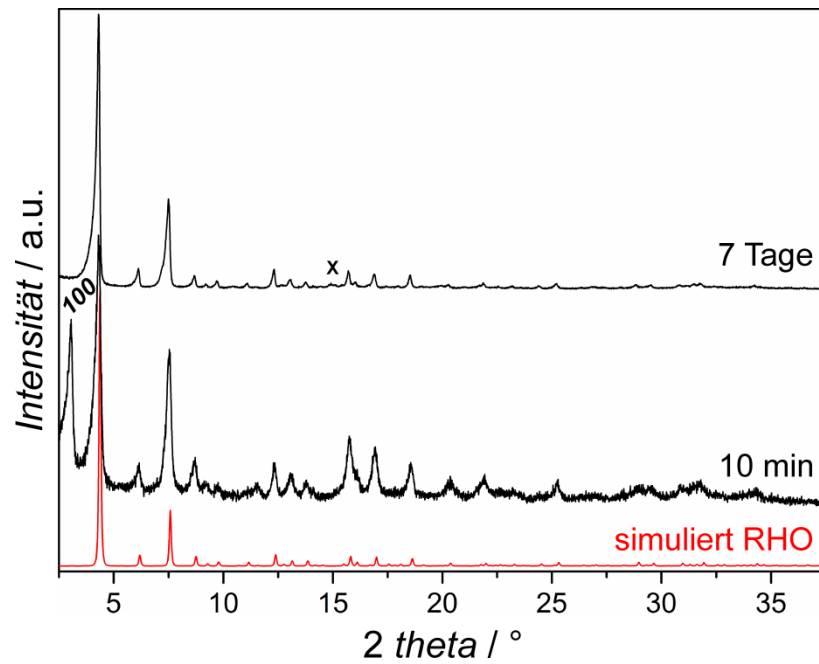


Abbildung 59: Röntgendiffraktogramme der Produkte nach 10 min und sieben Tagen aus ungerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:2:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot); der mit **x** markierte Reflex kann $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden.

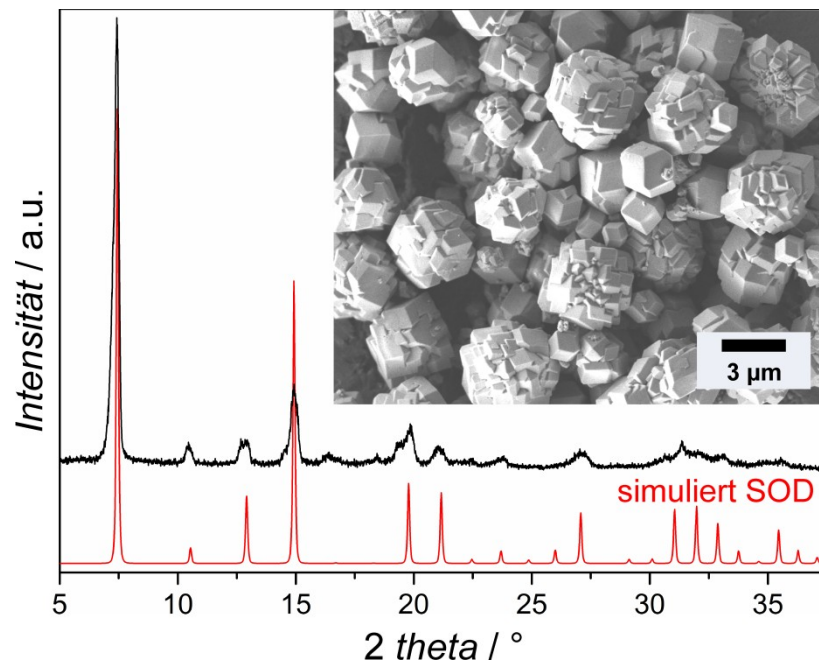


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 24 Std. aus einer gerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:2:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Wird der Modulatoranteil auf $x = 3-4$ erhöht, ergibt sich keine weitere Zunahme, sondern eine deutliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies kann mit einer Wirkung von 1-*mim* als Koordinationsmodulator erklärt werden. Eine mit ansteigender Konzentration eines Deprotonierungsmodulators aufkommende koordinationsmodulierende Wirkung wurde bereits für *n*-Butylamin im Fall der Kristallisation von ZIF-8 beobachtet.^[12] Der Grund dafür, dass 1-*mim* trotz seiner relativ starken Basizität als Koordinationsmodulator auftreten kann, ist vermutlich die große Stabilität der Zink(II)-1-*mim*-Komplexe. Werden zur Abschätzung die Komplexe des unsubstituierten Imidazolatligenanden mit den Stufen-Stabilitätskonstanten K_1 bis K_4 von $\log(K_i) = 2.55-2.02$ ^[118] betrachtet, wird deutlich, dass im Vergleich dazu beispielsweise die Stufen-Stabilitätskonstanten von Zink(II)-*Py*-Komplexen K_1 bis K_4 mit $\log(K_i) = 0.98--0.2$ ^[119] deutlich geringer sind. Mit der Ausbildung der Komplexe $[\text{Zn}(1\text{-mim})_z]^{2+}$ (Ia; Schema 2) greift der Modulator in das Koordinationsgleichgewicht (I; Schema 1) der Reaktion ein. Bevor Deprotonierung (II; Schema 1) und die Ligandenaustauschreaktionen (III; Schema 1) stattfinden können, müssen Reaktionen zum Austausch von am Zink(II) koordinierten 1-*mim*-Liganden gegen *Hdcim* erfolgen (Ib; Schema 2). Durch die Maskierung des Metallzentrums wird das Gleichgewicht I zur Eduktseite verschoben, das bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeit wird herabgesetzt. Für $x = 3$ können in ungerührten Synthesen nach 2–14 Tagen verwachsene würfelförmige Kristalle mit einer Kristallitgröße von $\approx 1 \mu\text{m}$ und Ausbeuten von bis zu 69% geborgen werden. Die röntgenographische Untersuchung zeigt die Entstehung von ZIF-71 (Abbildung 61). Erst nach 24 Tagen können Reflexe der SOD-Phase in röntgenographischen Aufnahmen beobachtet werden (Abbildung 62). Der Anteil steigt mit der Zeit, wobei $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD nach 34 Tagen immer noch in der Minderheit vorliegt. Die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, wie beschrieben, gemäß Schema 1 und Schema 2. Wird die Synthesemischung jedoch gerührt, lässt sich innerhalb von 24 Std. phasenreiner $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD mit einer Ausbeute von 28% in Form stark verwachsener Rhombendodekaeder mit Größen von mehreren μm erhalten (Abbildung 63).

[118] S. Sjöberg, *Pure Appl. Chem.*, **1997**, 69, 1549.

[119] J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, 27, 970.

Schema 2: Vorgelagerte Gleichgewichte bei Koordinationsmodulation mit 1-*mim*.

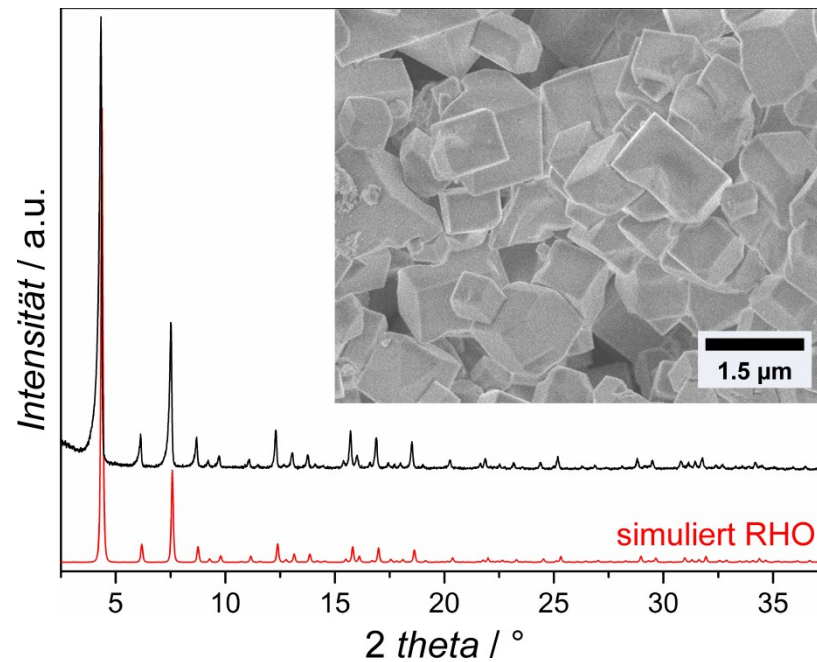
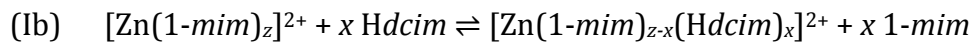
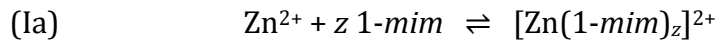


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 14 Tagen aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{1-}mim : \text{1-PrOH} = 1:4:3:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

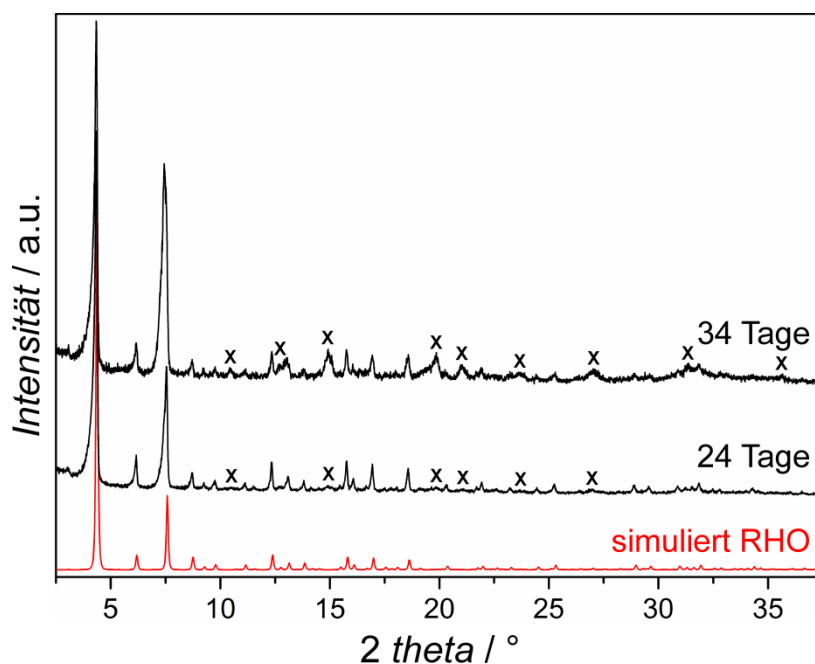


Abbildung 62: Während der lösungsvermittelten Phasenumwandlung RHO → SOD erhaltene Röntgendiffraktogramme der Produkte nach unterschiedlichen Zeitintervallen (wie angegeben) aus ungerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:3:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot); die mit **x** markierten Reflexe können $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden.

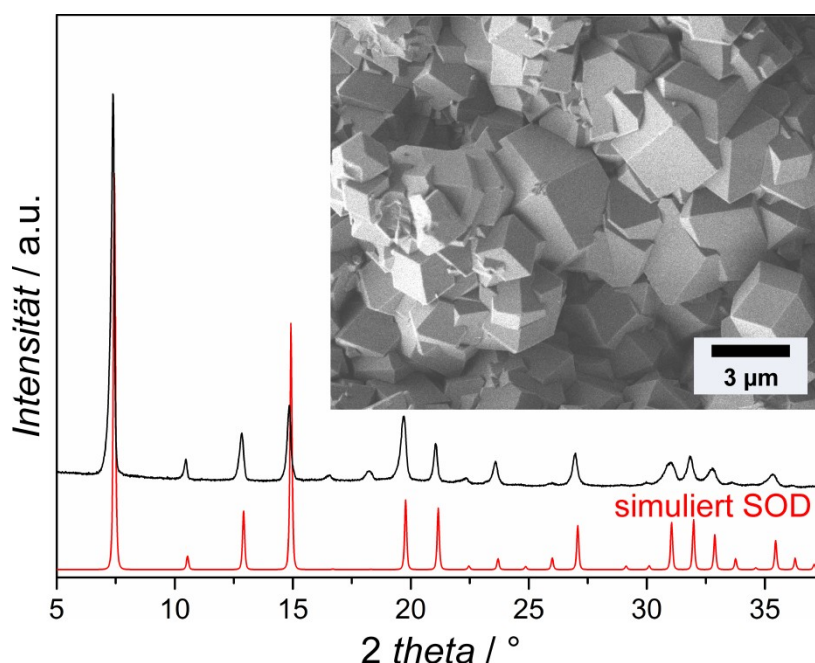


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 24 Std. aus einer gerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:3:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Bei Einsatz von vier Äquivalenten 1-*mim* ($x = 4$) ergab sich, unabhängig davon, ob das Reaktionsgemisch gerührt wurde oder nicht, nach 24 Std. die SOD-Phase in reiner Form mit einer Ausbeute von 71% ebenfalls als stark verwachsene Rhombendodekaeder mit Größen von mehreren μm (Abbildung 64). Auch hier zeigen einige der Reflexe starke Verbreiterungen bzw. Aufspaltungen (vgl. Kapitel 5.2.7). Die RHO-Phase trat in diesen Synthesen nicht auf. 1-*mim* wirkt abhängig von der eingesetzten Konzentration als Deprotonierungs- oder Koordinationsmodulator. Es scheint, dass bei genügend hoher 1-*mim*-Konzentration die Monomerkonzentration unterhalb der kritischen Keimbildungskonzentration für die RHO-Phase bleibt, sodass ihre Bildung vollständig unterdrückt wird. 1-*mim* wirkt also in bestimmter Konzentration phasen-selektiv. Diese Hypothese könnte beispielsweise mithilfe von *in situ* Röntgenbeugungsmessungen verifiziert werden. Eine Umwandlung in die lcs-Phase wurde in Synthesen mit 1-*mim*-Zugabe im untersuchten Zeitraum nicht beobachtet.

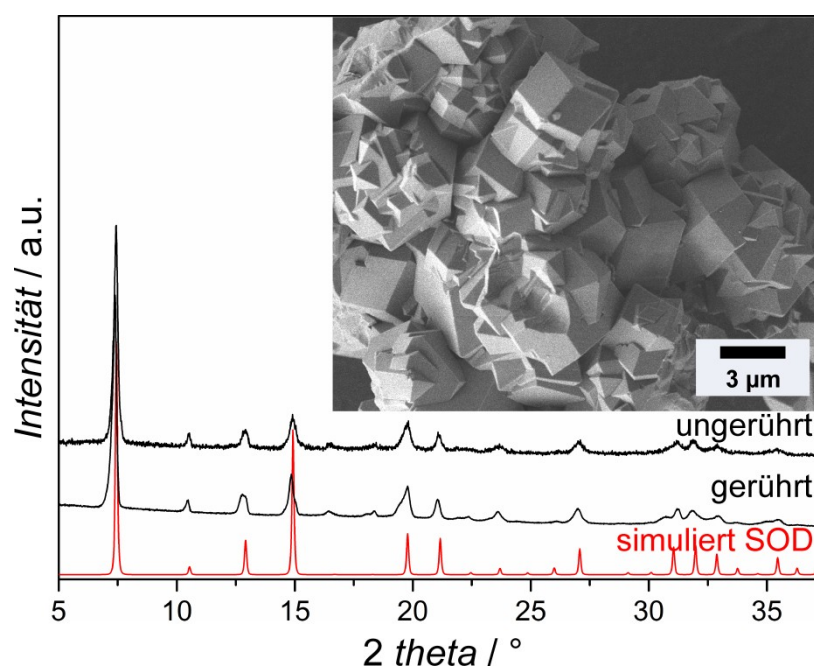


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramme der Produkte nach 24 Std. aus gerührten und ungerührten Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]\text{-SOD}$ (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Mit $\text{p}K_{\text{S}}(2,6\text{-LH}^+) = 7.6^{[85]}$ hat 2,6-*L* eine leicht geringere Basizität als 1-*mim*, wirkt im Gegensatz zu 1-*mim* im Verhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 2,6\text{-L} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ jedoch als Deprotonierungsmodulator, da die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Zink aufgrund der sterischen Hinderung durch die Methylgruppen des 2,6-*L*, die in Richtung der N-Zn-Bindung liegen,

vermutlich geringer sind. Ähnlich wie bei Synthesen mit einer 1-*mim*-Konzentration von $x = 2$ erfolgt gemäß Schema 1 eine so starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, dass Nanopartikel eines schlecht kristallinen Produktes entstehen, welches in Röntgenuntersuchungen bereits Reflexe von ZIF-71 aufweist (Abbildung 65). Zusätzlich ist die Bildung eines erheblichen Anteils von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD im Röntgendiffraktogramm und in REM-Aufnahmen in Form großer Rhombendodekaeder erkennbar. Die auf Basis von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ berechnete Ausbeute liegt bei $>100\%$, was bedeutet, dass vermutlich amorphe Anteile eine davon abweichende Stöchiometrie besitzen, oder dass die Struktur einen relativ großen Anteil von Gastmolekülen enthält. Anders als in der 1-*mim*-modulierten Synthese konnte hier auch nach 14 Tagen keine Erhöhung der Kristallinität beobachtet werden. In wenigen Fällen wurde ein kristallines Produktgemisch von ZIF-71 und $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD mit Ausbeuten von $\approx 73\%$ erhalten.

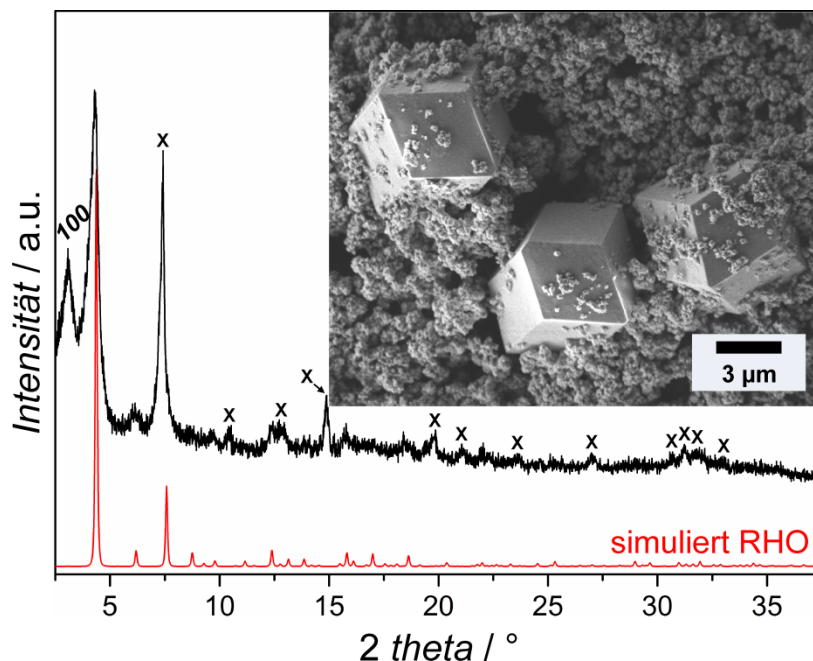


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 14 Tagen aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 2,6\text{-L} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Difraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme; die mit **x** markierten Reflexe können $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD zugeordnet werden.

Bei Verwendung von *Pyrr* als Modulator in einem Äquivalentenverhältnis von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Pyrr} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ können nach 1 Std. bzw. 24 Std. phasenreine ZIF-71 Nanopartikel mit einer Größe von 30–100 nm und einer Ausbeute von 6% geborgen werden (Abbildung 66). Mit einem $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HPyrr}^+) = -3.8^{[82]}$ und $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Pyrr}) = 17.5^{[116]}$ ist der Modulator als sehr

schwache Base und sehr schwache Säure einzuordnen. Die Basizität ist damit geringer als die für *Hdcim* vermutete und *Pyrr* hat somit keine Auswirkungen auf die Synthesegleichgewichte. *Pyrr* scheint keine koordinationsmodulierende Wirkung zu haben, da die erhaltenen Nanokristalle die gleichen Größen aufweisen wie in der nicht-modulierten Synthese. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da zur Bindungsbildung zwischen Zink(II) und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms die Aromatizität des Pyrrolrings aufgehoben werden müsste, was energetisch unvorteilhaft wäre.

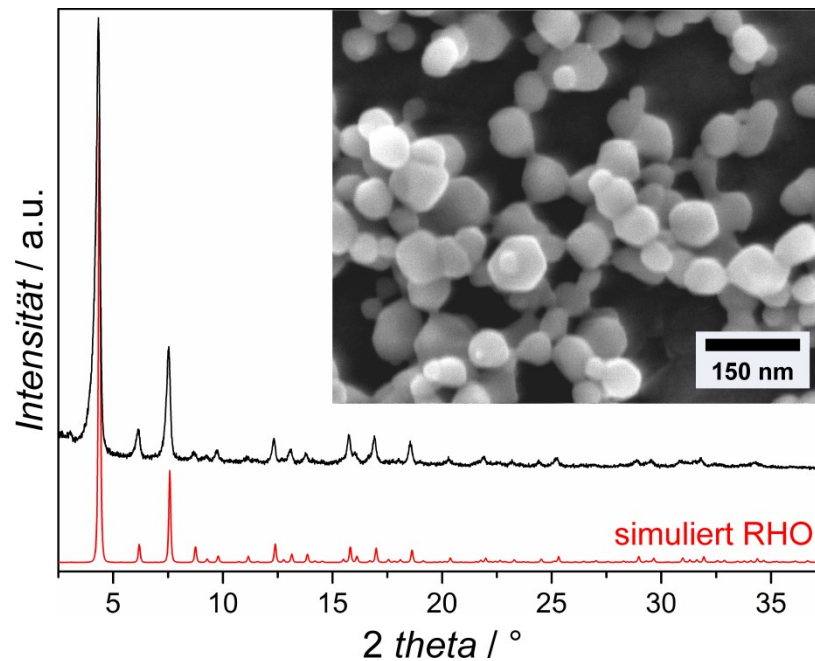


Abbildung 66: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 1 Std. aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Pyrr} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und REM-Aufnahme des nach 24 Std. erhaltenen Produkts.

Die Umwandlung in die SOD-Phase verzögert sich bei Zusatz von *Pyrr* in der Synthesemischung ebenfalls. Die Gleichgewichte für die Kristallisation der SOD-Phase verschieben sich in Richtung der Edukte, was die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Synthese ohne Modulator verringert (vgl. Schema 1). Nach sieben Tagen wird, gemäß Röntgen- und REM-Untersuchungen, ein Gemisch der SOD- und der RHO-Phase mit einer Ausbeute von 13% erhalten (Abbildung 67). Nach 14 Tagen Synthesezeit ist die Umwandlung vollständig abgeschlossen und phasenreine $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD-Rhombendodekaeder mit Größen von $\approx 10 \mu\text{m}$ und einer Ausbeute von 16% können isoliert werden (Abbildung 68).

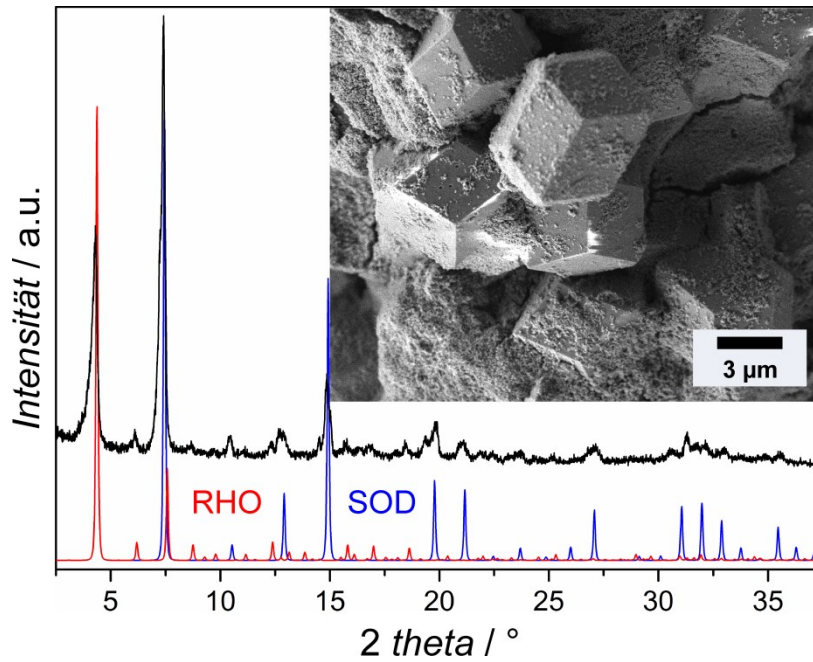


Abbildung 67: Während der lösungsvermittelten Phasenumwandlung RHO \rightarrow SOD erhaltenes Röntgendiffraktogramm des Produkts nach sieben Tagen aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Pyrr} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu simulierten Diffraktogrammen von ZIF-71 (rot) und $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD (blau) und zugehörige REM-Aufnahme.

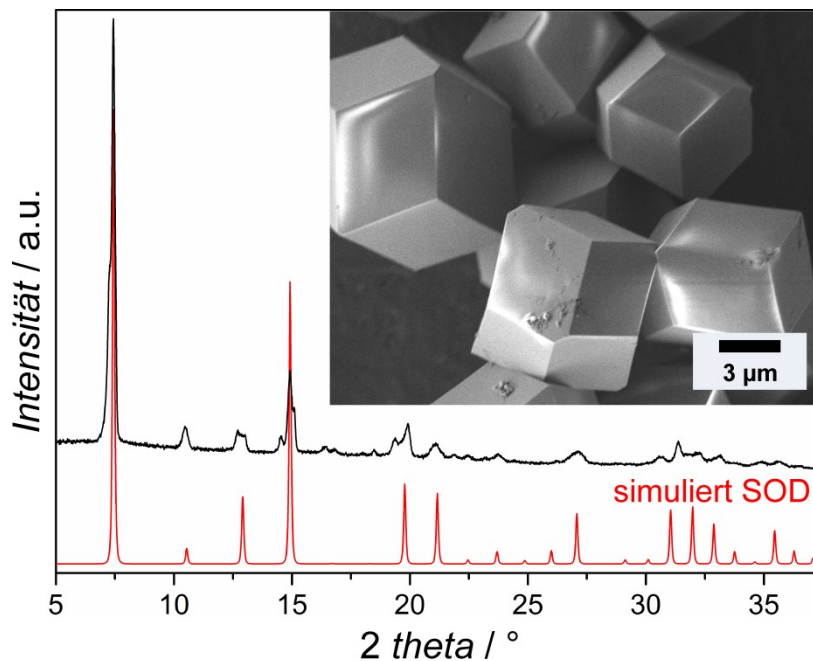


Abbildung 68: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 14 Tagen aus einer ungerührten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Pyrr} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

5.2.4 Charakterisierung der ZIF-71-Nanokristalle

Heizröntgenexperimente an den Nanopartikeln der RHO-Phase zeigen, dass die Struktur der Nanokristalle an Luft bis zu einer Temperatur von mindestens 250 °C intakt bleibt (Abbildung 69). Bei einer Temperatur von 275 °C sind neben den Reflexen von ZIF-71 bei 25–35 °2 θ Reflexe der lcs-Phase erkennbar (Einsatz, Abbildung 69). Bei 300 °C sind ausschließlich zwei Reflexe von ZIF-72 (10–14 °2 θ) vorhanden. Vor der Amorphisierung des Materials erfolgt somit eine Phasenumwandlung in die dichte lcs-Phase. In der thermogravimetrischen Messung beträgt der bis etwa 320 °C auftretende Masseverlust lediglich 3.7% (Abbildung 70). Dieser kann vermutlich auf adsorbierte Gase, Lösungsmittel (1-PrOH) und nicht umgesetzte *Hdcim*-Reste zurückgeführt werden. Der nachfolgende mehrstufige Masseverlust von insgesamt 90.8% ist größer als der für die oxidative Zersetzung des ZIF-71-Gerüsts in ZnO erwartete Verlust von 75.9%. Der Verbrennungsrückstand nach 1000 °C wurde mithilfe von Pulver-Röntgendiffraktometrie als ZnO identifiziert. Das bedeutet, dass zusätzlich zum organischen Anteil des Gerüsts, dem *dcim*, bei Temperaturen oberhalb von 700 °C unbekannte flüchtige Zinkverbindungen, möglicherweise ZnCl₂ (Siedetemperatur 732 °C), austreten.

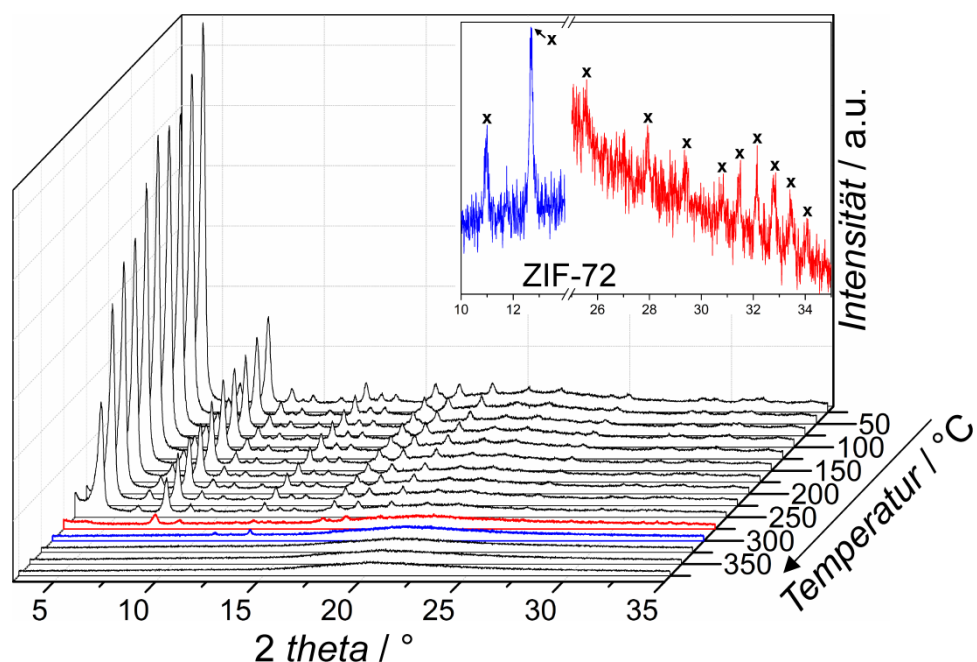


Abbildung 69: Während des Heizens einer Probe der ZIF-71-Nanopartikel aufgenommene Röntgendiffraktogramme, bei etwa 275 °C (rot) findet eine Phasenumwandlung zu ZIF-72 und bei \approx 300 °C (blau) die Zersetzung der Struktur statt; die mit x markierten Reflexe können ZIF-72 zugeordnet werden.

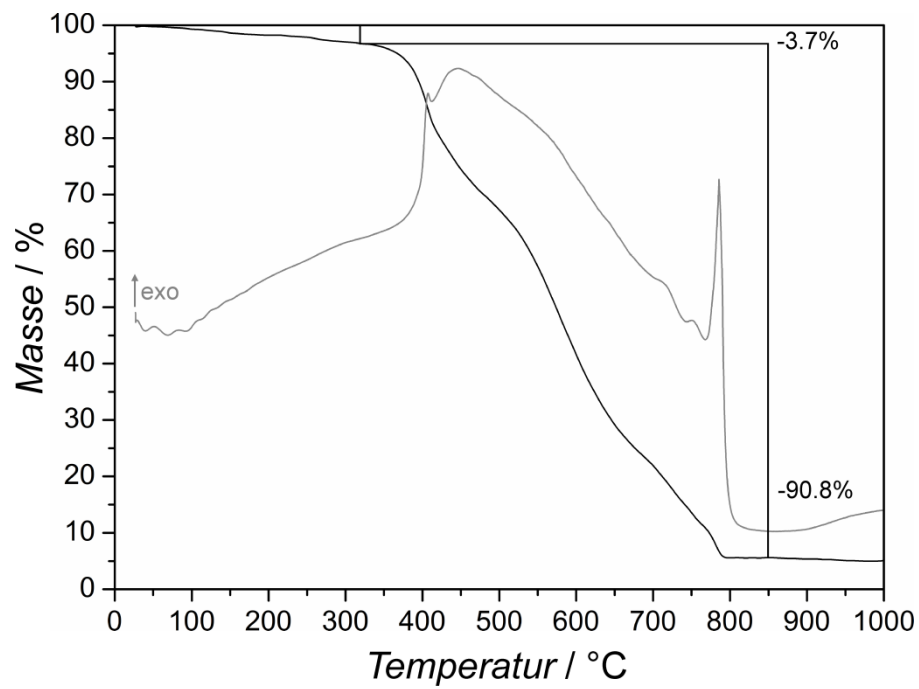


Abbildung 70: TG/DTA-Kurven von ZIF-71-Nanopartikeln aus Messungen an Luft; der Masseverlust ist größer als für die Zersetzung in ZnO erwartet, bei >700 °C tritt eine unbekannte flüchtige Zinkverbindung aus.

Die bei -186 °C aufgenommenen Ar-Sorptionsisothermen zeigen bis $p/p_0 = 0.8$ einen Typ I-Verlauf (nach IUPAC),^[120] was die Mikroporosität der Nanokristalle bestätigt. (Abbildung 71) Die BET-Oberfläche beträgt $970\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und liegt damit im Bereich der in der Literatur für ZIF-71 Mikrokristalle beschriebenen Oberflächen ($964\text{--}1186\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[34,37]. Das Mikroporenvolumen beträgt $0.36\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und wurde bei $p/p_0 = 0.13$ bestimmt, dies entspricht gemäß der KELVIN-Gleichung einem Porendurchmesser von $d_{\text{pore}} \lesssim 2\text{ nm}$. Die auftretende Hysterese im Bereich von $p/p_0 = 0.9\text{--}1.0$ gibt einen Hinweis auf das Vorhandensein von Mesoporen zwischen den kleinen gepackten Nanokristallen (Texturporosität).

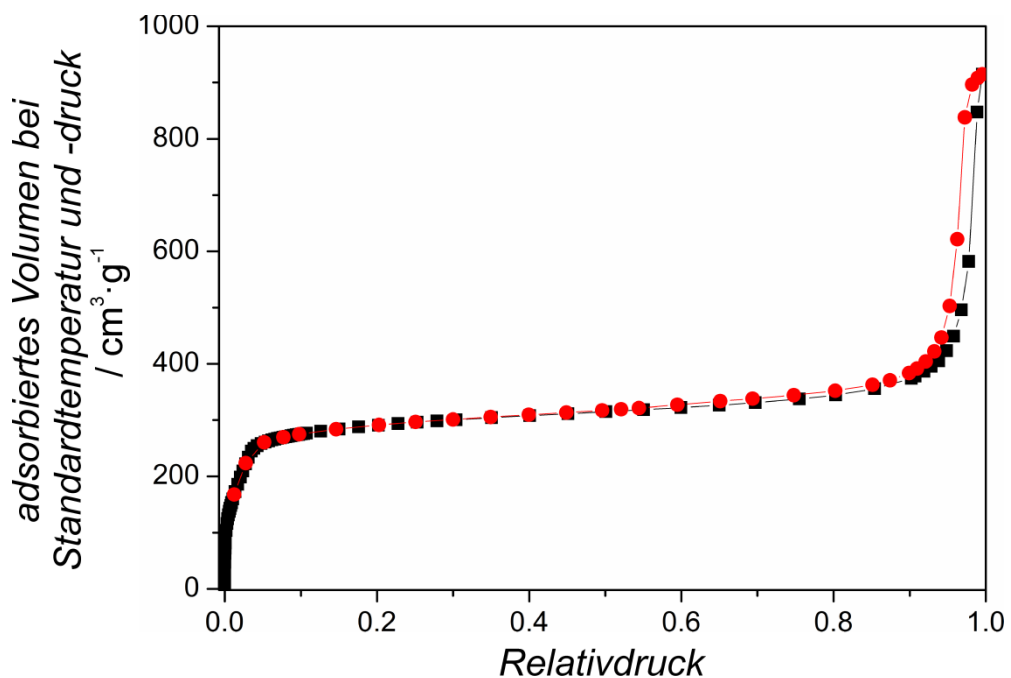


Abbildung 71: Bei -186 °C an einer aktivierten Probe von ZIF-71-Nanopartikeln gemessene Ar-Sorptionsisothermen; die Hysterese zwischen Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsast (rot) bei $p/p_0 > 0.9$ deutet auf interpartikuläre Mesoporen hin.

Aufgrund der relativ geringen Ausbeute in der Nanokristall-Synthese, wurden für die allgemeine Untersuchung der chemischen Stabilität der ZIF-71-Struktur Mikrokristalle, die in einer Py-modulierten Synthese in MeOH ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : \text{Py} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$) mit hoher Ausbeute hergestellt wurden,^[113] verwendet. Die Kristalle wurden für eine Woche bei RT in verschiedenen Alkoholen, MeOH, EtOH und 1-PrOH, und in entsalztem H_2O gerührt. Nach dem Trocknen wurden die Proben mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht. (Abbildung 72) Im Fall von MeOH, EtOH und 1-PrOH zeigte sich keine Strukturänderung, ZIF-71 ist also gegenüber Alkoholen stabil.

[120] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 2201.

Unter Einfluss von Wasser hingegen verändert sich die Gerüststruktur, was sich durch die teilweise Umwandlung in ZIF-72 mit lcs-Topologie zeigte. Das bedeutet, dass ZIF-71 für potenzielle Anwendungen wie beispielsweise Trennungen von wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen vermutlich nicht einsetzbar ist. Außerdem ist die Langzeitstabilität des Netzwerks bei Lagerung an Luft (Luftfeuchtigkeit) fraglich.

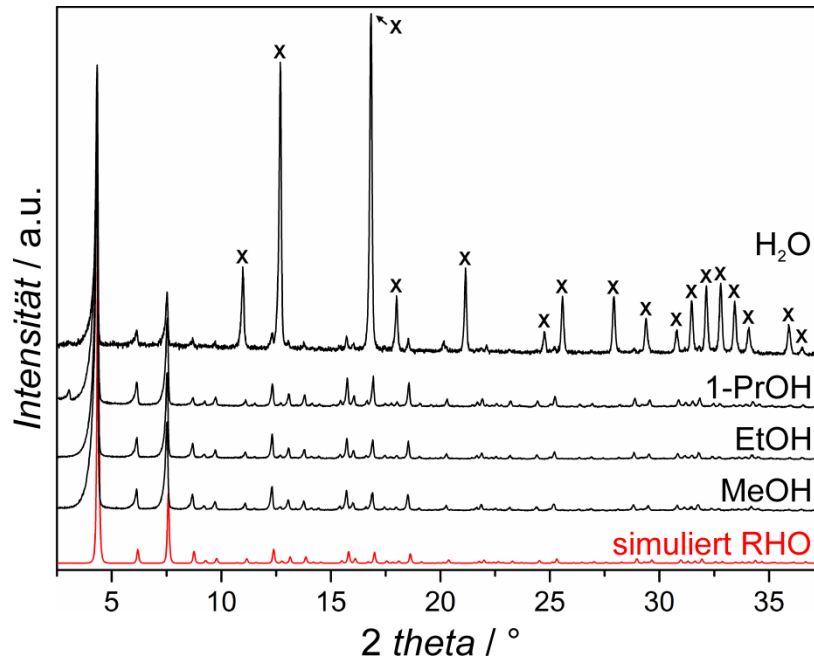


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme aufgenommen nachdem die ZIF-71-Kristalle eine Woche lang bei RT in verschiedenen Alkoholen bzw. H₂O gerührt wurden im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot); die mit x markierten Reflexe können ZIF-72 zugeordnet werden.

5.2.5 Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen von ZIF-71-Nanokristallen

Die an der Universität Paderborn von Dr. TODOR HIKOV im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. KLAUS HUBER aufgenommenen *in situ* SLS-Daten (vgl. Kapitel 3.5) zeigen mit einer Zeitauflösung von 10 s die Entwicklung der gewichtsgemittelten Teilchenmasse M_w und des Gyrationradius R_g . Die Experimente wurden mit Eduktzusammensetzungen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ und $1:x:2000$ (mit $x = 0.5\text{--}8$) durchgeführt. Einige ausgewählte Ergebnisse sind in Abbildung 73 gezeigt.

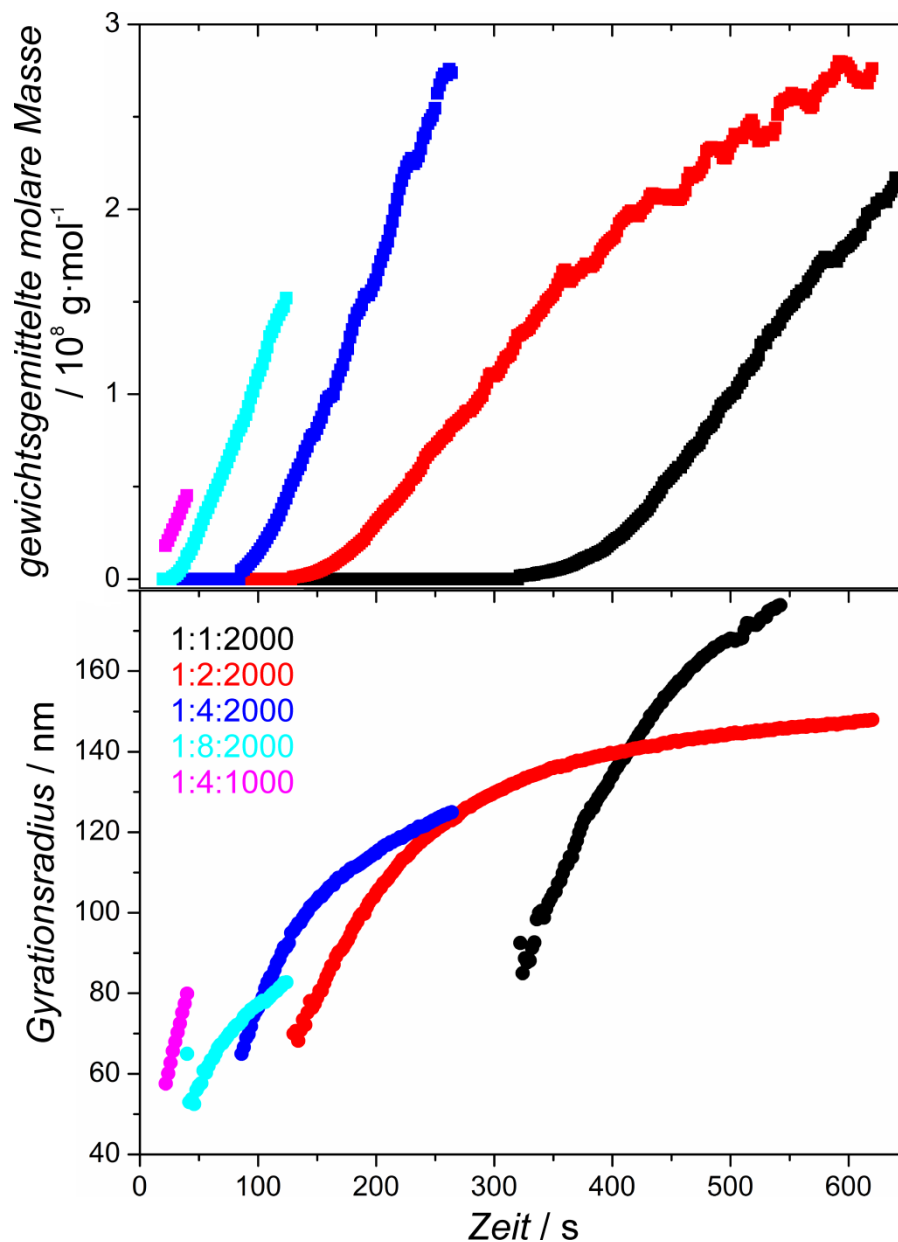


Abbildung 73: Mithilfe von GUINIER-Auswertungen der SLS-Messungen an Reaktionsgemischen der angegebenen Zusammensetzungen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH}$ ermittelte zeitabhängige Entwicklung der gewichtsgemittelten molaren Masse M_w (oben) und des Gyrationradius R_g (unten).

Im Fall der Standard-Nanokristall-Synthese mit der Zusammensetzung 1:4:1000 (vgl. Kapitel 4.1) war eine Partikelbildung bereits in der ersten Messung erkennbar. Sowohl Nukleation als auch Wachstum erfolgten so schnell (pinke Kurve, Abbildung 73), dass bereits ≈ 40 s Sekunden nach Beginn der Reaktion die Trübung der Lösung so stark war, dass eine Beobachtung mittels SLS nicht weiter erfolgen konnte. Der aus dem Gyrationradius nach 40 s mit $2 \cdot (R_{\text{Kugel}} = (5/3)^{1/2} R_g)$ berechnete Durchmesser der Partikel zu diesem Zeitpunkt beträgt ≈ 192 nm und liegt damit weit über den aus REM-Aufnahmen und Röntgendaten bestimmten Kristallgrößen von 30–60 nm (vgl. Kapitel 5.2.1). Dieser Unterschied wird vermutlich durch eine Agglomeration der ZIF-71-Nanokristalle in der Syntheselösung hervorgerufen (siehe auch SAXS-Daten weiter unten). Um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen und damit weitere Untersuchungen möglich zu machen, wurden die Reaktionslösungen mit 1-PrOH verdünnt. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde bestätigt, dass die Synthesen trotz Verdünnung zu ZIF-71-Kristallen führen. Die Messungen der Verdünnungsreihe mit den Zusammensetzungen 1:x:2000 mit $x = 0.5-8$ zeigten, dass mit steigender Linkerkonzentration die Induktionszeit, also die Zeit zwischen Mischen der Edukte und erster Detektion von Partikeln, abnimmt. Eine Darstellung der Ergebnisse der gesamten Verdünnungsreihe sowie der Reproduktionen ist im Anhang (Kapitel 7.7) gezeigt. Eine Übersicht über die Induktionszeiten der Partikelbildung, die aus SLS-Daten bestimmten Partikelradien zum Zeitpunkt des jeweiligen letzten Messpunktes und die in REM-Untersuchungen ermittelten Größen der Primärpartikel nach einer Stunde Reaktionszeit ist in Tabelle 10 gegeben. Die aus R_g berechneten Partikeldurchmesser sind in allen Fällen mit $x > 0.5$ größer als im Vergleich zu den REM-Aufnahmen erwartet. Als Ursache wird auch hier die Agglomeration der Primärpartikel angenommen. Insgesamt zeigt sich, dass die ZIF-71-Nanokristallbildung und das -wachstum in 1-PrOH auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden ablaufen. Der Startpunkt der Partikelbildung wird von der Linkerkonzentration in der Eduktlösung beeinflusst. Mit steigender Konzentration x verkürzt sich die Induktionszeit aufgrund einer zunehmenden Verschiebung der Gleichgewichte in Richtung des Produkts (vgl. Schema 1). Die Auswirkungen auf die Primärpartikelgrößen konnten nicht aufgeklärt werden, da vermutlich eine Agglomeration der auftrat und außerdem die aufkommende Trübung des Synthesegemisches das Fortführen der Messungen bis zum Ende der Reaktionen verhinderte. Bei einer Konzentration von $x = 0.25$, also einem 4:1-Überschuss von Zink(II) : Linker, findet keine Partikelbildung mehr statt.

Tabelle 10: Übersicht über die Induktionszeit zwischen Mischen der Eduktlösungen und Detektion von Partikeln, die aus dem Gyrationradius berechneten Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt der letztmöglichen SLS-Messung und die aus REM-Aufnahmen bestimmten Kristallgrößen nach einer Stunde Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Linkers x .

Äquivalente des Linkers, x	Induktionszeit / s	berechneter Partikeldurchmesser (SLS) zum Ende der Messung / nm	Partikelgröße (REM) nach 1 Std. / nm
0.5	858	nb ^a	250–750
1	342	454 (542 s)	100–250
2	141	382 (620 s)	60–150
3	87	302 (308 s)	nb ^a
4	50	323 (264 s)	60–150
5	46	248 (200 s)	nb ^a
6	41	209 (134 s)	60–150
7	38	202 (108 s)	nb ^a
8	37	214 (124 s)	30–130

a: nicht bestimmt

Am Messplatz ID02 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich, wurden kombinierte Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuxperimente durchgeführt. Die Streudiagramme wurden *in situ* während der schnellen ZIF-71-Nanokristallbildung mit sehr hoher Zeitauflösung von 0.10–56 s aufgenommen (vgl. Kapitel 3.4). Aufgrund der in den statischen Lichtstremessungen gewonnenen Erkenntnisse über den schnellen Verlauf der ZIF-71-Kristallisation, wurde eine verdünnte Synthesemischung mit der Eduktzusammensetzung 1:4:2000 untersucht. Die Komponenten wurden hierbei mithilfe einer „stopped-flow“-Anlage gemischt, um den Startpunkt der Reaktion möglichst genau festzulegen und die erste Partikelbildung verfolgen zu können. Dies wäre bei einer Mischung per Hand nicht möglich. Nur die erste Messung nach 0.10 s (rote Kurve, Abbildung 74) zeigt das Streusignal des Untergrunds (1-PrOH und gelöste Edukte (I)). Bereits ab 0.65 s nach Mischen der beiden Eduktlösungen, also schon in der zweiten Messung (blaue Kurve), steigt die Intensität der Streukurven bei kleinen Streuvektoren, $q \lesssim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, bedingt durch die Bildung von Nanopartikeln (II) an. Diese Partikel sind amorph, da keine BRAGG-Reflexe von ZIF-71 bei $q \approx 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten sind. Nach ≈ 13 s durchlaufen diese frühen Partikel (II) ihr Intensitätsmaximum (türkise Kurve), der Durchmesser beträgt zu diesem Zeitpunkt, wie aus einer GUINIER-Auswertung abgeschätzt, etwa 20 nm. Die anschließend abnehmende Intensität der Streukurven bei q -Werten zwischen 0.01 und 0.1 \AA^{-1} deutet darauf hin, dass sich die Anzahl der Partikel II wieder reduziert. Eine Population von größeren Nanopartikeln (III) tritt ab ≈ 21 s nach Beginn der Reaktion auf,

wie anhand des Anstiegs der Streuintensität bei sehr kleinem Streuvektor ($q \lesssim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$; pinke Kurve) ersichtlich wird. Ob diese zu Beginn noch amorph oder bereits kristallin sind konnte nicht geklärt werden, da im Weitwinkelbereich noch keine Reflexe erkennbar waren, dies jedoch auch in der geringen Anzahl von Kristallen und damit einer zu geringen Signalintensität begründet sein kann. Ab $\approx 69 \text{ s}$ wird der 110-BRAGG-Reflex der ZIF-71-Struktur bei $q \approx 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar, die Partikel kristallisieren also und/oder ihre wachsende Anzahl bewirkt das Aufkommen des Reflexes. Die relativ große Zeitspanne von 21 s bis 69 s spricht eher dafür, dass die Partikel III a zu Beginn amorph sind. Die Reaktion ist nach 12 min abgeschlossen, da die Intensität des 110-Reflexes einen konstanten maximalen Wert erreicht hat. Eine Streukurve nach 12 min, die noch zu deutlich kleineren Streuvektoren hin aufgenommen wurde (Einsatz in Abbildung 74), zeigt bei doppelt-logarithmischer Auftragung bei q -Werten kleiner und größer des Knickpunktes bei $q \approx 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich unterschiedliche Steigungen. Die Steigung von -4.0 bei großen q -Werten weist darauf hin, dass die kompakten Primärpartikel (III b) eine scharfe Grenzfläche zur umgebenden Lösung ausbilden. Dies entspricht dem klassischen POROD-Gesetz.^[75] Bei kleineren q -Werten beträgt die Steigung -2.0. Dies weist auf die Ausbildung von Agglomeraten (IV) aus den Primärpartikeln (III) hin. Der Wert der Steigung ist im Prinzip charakteristisch für die innere Struktur der Agglomerate, es ist aber schwierig genaue Rückschlüsse auf diese Struktur zu ziehen und wurde hier auch nicht weiter versucht.^[121,122] Der Wert des Knickpunktes kann als Schätzwert für die „reziproke Größe“ der Primärpartikel interpretiert werden. Den Durchmesser der Primärpartikel D erhält man dann gemäß $D = 2\pi/q$;^[123] er beträgt ungefähr 150 nm und stimmt damit gut mit dem aus REM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser von 60–150 nm überein. In Abbildung 75 ist der Verlauf der beobachteten ZIF-71-Nanokristallbildung schematisch zusammengefasst.

Aus den zeitabhängigen Intensitäten des 110-Reflexes von ZIF-71 wurde nach Normierung auf den Maximalwert eine Kristallisationskurve erhalten. Diese konnte mithilfe des GUALTIERI-Modells (siehe Kapitel 2.7.1) ausgewertet werden. Abbildung 76 zeigt die Kristallisationskurve, den GUALTIERI-Fit und die Kurve der Nukleationswahrscheinlichkeit. Die daraus erhaltene Geschwindigkeitskonstante der Nukleation, $k_N = 1.7(15) \text{ min}^{-1}$, ist größer als die Geschwindigkeitskonstante für das Kristallwachstum, $k_G = 0.67(4) \text{ min}^{-1}$; das heißt, das Kristallwachstum ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da die Kurve

[121] W. H. Dokter, H. F. van Garderen, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, W. Bras, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 73.

[122] B. L. Caetano, C. V. Santilli, F. Meneau, V. Briois, S. H. Pulcinelli, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4404.

[123] D. I. Svergun, M. H. J. Koch, *Rep. Prog. Phys.*, **2003**, *66*, 1735.

der Wahrscheinlichkeit der ZIF-71-Kristallkeimbildung weit in die Kristallisationsperiode hineinreicht, bis zu $\alpha \approx 1$, ergibt sich die relativ große Größenverteilung der Partikel von 60–150 nm (Einsatz, Abbildung 76). Die Kleinwinkelstreuung belegt außerdem eindeutig die Agglomeration der Primärpartikel, die schon in Lichtstreuexperimenten angedeutet wurde. Eine detailliertere Analyse der SAXS-Daten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, soll jedoch in Zukunft erfolgen und weitere Einblicke in den ZIF-71-Kristallisationsprozess liefern.

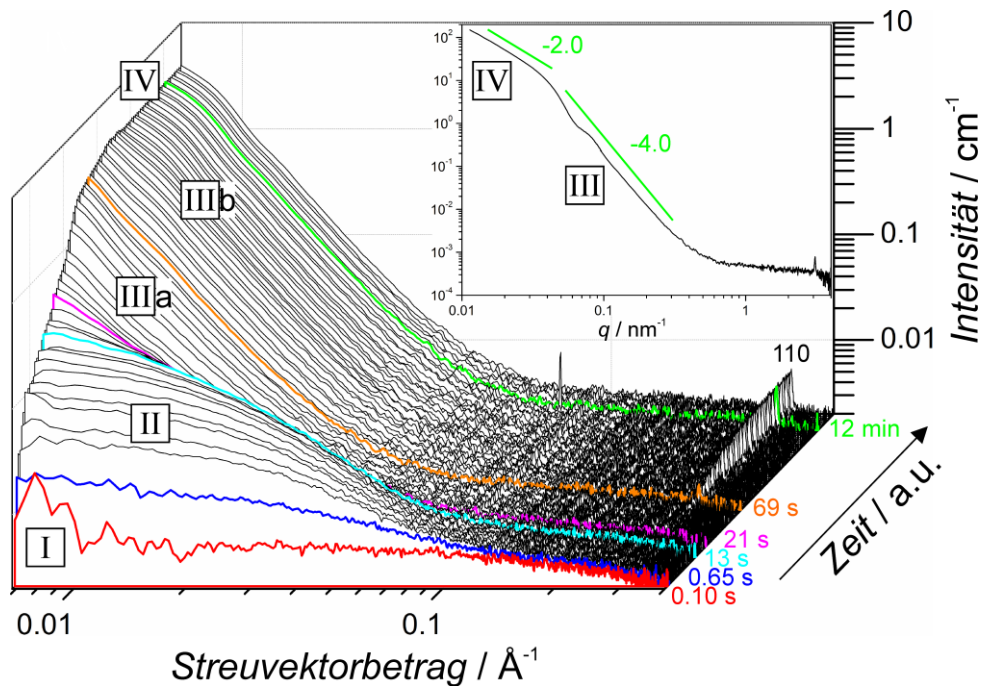


Abbildung 74: Während der ZIF-71-Nanopartikelbildung mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:2000$ aufgenommene zeitaufgelöste SAXS/WAXS-Diagramme in doppelt-logarithmischer Auftragung der Intensität I als Funktion des Streuvektorbetrags q . der Einsatz zeigt eine SAXS/WAXS-Kurve nach 12 min Syntheszeit mit einem größeren q -Bereich; die beiden hellgrünen Geraden zeigen die unterschiedlichen Steigungen.

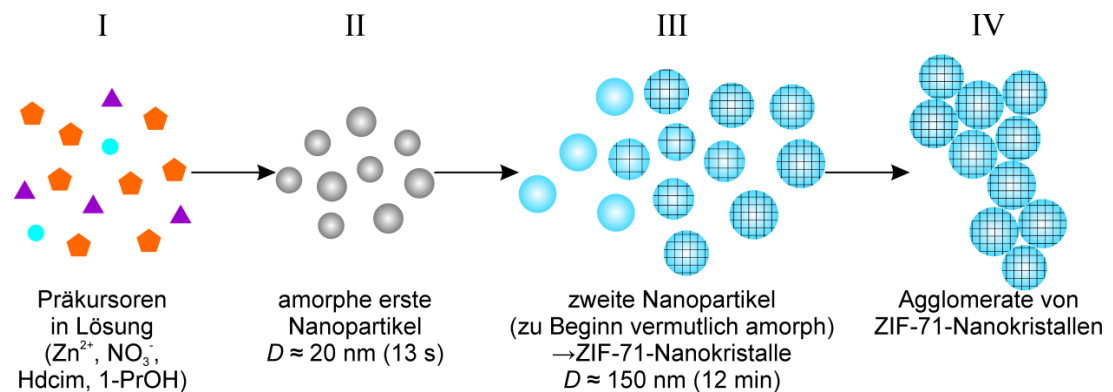


Abbildung 75: Schematische Darstellung der ZIF-71-Nanokristallbildung, wie sie in SAXS/WAXS-Experimenten beobachtet wurde.

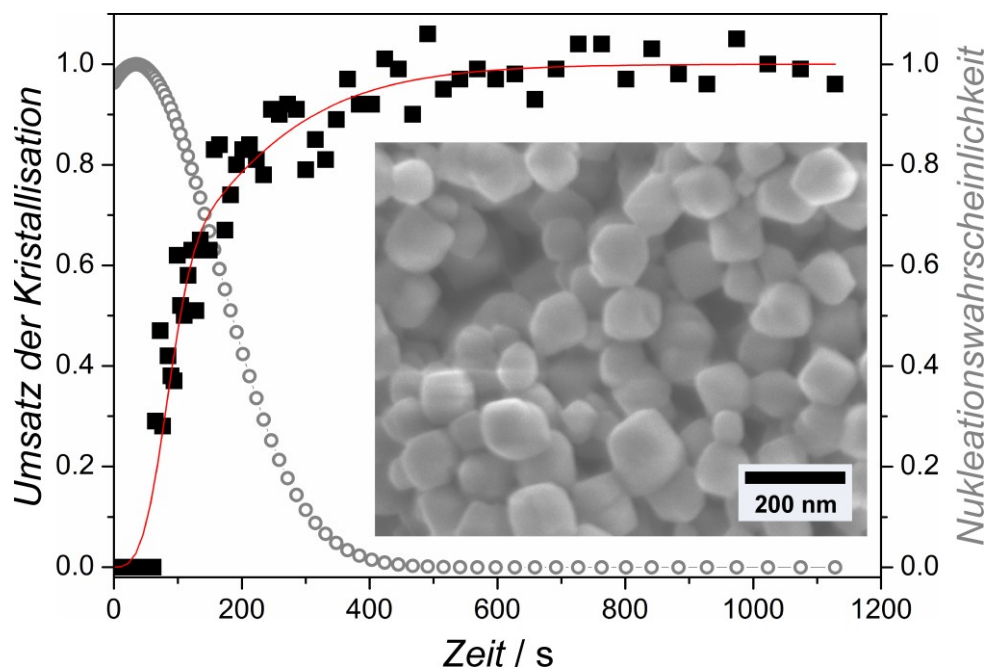


Abbildung 76: Aus WAXS-Daten extrahierte Kristallisationskurve der Bildung von ZIF-71-Nanopartikeln mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:2000$ mit GUALTIERI-Fit (rot) und Nukleationswahrscheinlichkeit (grau). Die REM-Aufnahme zeigt die finalen Kristalle aus einer Synthese mit der gleichen Zusammensetzung.

Wie schon für die ZIF-8-Nanopartikelsynthese von CRAVILLON *et al.* beschrieben,^[76] wurden erste Partikel bereits direkt nach dem Mischen der Eduktlösungen (I) beobachtet. Im Fall von ZIF-8 handelt es sich dabei um amorphe Cluster mit Größen von etwa 2 nm, während in der ZIF-71-Synthese erste amorphe Nanopartikel (II) auftraten, deren Größe bis auf ≈ 20 nm anwuchs und deren Konzentration danach wieder abnahm. In beiden Systemen wurde nach ungefähr 20 s die Bildung von ZIF-Nanopartikeln beobachtet (III a), die im Fall von ZIF-71 zu Beginn vermutlich amorph sind und mit der Zeit kristallisieren (III b). In der ZIF-8-Synthese gehen Bildung und Wachstum der ZIF-Nanopartikel mit einer Abnahme der Konzentration der Cluster einher, die als Monomere in einem Monomer-Additionsmechanismus verbraucht werden. Die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Bildung der ZIF-Nanopartikel und der ersten Beobachtung von BRAGG-Reflexen mittels WAXS war im Fall von ZIF-8 deutlich kürzer (≈ 7 s) als bei ZIF-71 (≈ 48 s). Das Ende der ZIF-71-Reaktion war nach zwölf Minuten erreicht und die Primärpartikel mit Größen von etwa 150 nm formten Agglomerate (IV). Die ZIF-8-Bildung war nach 13 Minuten ebenfalls fast abgeschlossen mit Primärteilchengrößen von ≈ 25 nm. Auch hier tritt später eine Agglomeration der Nanokristalle auf.^[12] Ein ähnlicher Verlauf wurde von GOESTEN *et al.* für die Diethylamin-modulierte Kristallisation von ZIF-7 beschrieben.^[124] Der Prozess verläuft deutlich langsamer, es wurde jedoch

ebenfalls eine Abnahme der Konzentration kleiner Partikel mit Größen von ungefähr 6 nm während der Zunahme der Konzentration großer Kristalle beobachtet. Dabei sind k_N und k_G , anders als in der ZIF-71-Bildung, etwa gleich groß.

5.2.6 Synthese von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD

Die durch eine lösungsvermittelte Phasenumwandlung entdeckte neue SOD-Phase wurde in größeren Mengen mithilfe des Modulators 1-*mim* phasenrein hergestellt. Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben wirkt 1-*mim* in Synthesemischungen mit dem Verhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ phasenselektiv. Der koordinationsmodulierende Einfluss bewirkt eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit. In SLS-Experimenten konnte mit einer Konzentration von 3 bzw. 4 Äquivalenten 1-*mim* innerhalb der ersten 45 min nach Mischen der Eduktlösungen keine Partikelbildung beobachtet werden (Abbildung 77).

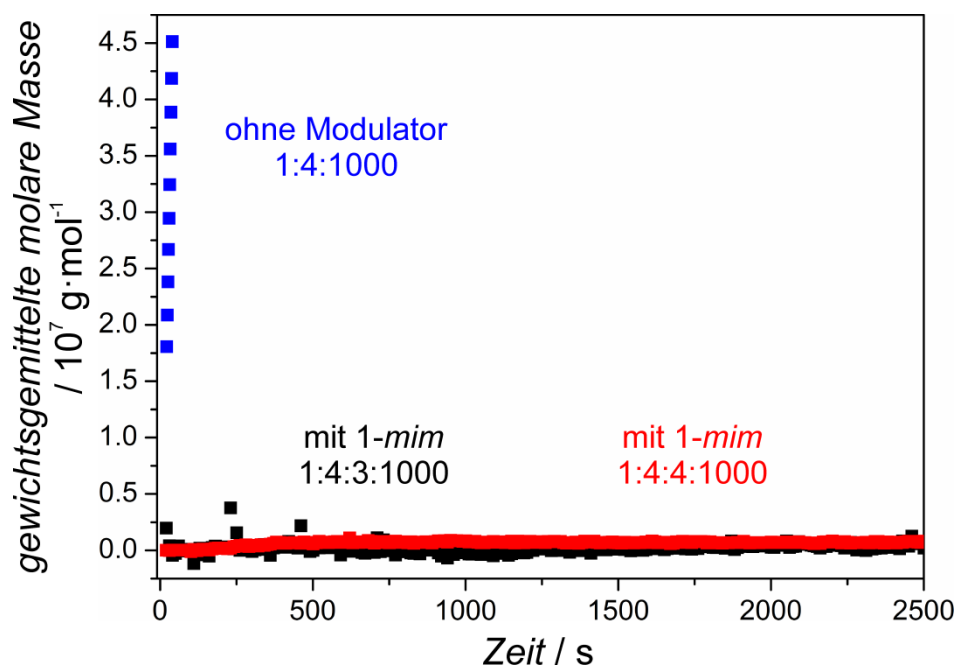


Abbildung 77: Mithilfe von GUINIER-Auswertungen der SLS-Messungen an Reaktionsgemischen der angegebenen Zusammensetzungen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-mim} : 1\text{-PrOH}$ ermittelte zeitabhängige Entwicklung der gewichtsgemittelten molaren Masse M_w (schwarz und rot) im Vergleich zu den Ergebnissen der nicht-modulierten ZIF-71-Nanopartikelsynthese (blau).

[124] M. Goesten, E. Stavitski, E. A. Pidko, C. Gücüyener, B. Boshuizen, S. N. Ehrlich, E. J. M. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 7809.

Nach 24 Std. ist die Reaktion mit einer Ausbeute von 71% beendet. Das hergestellte Material ist phasenrein und besteht aus stark verwachsenen Rhombendodekaedern mit Kristallitgrößen von mehreren μm (vgl. Einsatz in Abbildung 64). Die optimierte Synthese ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Sorptionseigenschaften des Materials wurden bereits in der Masterarbeit von M. Sc. SERGEJ SPRINGER untersucht, die BET-Oberfläche konnte mit $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und das Mikroporenvolumen mit $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben werden.^[113]

5.2.7 Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]\text{-SOD}$

Die Struktur der $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]\text{-SOD}$ Phase konnte mithilfe einer Einkristall-Röntgenanalyse bestimmt werden. Die Kristallisation erfolgt in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}m$, in Tabelle 11 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst. Die Zink(II)-Ionen sind stark verzerrt tetraedrisch von vier Imidazolatligen koordiniert (Abbildung 78). Betrachtet man die Positionen der Metallionen und ihre Anordnung zueinander, wird die SOD-Struktur deutlich (Abbildung 79). Die innenzentrierte kubische Elementarzelle beinhaltet den $[4^6.6^8]\text{-Sodalithk}{\ddot{a}}\text{fig}$ ($\beta\text{-K}{\ddot{a}}\text{fig}$) mit einem bisher bei ZIFs nicht bekannt gewesenen flachen 4-Ring, bei dem die vier C–H-Vektoren der *dcim*-Linker in Richtung des Ringzentrums zeigen (Abbildung 80).

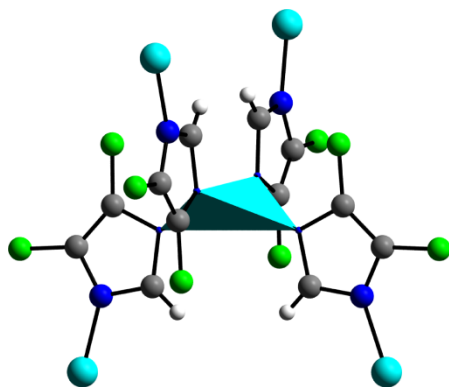


Abbildung 78: Stark verzerrt tetraedrische Koordination eines Zink(II)-Zentrum mit vier *im*-Brückenliganden in der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]\text{-SOD}$; Farbcodierung: türkis: Zn, blau: N, grau: C, weiß: H, hellgrün: Cl.

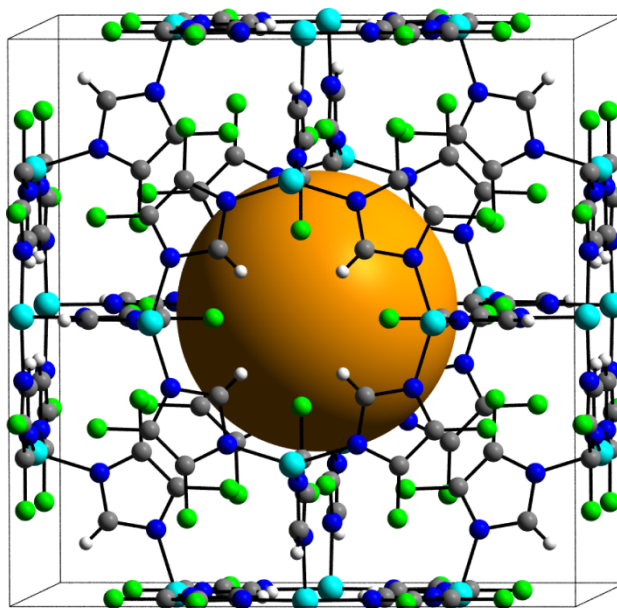


Abbildung 79: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -SOD. Gezeigt ist die kubische Elementarzelle, mit einem β -Käfig mit einem freien Durchmesser von $\approx 8.3 \text{ \AA}$ (orange Kugel); Farbcodierung: türkis: Zn, blau: N, grau: C, weiß: H, hellgrün: Cl, orange: freies Porenvolumen.

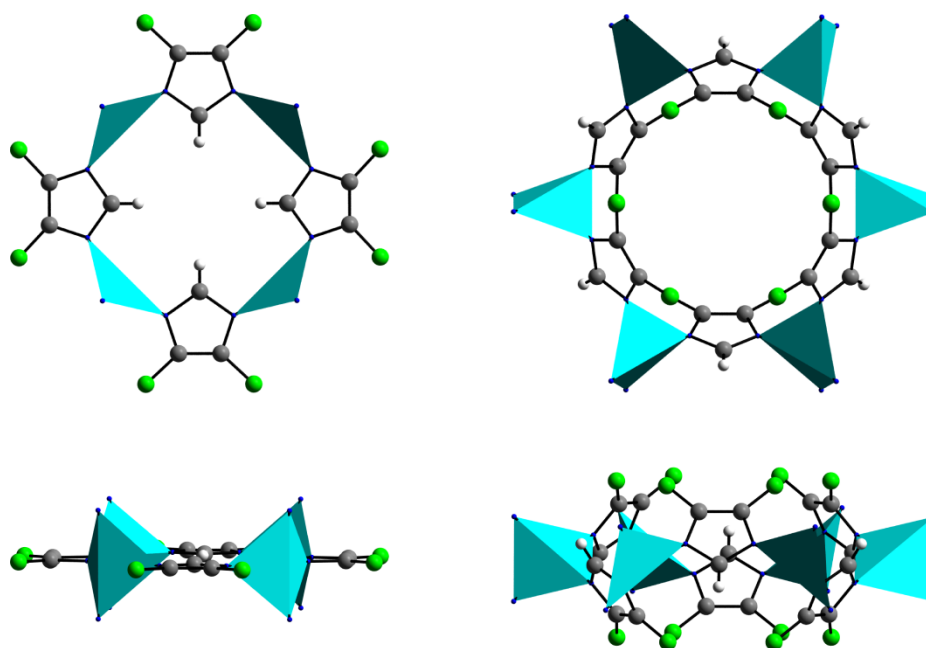


Abbildung 80: 4-Ring- (links) und 6-Ring-Porenöffnungen (rechts) in der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -SOD; Farbcodierung: türkis: Zn, blau: N, grau: C, weiß: H, hellgrün: Cl.

Tabelle 11: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD.

$[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD	
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_2\text{ZnN}_4\text{Cl}_4$
Z	12
Kristallsystem	kubisch
$a / \text{Å}$	16.7784(1)
$V / \text{Å}^3$	4723.37(8)
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$
Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.42
R1	0.178
wR2	0.523
GoF	2.252

Die Zn–N-Bindungslänge beträgt 2.01(2) Å und die N–Zn–N-Bindungswinkel betragen 95.2(5)° (4x) und 145(2)° (2x). Der Brückenwinkel Zn–*dcim*–Zn ergibt sich zu 132.6°. Dieser Wert ist deutlich kleiner als üblicherweise bei ZIFs gefunden wird ($\approx 145^\circ$). Der freie Porendurchmesser des Sodalithkäfigs liegt bei ≈ 8.3 Å und die Fensteröffnung des 6-Rings bei ≈ 4.0 Å (Abbildung 80); zum Vergleich: der freie Durchmesser des $[4^{12}.6^8.8^6]$ -Käfigs (α -Käfig) der RHO-Struktur kann mit ≈ 16.9 Å und die Öffnung des 8-Ring-Fensters mit ≈ 5.1 Å angegeben werden. Die für $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD erhaltenen Atomkoordinaten sind im Anhang (Kapitel 7.8) angegeben.

Wie beim Vergleich des aus den Einkristalldaten für die kubische $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD-Struktur simulierten Röntgendiffraktogramms mit den experimentell erhaltenen Pulver-Diffraktogrammen, beispielsweise im Bereich von $16\text{--}19^\circ 2\theta$, deutlich wird, werden nicht alle Details der realen Struktur durch das erhaltene Strukturmodell übereinstimmend wiedergegeben (vgl. Abbildung 64). Einige Reflexe im experimentellen Diagramm sind aufgespalten. Dies rührt vermutlich von geringen Abweichungen von der kubischen Symmetrie her. Vermutlich handelt es sich bei dem Kristall um einen Zwilling mit nicht-kubischen Domänen. Das Zwillingsproblem konnte, auch wegen der schwachen Streueigenschaften des Kristalls, nicht gelöst werden. Das vorgestellte Strukturmodell stellt nur eine grobe Näherung an die reale Struktur dar. Dies kommt neben den schon diskutierten ungewöhnlichen Werten für einige geometrische Parameter auch durch die großen Verschiebungsparameter der Atome zum Ausdruck.

5.2.8 Thermische Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD

In der thermogravimetrischen Messung des Materials zeigt sich zu Beginn bis etwa 175 °C ein Masseverlust von $\approx 6\%$ (Abbildung 81). Diese Masseänderung erfolgt aufgrund des Austritts von Lösungsmittelmolekülen (1-PrOH, EtOH, H_2O), wie mithilfe einer simultanen thermogravimetrischen Analyse und Massenspektrometrie, die von Frau UTA SAZAMA im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. MICHAEL FRÖBA an der Universität Hamburg durchgeführt wurden, gezeigt werden konnte (Abbildung 83). Die bei Temperaturen >300 °C folgenden Masseverluste von insgesamt $\approx 86\%$ entstehen durch die Zersetzung der Gerüststruktur. Der Rückstand wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie als ZnO identifiziert. Wie schon für die ZIF-71 Nanokristalle beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.4), ist auch bei der Analyse der SOD-Phase der auftretende Masseverlust größer als der für den oxidativen Abbau des $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Gerüsts zu ZnO berechnete von $\approx 76\%$. Dies kann, wie oben beschrieben, vermutlich auf das Entweichen flüchtiger Zinkspezies zurückgeführt werden. Der Austritt der Gastmoleküle und die wahrscheinlich damit einhergehende Relaxation des Gerüsts sind vermutlich für die Änderungen der Reflexintensitäten der SOD-Phase verantwortlich, die in Heizröntgenexperimenten ab 175 °C erkennbar sind (Abbildung 82). Diese Intensitätsänderungen sind reversibel. Wird eine desolvatisierte Probe von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD für einige Zeit in 1-PrOH aufbewahrt, ergibt eine anschließende Röntgenmessung wieder das Ausgangsdiffraktogramm. Bei etwa 250 °C erfolgt eine Phasenumwandlung der desolvatisierten SOD-Phase in die dichte lcs-Phase, welche sich dann zwischen 300 °C und 325 °C zersetzt. SCHRÖDER *et al.* haben im $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System die Phasenumwandlung $\text{coi} \rightarrow \text{zni}$ im festen Zustand beobachtet,^[51] insgesamt sind solche thermisch induzierten Phasenumwandlungen bei ZIFs jedoch bisher selten beschrieben worden.

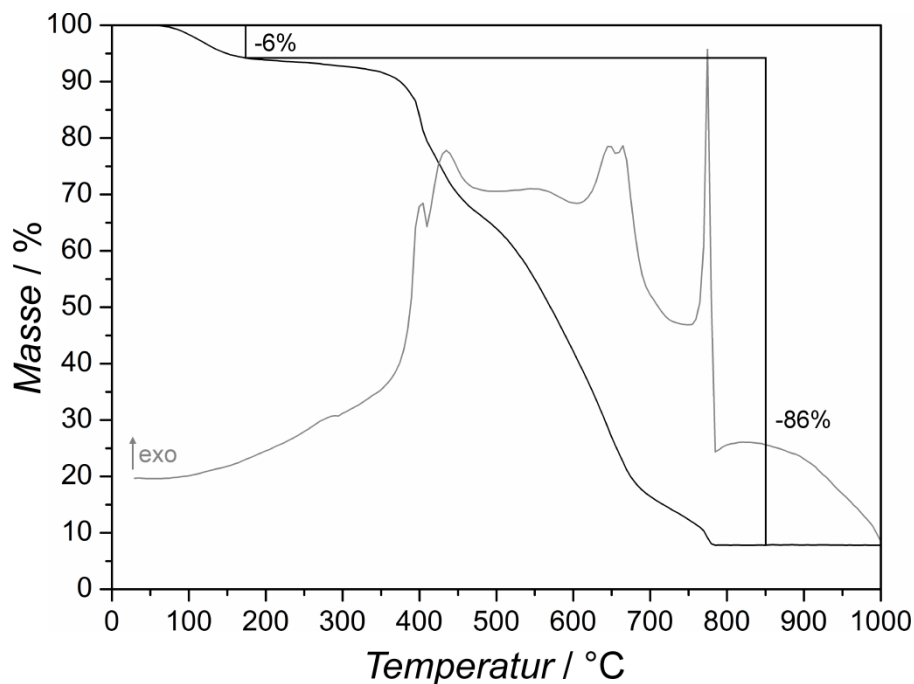


Abbildung 81: TG/DTA-Kurven von $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -SOD aus Messungen an Luft; der Masseverlust ist größer als für die Zersetzung in ZnO erwartet, bei $>700^\circ\text{C}$ tritt eine unbekannt flüchtige Zinkverbindung aus.

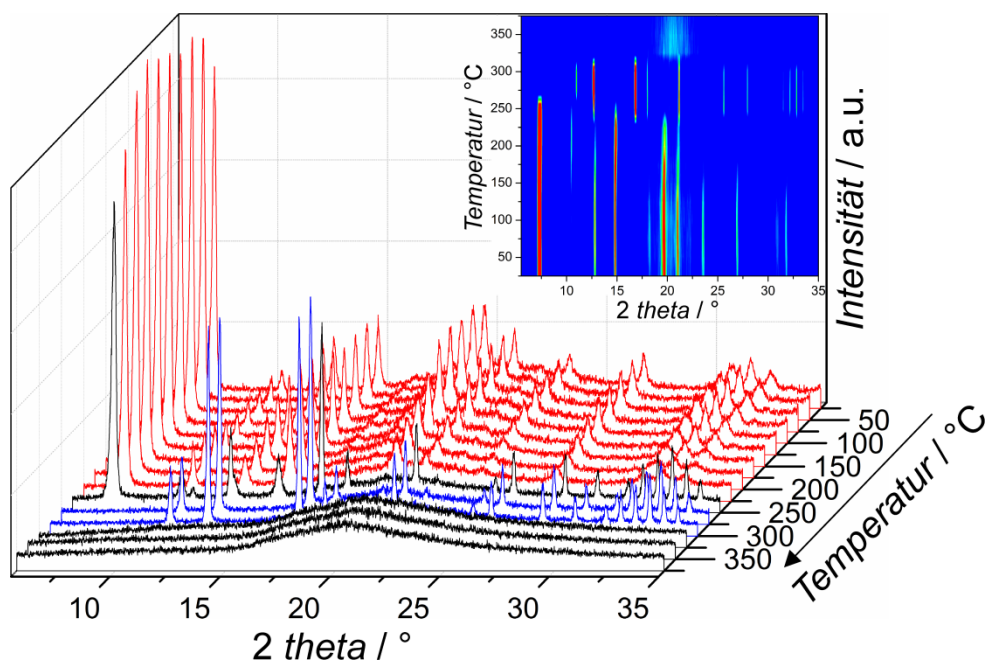


Abbildung 82: Während des Heizens einer Probe der Verbindung $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -SOD (rot) aufgenommene Röntgendiffraktogramme, bei etwa 250°C findet eine Phasenumwandlung zu ZIF-72 (blau) statt und bei $>300^\circ\text{C}$ die Zersetzung des Gerüsts; das Diffraktogramm bei 250°C zeigt Reflexe beider Phasen. Der Einsatz zeigt die Diffraktogramme als Konturdiagramm.

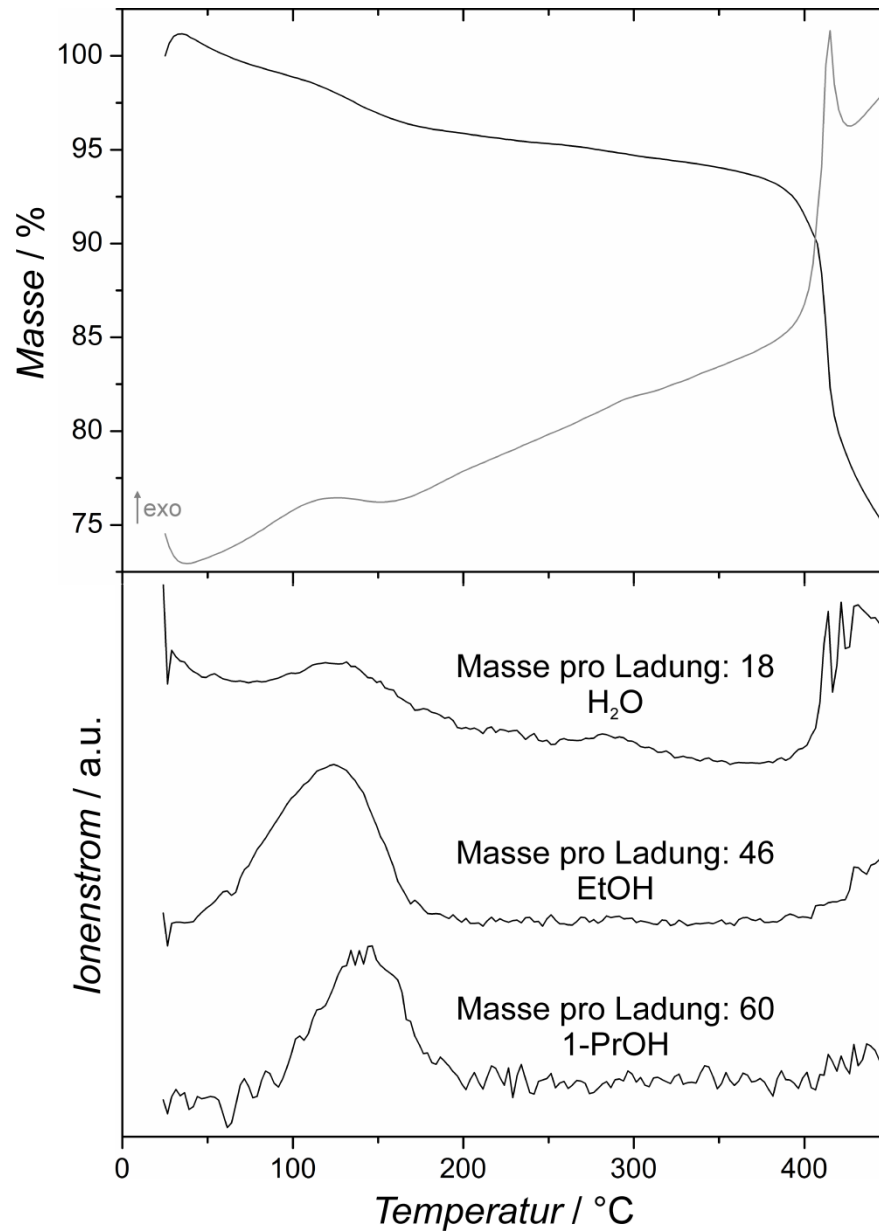


Abbildung 83: TG/DTA-Kurven von $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -SOD aus Messungen im Ar/O_2 -Strom (oben) sowie simultan aufgenommenes Massenspektrum (unten). Der Masseverlust bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ ist auf den Austritt von Lösungsmitteln bzw. nicht-umgesetzten Hdcm -Resten aus dem Gerüst zurückzuführen.

5.3 Zeolitische Gerüstverbindungen mit weiteren 4,5-disubstituierten Imidazolatbrücken

Um die Gültigkeit der in Kapitel 5.2 für das $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System beschriebenen Eigenschaften für andere zeolitische Imidazolat-Gerüstverbindungen mit 4,5-disubstituierten Imidazolatbrücken einschätzen zu können, wurden zwei weitere Zink(II)-Imidazolat-Systeme untersucht. Mit 4-Formyl-5-methylimidazolat (*fmim*) sind die beiden Phasen ZIF-93 und SIM-1 (= ZIF-94)^[32] mit RHO- bzw. SOD-Topologie bekannt. Die Synthesen erfolgen laut Literatur durch Erhitzen eines Gemisches von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (ZIF-93) oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SIM-1) und *Hfmim* in DMF.^[18,19] Vor Kurzem wurde für ZIF-93 auch eine RT-Nanopartikelsynthese in MeOH veröffentlicht.^[40] Mit 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hymim*) ist nur die RHO-Phase ZIF-97 bekannt. Die Synthese erfolgt laut Literatur durch Erhitzen von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und *Hhymim* in DMF.^[18] In dieser Arbeit konnten alle drei bekannten Phasen aus alkoholischen Lösungsmitteln (MeOH, 1-PrOH) dargestellt werden. Neue, bislang unbekannte Phasen wurden jedoch nicht erhalten. Der Einfluss unterschiedlicher Modulatoren und Zink(II)salze wurde untersucht. Im System $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ konnte dabei eine phasenselektive Kristallisation in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel beobachtet werden.

5.3.1 Explorative Synthesen von Zink(II)-Imidazolaten mit 4-Formyl-5-methylimidazolat-Brücken

Wie für das $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System in Kapitel 5.2 beschrieben, können durch Variation unterschiedlicher Syntheseparameter potenziell neue Strukturen zugänglich gemacht werden. Um mögliche unbekannte Phasen präparieren zu können und den Einfluss der Variation verschiedener Parameter auf die Kristallisation zu untersuchen, wurden explorative Synthesen durchgeführt. Für das $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System wurden dabei MeOH, 1-PrOH sowie die jeweiligen Gemische mit DMF als Lösungsmittel gewählt. Zwei Zink(II)salze, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurden eingesetzt und die Äquivalentenverhältnisse wie auch die Reaktionszeiten variiert. Als Modulatoren kamen neben dem Lösungsmittel DMF, welches auch eine strukturdirigierende Wirkung haben kann,^[28] *Py*, 1-*mim* und *n*-PA zum Einsatz. Die Synthese beider bekannter Strukturen, ZIF-93 und SIM-1, war bei RT möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsatz von Acetat im Vergleich zum Nitrat als Zink(II)quelle bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ist deutlich höher. Das Acetatanion ist eine mittelstarke Base, kann also im Gegensatz zu Nitrat deprotonierend auf den Linker wirken und so die Reaktion beschleunigen. Das

Verhältnis Zink(II) : *Hfmim* wurde variiert zwischen 1:2 und 1:8 und das Verhältnis Zink(II) : Lösungsmittel (bzw. Lösungsmittelgemisch) zwischen 1:1000 und 1:30000 (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 15). Unabhängig von Zink(II)salz und Eduktverhältnis wurde die phasenselektive Kristallisation von ZIF-93 in MeOH (Tabelle 12) und von SIM-1 in 1-PrOH (Tabelle 15) beobachtet. Die RHO-Phase konnte dabei in Form von Nanopartikeln mit Größen von 25–150 nm hergestellt werden, wobei die Zugabe von *Py* als Modulator die Ausbeute erhöhte, jedoch die Partikelgröße nicht beeinflusste. Mithilfe von 1-*mim* als Modulator konnten Einkristalle der SOD-Phase mit Größen von $\approx 150 \mu\text{m}$ synthetisiert werden, die jedoch keine ausreichenden Röntgenstreuungseigenschaften für eine Kristallstrukturbestimmung zeigten.

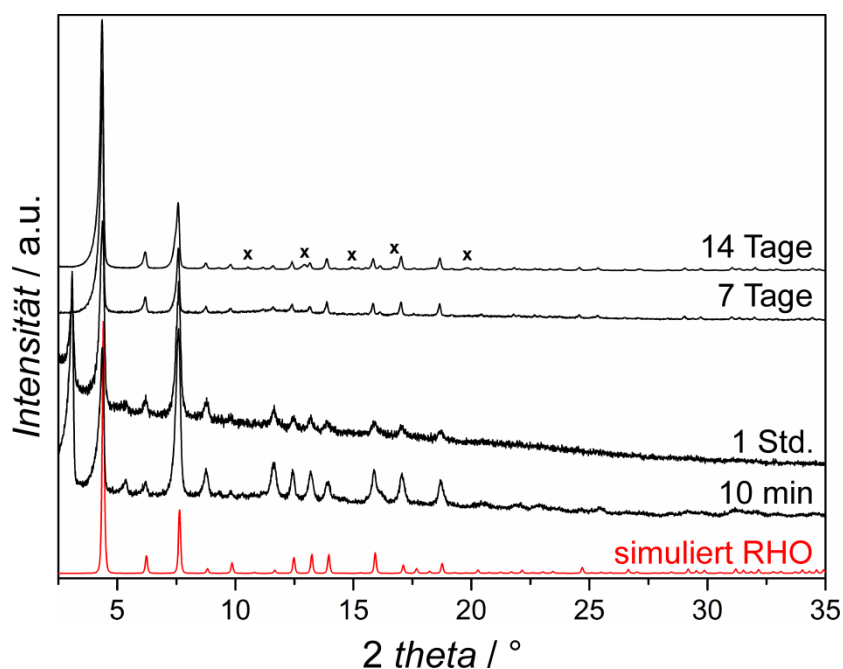
In MeOH tritt bei hoher Verdünnung ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:5000$) nach kurzen Reaktionszeiten die RHO-Phase, wie schon in einigen Synthesen für ZIF-71 beobachtet (Kapitel 5.2.3), mit veränderten Reflexintensitäten und besonders mit stark erhöhter Intensität des 100-Reflexes auf (Abbildung 84). Im Gegensatz zur kubisch innenzentrierten Phase ZIF-93 ($a: 28.3565(15) \text{ \AA}$)^[18] können daher die Diffraktogramme der frühen Produkte kubisch primitiv mit ähnlicher Gitterkonstante, $a: 28.493(15) \text{ \AA}$ (am Beispiel des Produktes nach zehn Minuten bestimmt), indiziert werden. Eine Indizierung der Röntgendaten des Materials nach sieben Tagen, ebenfalls mit kubisch primitiver Elementarzelle, ergibt eine Gitterkonstante von $a: 28.486(3) \text{ \AA}$. Nach 14 Tagen können zusätzlich erste Reflexe der SOD-Phase identifiziert werden. Im weniger stark verdünnten Reaktionsgemisch ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:1000$) konnten bereits nach 30 min Nanopartikel der RHO-Phase phasenrein erhalten werden (vgl. Abbildung 86). Die Indizierung des Röntgen-diffraktogramms mit kubisch primitiver Elementarzelle liefert die Gitterkonstante $a: 28.517(6) \text{ \AA}$. Die in MeOH erhaltenen Produkte treten in Form sphärischer oder oktaedrischer Kristalle mit Größen von etwa 25–500 nm auf, wie REM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 85). Die mittleren Kristallgrößen konnten durch Auswertung der Röntgendaten nach SCHERRER bestätigt werden (Tabelle 13). Das Auftreten größerer Rhombendodekaeder nach längeren Reaktionszeiten, welches in REM-Aufnahmen beobachtet wurde, zeigt, wie für das $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System beschrieben (Kapitel 5.2.2), in Übereinstimmung mit den Röntgendaten die Bildung der SOD-Phase an.

Ausgehend von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konnte mit Eduktverhältnissen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:x$ (mit $x = 10000, 15000$ und 30000) nach sieben, acht bzw. 14 Tagen ebenfalls ZIF-93 in sehr geringen Ausbeuten phasenrein erhalten werden. Die Daten sind hier nicht gezeigt.

Tabelle 12: Übersicht über einige durchgeführte nicht-modulierte Synthesen mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und *Hfmim* in MeOH bei RT.

Eduktverhältnis Zn:Hfmim:MeOH	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikelgröße (REM)
1 : 4 : 1000	30 min	ZIF-93	72	25–150 nm
1 : 4 : 2000	10 min	ZIF-93 (teilkristallin)	94	nb*
1 : 4 : 5000	10 min	ZIF-93 (teilkristallin)	52	nb*
1 : 4 : 5000	1 Std.	ZIF-93 (teilkristallin)	55	80–280 nm
1 : 4 : 5000	7 Tage	ZIF-93	nb*	70–480 nm + ≈1 μm
1 : 4 : 5000	14 Tage	ZIF-93	64	130–350 nm + 1–2 μm
1 : 4 : 30000	7 Tage	ZIF-93	(<5 mg)	225–550 nm
1 : 2 : 30000	13 Tage	ZIF-93	(<5 mg)	60–480 nm

*: nicht bestimmt

**Abbildung 84:** Röntgendiffraktogramme der Produkte nach unterschiedlichen Synthesenzeiten (wie angegeben) mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:5000$ bei RT im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-93 (rot); die mit x markierten Reflexe können SIM-1 zugeordnet werden.

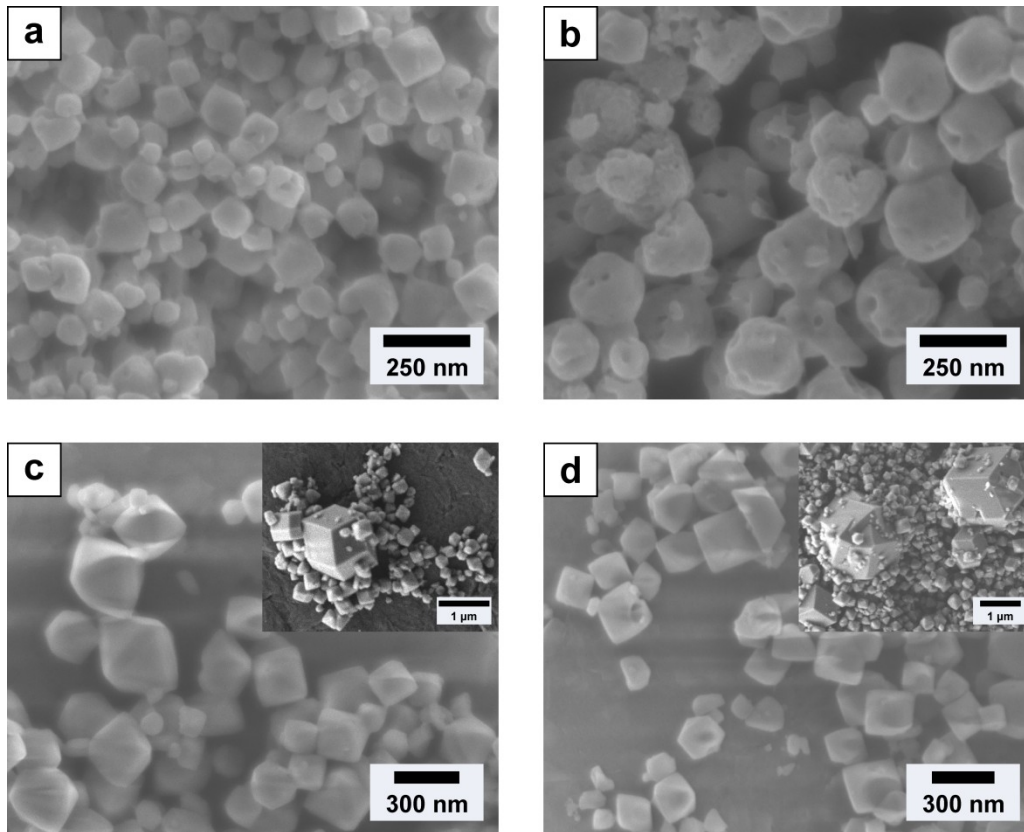


Abbildung 85: REM-Aufnahmen a) des Produktes mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:1000$ nach 30 min und der Produkte mit einem Eduktverhältnis von 1:4:5000 nach b) 1 Std., c) sieben Tagen und d) 14 Tagen. Die großen Rhombendodekaeder in den Einsätzen von c) und d) können der SOD-Phase zugeordnet werden.

Tabelle 13: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der Produkte aus nicht-modulierten Synthesen mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und *Hfmim* in MeOH bei RT nach unterschiedlichen Synthesenzeiten.

Eduktverhältnis <i>Zn:Hfmim:MeOH</i>	Reflexindizes	Reflexposition / °2θ	Halbwertsbreite / °2θ	Kristallitgröße / nm
1 : 4 : 1000 (30 min)	110	4.335	0.138	111
	211	7.560	0.123	141
1 : 4 : 5000 (7 Tage)	110	4.346	0.120	148
	211	7.568	0.112	175
1 : 4 : 5000 (14 Tage)	110	4.338	0.131	122
	211	7.543	0.167	78

Das Erhitzen des Reaktionsgemisches mit der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:1000$ für drei Tage auf 120 °C führt zu RHO-Nanopartikeln mit, im Vergleich zur Synthese bei RT, leicht erhöhten Partikelgrößen von etwa 20–200 nm (Abbildung 86; Tabelle 14). Die bestimmte Ausbeute von $>100\%$ deutet darauf hin, dass Reste des Linkers nicht vollständig ausgewaschen wurden. Mit den im Röntgendiffraktogramm im Vergleich zur simulierten kubisch innenzentrierten RHO-Phase zusätzlich auftretenden Reflexen kann das Diffraktogramm kubisch primitiv mit einer Gitterkonstante von $a: 28.441(3)\text{ Å}$ indiziert werden.

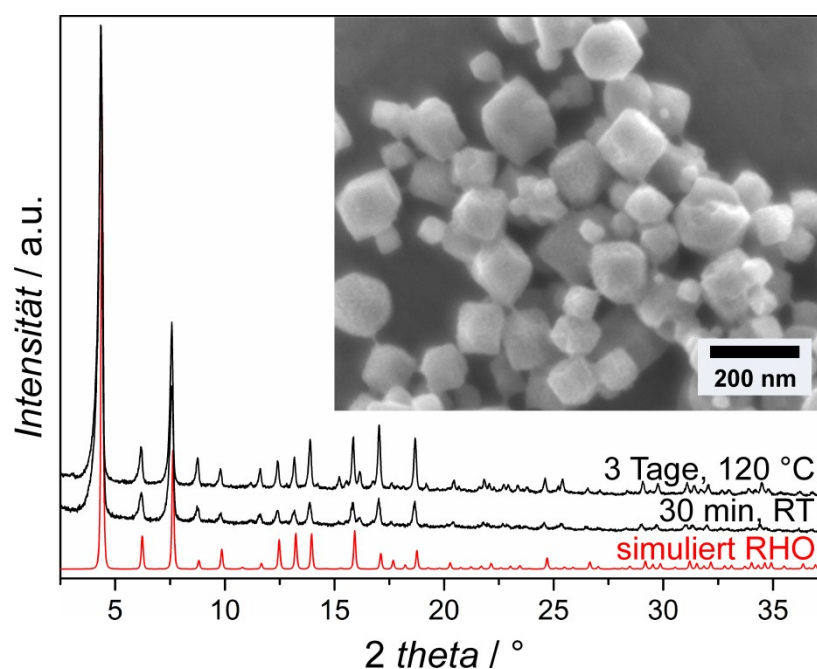


Abbildung 86: Röntgendiffraktogramme der Produkte aus Synthesen mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:1000$ bei RT bzw. 120 °C im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-93 (rot). Die REM-Aufnahme zeigt das bei 120 °C erhaltene Produkt.

Tabelle 14: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER des Produktes der nicht-modulierten Synthese bei 120 °C mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{MeOH} = 1:4:1000$ nach drei Tagen.

Reflexindizes	Reflexposition / $^{\circ}2\theta$	Halbwertsbreite / $^{\circ}2\theta$	Kristallitgröße / nm
110	4.336	0.133	119
211	7.556	0.119	152

Im Fall der Synthese in 1-PrOH wird überwiegend die Bildung der SOD-Phase (SIM-1) beobachtet (Tabelle 15). Für eine Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ trat bei längeren Reaktionszeiten daneben auch die RHO-Phase (ZIF-93) in geringen Anteilen auf. In der Literatur sind für SIM-1 keine Strukturdaten verfügbar, zum Vergleich wurden daher Röntgendiffraktogramme mit den Strukturdaten von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD simuliert (Abbildung 87). Eine Indizierung ergibt die Gitterkonstante a : $16.736(4) \text{ \AA}$, die sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert, a : $16.743(5) \text{ \AA}$,^[19] übereinstimmt. Die Bildung der SOD-Phase scheint schneller zu erfolgen als die der RHO-Phase. Eine lösungsvermittelte Phasenumwandlung wie im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System (vgl. Kapitel 5.2.2) konnte in den durchgeführten Experimenten jedoch nicht beobachtet werden. Es ergeben sich mit 1-PrOH als Lösungsmittel insgesamt höhere Ausbeuten als bei Synthesen in MeOH. Die im Vergleich zu MeOH geringere Dielektrizitätskonstante von 1-PrOH führt dazu, dass Vorkeimspezies in Lösung weniger gut solvatisiert werden und eine Keimbildung bzw. das Kristallwachstum durch Anlagerung von Baueinheiten aus der Lösung bevorzugt auftritt. Erwartungsgemäß nimmt dabei die Ausbeute mit steigender Verdünnung ab und mit steigender Linkerkonzentration zu. Die SIM-1 Partikel zeigen sich in REM-Aufnahmen als sphärische Kristallaggregate mit Größen von etwa $0.3\text{--}1 \mu\text{m}$ (Abbildung 88). Dabei haben die Primärpartikel nach SCHERRER-Analyse der Röntgendaten Größen im Bereich von $60\text{--}125 \text{ nm}$ (Tabelle 16). Die rauhen Oberflächen der sekundären Kristallaggregate werden mit zunehmender Synthesezeit glatter (Abbildung 89), die Auswertung der Röntgendaten nach SCHERRER zeigt jedoch weiterhin das Vorliegen von nanoskaligen Primärpartikeln (Tabelle 17). Außerdem werden neben den großen Sekundärpartikeln einzelne Nanopartikel erkennbar, die vermutlich der RHO-Phase (ZIF-93) zugeordnet werden können.

Die Synthese mit Nitratsalz führte in der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:5000$ nach sieben Tagen ebenfalls zu phasenreinem SIM-1 mit einer Ausbeute von 48%. Die Daten sind hier nicht gezeigt.

Tabelle 15: Übersicht über einige durchgeführte nicht-modulierte Synthesen mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und *Hfmim* in 1-PrOH bei RT.

Eduktverhältnis Zn:Hfmim:PrOH	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikelgröße (REM)
1 : 4 : 1000	10 min	SIM-1	90	0.3–1 μm
1 : 4 : 1000	7 Tage	SIM-1 + ZIF-93	93	0.5–1 μm + 40–80 nm
1 : 4 : 1000	14 Tage	SIM-1 + ZIF-93	93	0.4–1 μm + 40–100 nm
1 : 4 : 1000	4 Wochen	SIM-1 + ZIF-93	99	0.4–1 μm + 30–120 nm
1 : 4 : 2000	10 min	SIM-1	80	0.3–1 μm
1 : 4 : 5000	10 min	SIM-1	39	0.1–1.5 μm
1 : 4 : 15000	7 Tage	SIM-1	53	25 nm – 1 μm
1 : 8 : 1000	10 min	SIM-1	95	0.4–0.7 μm + 30–80 nm

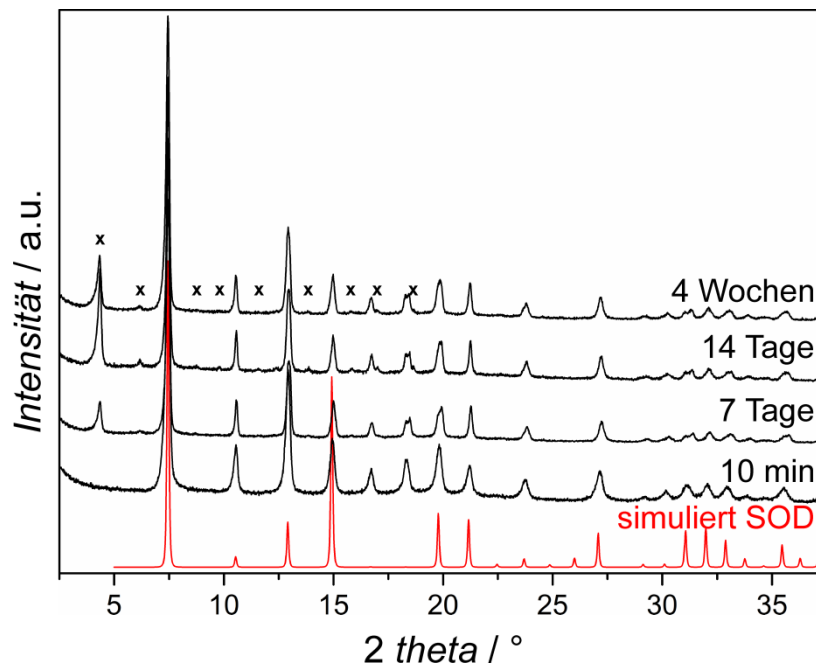


Abbildung 87: Röntgendiffraktogramme der nach unterschiedlichen Synthesenzeiten (wie angegeben) mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ bei RT erhaltenen Produkte im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD (rot); die Reflexe an den mit x markierten Positionen können ZIF-93 zugeordnet werden. [Für SIM-1 sind in der Literatur keine Strukturdaten verfügbar; der Vergleich erfolgt daher mit $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD.]

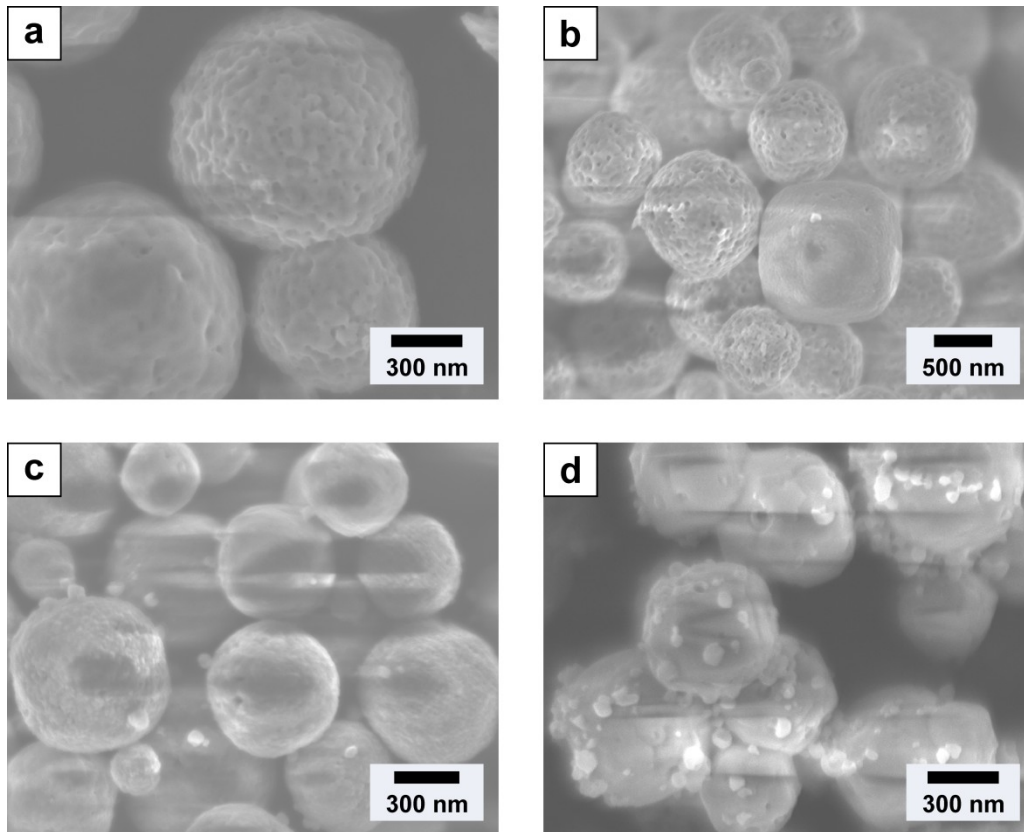


Abbildung 88: REM-Aufnahmen der Produkte mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hf mim} : 1\text{-PrOH} =$ a) 1:4:2000 (10 min), b) 1:4:5000 (10 min), c) 1:4:15000 (sieben Tage) und d) 1:8:1000 (10 min).

Tabelle 16: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der Produkte aus nicht-modulierten Synthesen mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und *Hf mim* in 1-PrOH bei RT nach jeweils 10 min.

Eduktverhältnis Zn:Hf mim:PrOH	Reflexindizes	Reflexposition / $^\circ 2\theta$	Halbwertsbreite / $^\circ 2\theta$	Kristallitgröße / nm
1 : 4 : 1000	110	7.440	0.161	82
	211	12.921	0.196	60
1 : 4 : 2000	110	7.407	0.128	126
	211	12.867	0.142	103
1 : 4 : 5000	110	7.418	0.171	76
	211	12.881	0.198	60
1 : 8 : 1000	110	7.432	0.128	126
	211	12.914	0.146	97

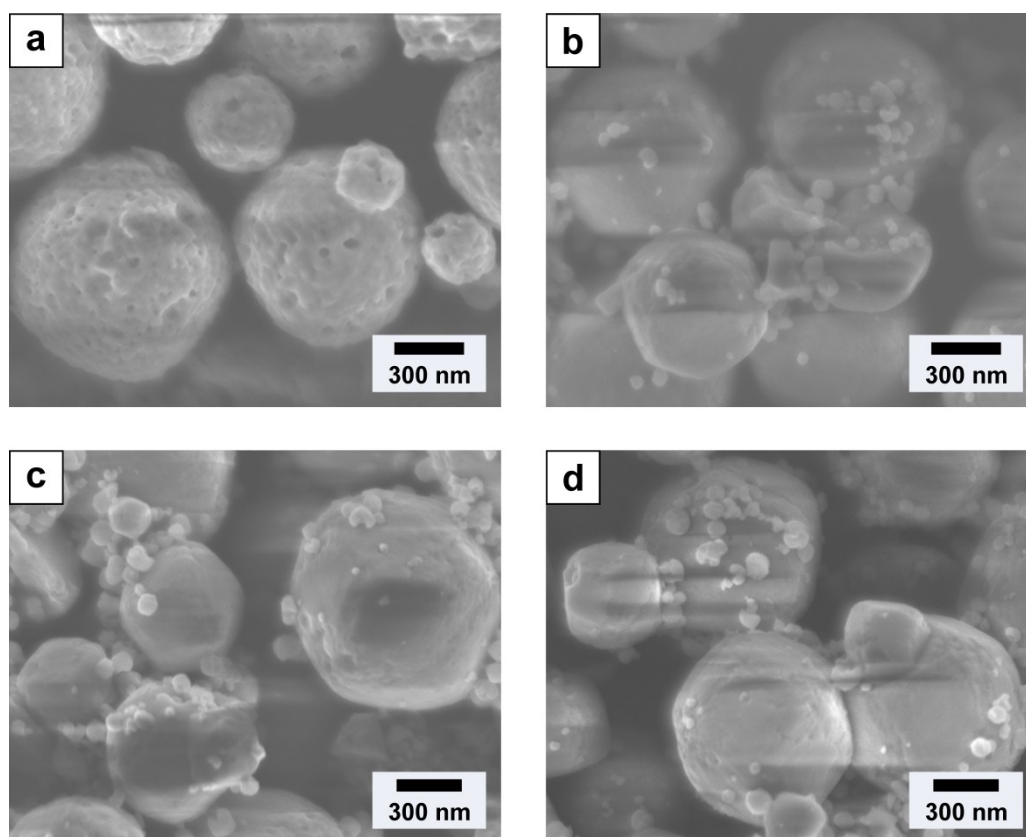


Abbildung 89: Zeitabhängige REM-Aufnahmen der mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ nach a) 10 min, b) sieben Tagen, c) 14 Tagen und d) vier Wochen erhaltenen Produkte.

Tabelle 17: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der Produkte der nicht-modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ bei RT nach unterschiedlichen Synthesenzeiten.

Synthesezeit	Reflexindizes	Reflexposition	Halbwertsbreite	Kristallitgröße
		/ $^{\circ}2\theta$	/ $^{\circ}2\theta$	/ nm
7 Tage	110	7.439	0.120	142
	211	12.923	0.159	84
14 Tage	110	7.451	0.140	106
	211	12.934	0.174	73

Das Erhitzen des Reaktionsgemisches mit der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ für drei Tage auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu rhombendodekaedrischen SOD-Kristallen mit Größen von etwa $0.5\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 90). Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die bei RT beobachteten Kristallaggregate mit der Zeit zu Rhombendodekaedern auswachsen (vgl. Abbildung 89). Eine Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER des bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellten Materials ergibt Kristallitgrößen von etwa $65\text{--}130\text{ nm}$ (Tabelle 18). Die starke Abweichung des berechneten Wertes von

den in REM-Aufnahmen beobachteten Partikelgrößen weist darauf hin, dass es sich bei den Rhombendodekaedern um Mesokristalle handeln könnte. Um diese Hypothese zu verifizieren, wären beispielsweise Elektronen- oder Röntgenbeugungsaufnahmen an einzelnen Kristallen nötig. Aufgrund der im Röntgendiffraktogramm erkennbaren Aufspaltung einiger Reflexe lässt sich keine Indizierung im kubischen Kristallsystem durchführen. Wie schon im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System beobachtet, scheint die SOD-Phase eine leicht vom kubischen abweichende Struktur einzunehmen (vgl. Kapitel 5.2.7).

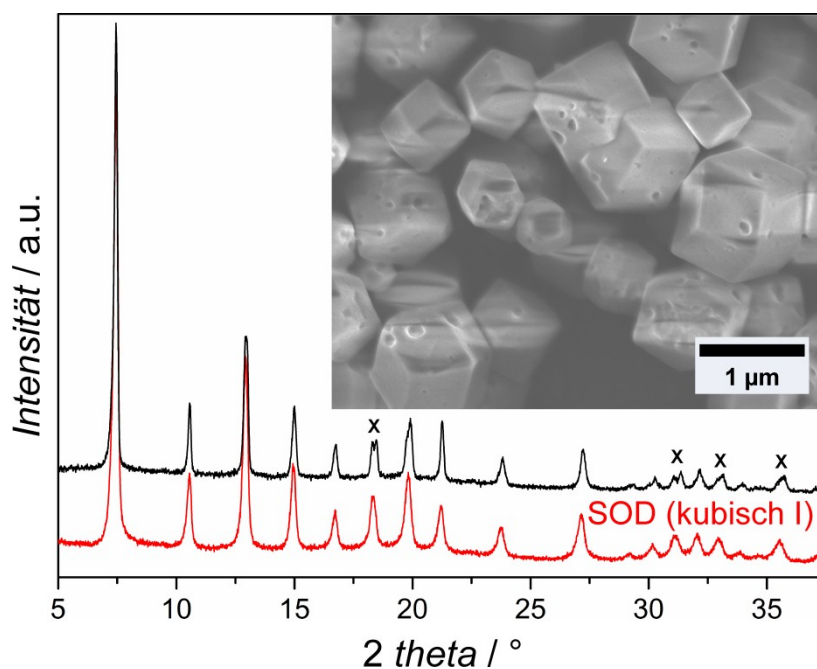


Abbildung 90: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach drei Tagen aus der Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hf}mim : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu dem Diffraktogramm von SIM-1 aus der RT-Synthese nach 10 min (rot) und zugehörige REM-Aufnahme; die mit **x** markierten Reflexe zeigen Aufspaltungen, was auf eine vom kubischen abweichende Symmetrie hindeutet.

Tabelle 18: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER des Produktes der nicht-modulierten Synthese bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hf}mim : 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ nach drei Tagen.

Reflexindizes	Reflexposition / $^\circ 2\theta$	Halbwertsbreite / $^\circ 2\theta$	Kristallitgröße / nm
110	7.525	0.125	131
211	13.067	0.185	66

5.3.2 Einfluss von Modulatoren im System $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$

Der Einfluss unterschiedlicher Modulatoren (*Py*, *1-mim*, *n-PA*) bzw. des strukturdirigierenden Agens DMF (nachfolgend auch als Modulator bezeichnet) auf das $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System wurde untersucht. Keiner der Zusätze zeigte einen Einfluss auf die in den nicht-modulierten Synthesen beobachtete phasen-selektive Wirkung des Lösungsmittels (vgl. Tabelle 19 und Tabelle 21).

Tabelle 19: Übersicht über einige durchgeführte modulierte Synthesen bei RT mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{Modulator} : \text{MeOH} = 1:4:x:y$.

Modulator	Verhältnis <i>x</i> : MeOH	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikel- größe (REM)
DMF	5000 : 2500	8 Tage	ZIF-93	51	70–300 nm
DMF	10000 : 2500	7 Tage	ZIF-93	(<5 mg)	60–300 nm
DMF	5000 : 5000	10 min	amorph	–	nb*
DMF	10000 : 10000	10 Tage	ZIF-93	(<5 mg)	30–380 nm
DMF	20000 : 10000	20 Tage	ZIF-93	(<5 mg)	40–180 nm
<i>Py</i>	4 : 1000	10 min	ZIF-93	90	25–170 nm
<i>1-mim</i>	4 : 1000	keine Reaktion	–	–	–
<i>n-PA</i>	4 : 1000	keine Reaktion	–	–	–

*: nicht bestimmt

In den Synthesen der ZIF-93 Nanopartikel in MeOH hatte die Zugabe von DMF keinen Einfluss auf Partikelgröße oder -form (oktaedrisch bzw. sphärisch), DMF wirkt also hier nicht strukturdirigierend oder modulierend. Durch die Verdünnung des Reaktionsgemisches ergab sich jedoch eine, im Vergleich zu den Reaktionen ohne DMF, teilweise stark reduzierte Ausbeute. Die Modulatoren *1-mim* und *n-PA* unterdrückten, vermutlich aufgrund ihrer koordinationsmodulierenden Eigenschaften, eine Partikelbildung vollständig, was beim stark basischen *n-PA* eine überraschende Beobachtung ist. Durch den Einsatz von *Py* als Deprotonierungsmodulator konnte eine Erhöhung der Ausbeute der Nanopartikel erreicht werden, wie bereits im $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.1). Im Gegensatz zur ZIF-71-Synthese erfolgte dabei keine Zunahme der Partikelgröße, wie REM-Aufnahmen und eine SCHERRER-

Betrachtung der Röntgendaten zeigen (Abbildung 91, Tabelle 20). Wie im Fall der nicht-modulierten Synthese lässt sich das Diffraktogramm kubisch primitiv indizieren (a : 28.493(5) Å).

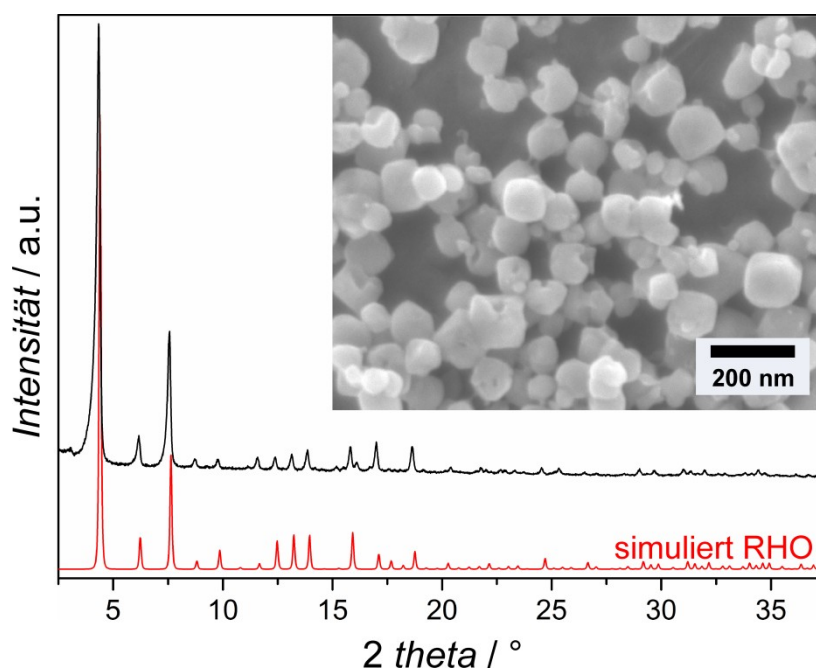


Abbildung 91: Röntgendiffraktogramm des Produkts nach 10 min aus der modulierten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hf}mim : \text{Py} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-93 (rot) und zugehörige REM-Aufnahme.

Tabelle 20: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER des Produktes der modulierten Synthese mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hf}mim : \text{Py} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ bei RT nach 10 min.

Reflexindizes	Reflexposition / $^{\circ}2\theta$	Halbwertsbreite / $^{\circ}2\theta$	Kristallitgröße / nm
110	4.326	0.155	90
211	7.554	0.136	115

In 1-PrOH bewirkte die Zugabe von DMF durch die Verdünnung ebenfalls eine deutliche Verminderung der Ausbeute an SIM-1 (vgl. Tabelle 21). Der Einsatz von *Py* führte zu ähnlichen Ausbeuten wie ohne Modulatoren erreicht wurden. Im Fall des weniger verdünnten Reaktionsgemisches zeigten Röntgenaufnahmen des Produktes bereits nach zehn Minuten die Entstehung der RHO-Phase als Nebenprodukt (Abbildung 92). Die in REM-Aufnahmen erkennbaren Kristallaggregate zeigten sich im Vergleich zu den Produkten aus nicht-modulierten Synthesen weniger verwachsen (Abbildung 93) und die Primärpartikel wiesen, vermutlich aufgrund der durch die deprotonierende Wirkung

des Pyridins erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, deutlich kleinere Größen auf (Tabelle 22). Wie in MeOH wirkte 1-*mim* auch in 1-PrOH als Koordinationsmodulator. Hier bildeten sich innerhalb mehrerer Wochen Einkristalle mit Größen von $\approx 150 \mu\text{m}$, die jedoch keine ausreichenden Röntgenstreueigenschaften für eine Strukturbestimmung aufwiesen. Bei Zugabe von *n*-PA konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden.

Tabelle 21: Übersicht über einige durchgeführte modulierte Synthesen bei RT mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{Modulator} : 1\text{-PrOH} = 1:4:x:y$.

Modulator	Verhältnis $x : 1\text{-PrOH}$	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikel- größe (REM)
DMF	10000 : 2500	7 Tage	SIM-1	nb*	nb*
DMF	5000 : 5000	10 min	SIM-1	(<5 mg)	40 nm – 3.3 μm
<i>Py</i>	4 : 1000	10 min	SIM-1 + ZIF-93	95	0.4–1.1 μm +10–80 nm
<i>Py</i>	4 : 2000	10 min	SIM-1	66	0.3–1.5 μm
1- <i>mim</i>	4 : 1000	mehrere Wochen	SIM-1	nb*	$\approx 150 \mu\text{m}$
<i>n</i> -PA	4 : 1000	10 min	amorph	–	nb*
<i>n</i> -PA	4 : 2000	keine Reaktion	–	–	–

*: nicht bestimmt

Tabelle 22: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der Produkte der modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH} = 1:4:4:y$ bei RT nach 10 min.

Eduktverhältnis <i>Py</i> :PrOH	Reflexindizes	Reflexposition / $^\circ 2\theta$	Halbwertsbreite / $^\circ 2\theta$	Kristallitgröße / nm
4 : 1000	110	7.384	0.262	41
	211	12.885	0.229	49
4 : 2000	110	7.419	0.236	46
	211	12.886	0.277	37

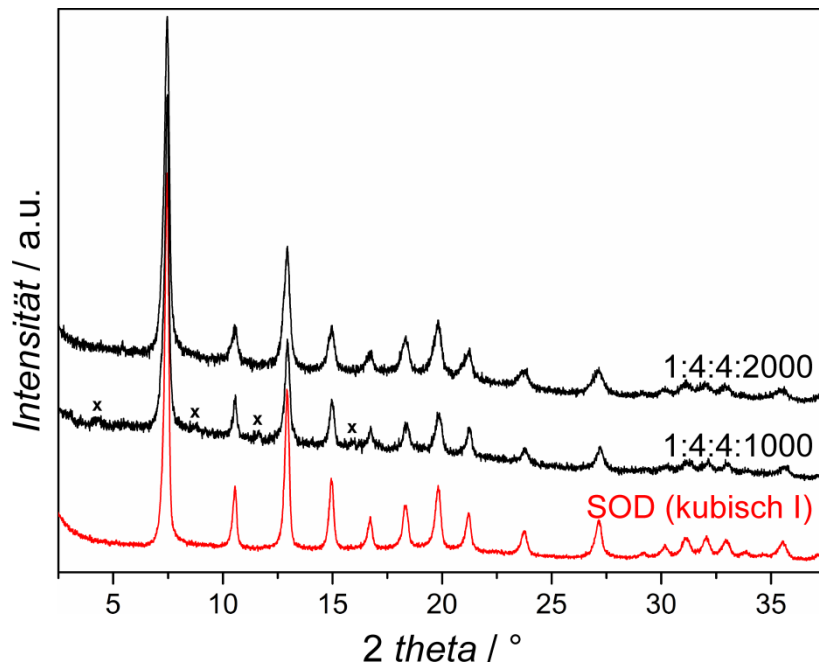


Abbildung 92: Röntgendiffraktogramme der Produkte nach 10 min aus modulierten Synthesen mit unterschiedlicher Verdünnung (Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{Py} : \text{MeOH}$ wie angegeben) im Vergleich zu dem Diffraktogramm von SIM-1 aus der RT-Synthese nach 10 min (rot); die mit x markierten Reflexe können der RHO-Phase zugeordnet werden.

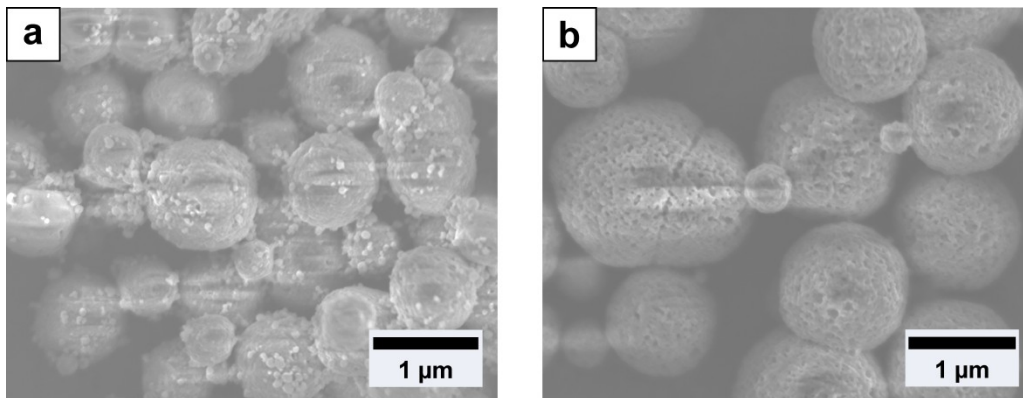


Abbildung 93: REM-Aufnahmen der Produkte aus modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hfmim} : \text{Py} : 1\text{-PrOH}$ von a) 1:4:4:1000 und b) 1:4:4:2000.

5.3.3 Explorative Synthesen von Zink(II)-Imidazolaten mit 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol-Brücken

Für das $[\text{Zn}(\text{hymim})_2]$ -System wurden ebenfalls MeOH, 1-PrOH sowie die DMF-Gemische als Lösungsmittel gewählt. Die Synthesen wurden mit den Zink(II)salzen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt und Äquivalentenverhältnisse sowie Reaktionszeiten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (RT bis 150 °C) variiert. Neben DMF als strukturdirigierendes Agens wurden als Modulatoren *n*-PA, *Py* und 1-*mim* eingesetzt. Das Verhältnis Zink(II) : *Hhymim* betrug 1:3 bzw. 1:4 und das Verhältnis Zink(II) : Lösungsmittel (bzw. Lösungsmittelgemisch) wurde zwischen 1:1000 und 1:30000 eingestellt. Bei Temperaturen unterhalb von 100 °C konnten sowohl mit als auch ohne DMF nur amorphe Produkte oder schlecht-kristalline Produkte der RHO-Phase mit kubisch primitiver Elementarzelle, wie schon für ZIF-71 (Kapitel 5.2.3) und ZIF-93 (Kapitel 5.3.1) beobachtet, erhalten werden. Im Gegensatz zum $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System ergeben sich für ZIF-97 bei Synthesen in MeOH höhere Ausbeuten als in 1-PrOH. In Abhängigkeit von den eingesetzten Modulatoren konnte die RHO-Phase mit unterschiedlichen Kristallgrößen hergestellt werden. Die Zugabe von *n*-PA bei Synthesen in 1-PrOH führte zu sehr kleinen Nanopartikeln mit Größen von ≈ 25 nm. Der Einsatz von *n*-PA in Kombination mit dem Nitrat-Salz in MeOH lieferte ebenfalls sehr kleine Nanopartikel mit Größen von etwa 10–20 nm. Im Gegensatz dazu konnten bei Verwendung von *Py* zusammen mit dem Acetat-Salz in 1-PrOH stark verwachsene Rhombendodekaeder mit größeren Kristallgrößen erhalten werden.

Die mit Zink(II)acetat gebildeten Feststoffe sind phasenrein und nehmen RHO-Gerüststrukturen ein (Abbildung 94). Im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von ZIF-97 mit kubisch innenzentrierter Elementarzelle mit der Gitterkonstante a : 28.4319(15) Å^[18] sind, wie bereits für das $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System beschrieben, für die Produkte der Synthesen in 1-PrOH zusätzliche Reflexe erkennbar. Eine Indizierung kann mit kubisch primitiver Elementarzelle erfolgen und liefert zum Beispiel für das nach acht Tagen in 1-PrOH erhaltene Produkt die Gitterkonstante a : 28.468(12) Å. In REM-Aufnahmen sind die Produkte der nicht-modulierten Synthesen aus MeOH und 1-PrOH als sphärische Partikel unterschiedlicher Größe und verwachsene Rhombendodekaeder erkennbar (Abbildung 95 und Tabelle 23). Dabei handelt es sich, wie im Fall der oben beschriebenen SIM-1-Partikel, um Aggregate von Nanopartikeln, wie ein Vergleich mit den nach SCHERRER aus den Reflexbreiten bestimmten Kristallgrößen zeigt (Tabelle 24). In einigen REM-Aufnahmen sind aufgebrochene sphärische Aggregate erkennbar, die einen Kern-Schale-Aufbau zu besitzen scheinen. Die Bildung dieser Partikel wurde nicht weiter untersucht.

Mit Zink(II)nitrat als Zinkquelle wurden ohne Modulatorzusatz keine kristallinen Produkte erhalten.

Tabelle 23: Übersicht über einige durchgeführte nicht-modulierte Synthesen bei 120 °C mit dem Eduktverhältnis $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : \text{Lösungsmittel} = 1:4:1000$.

Lösungsmittel	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikelgröße (REM)
MeOH	24 Std.	ZIF-97	79	0.5–7 μm + 2.5–3 μm
MeOH	8 Tage	ZIF-97	67	0.1–7 μm + 5.5–8 μm
1-PrOH	24 Std.	ZIF-97	45	1–2.5 μm + $\approx 1 \mu\text{m}$
1-PrOH	8 Tage	ZIF-97	61	$\approx 1 \mu\text{m}$

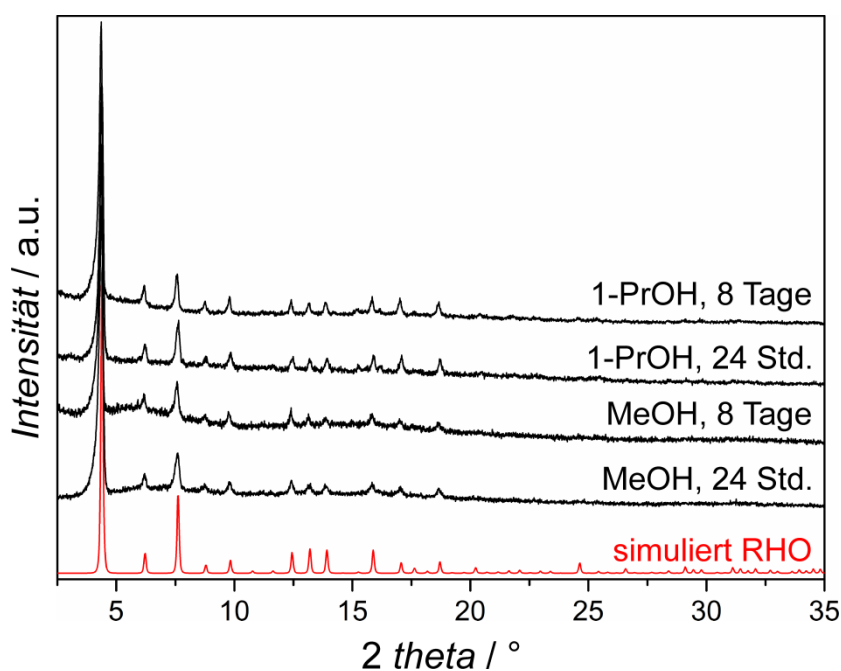


Abbildung 94: Röntgendiffraktogramme der mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : \text{Lösungsmittel} = 1:4:1000$ bei 120 °C erhaltenen Produkte im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-97 (rot).

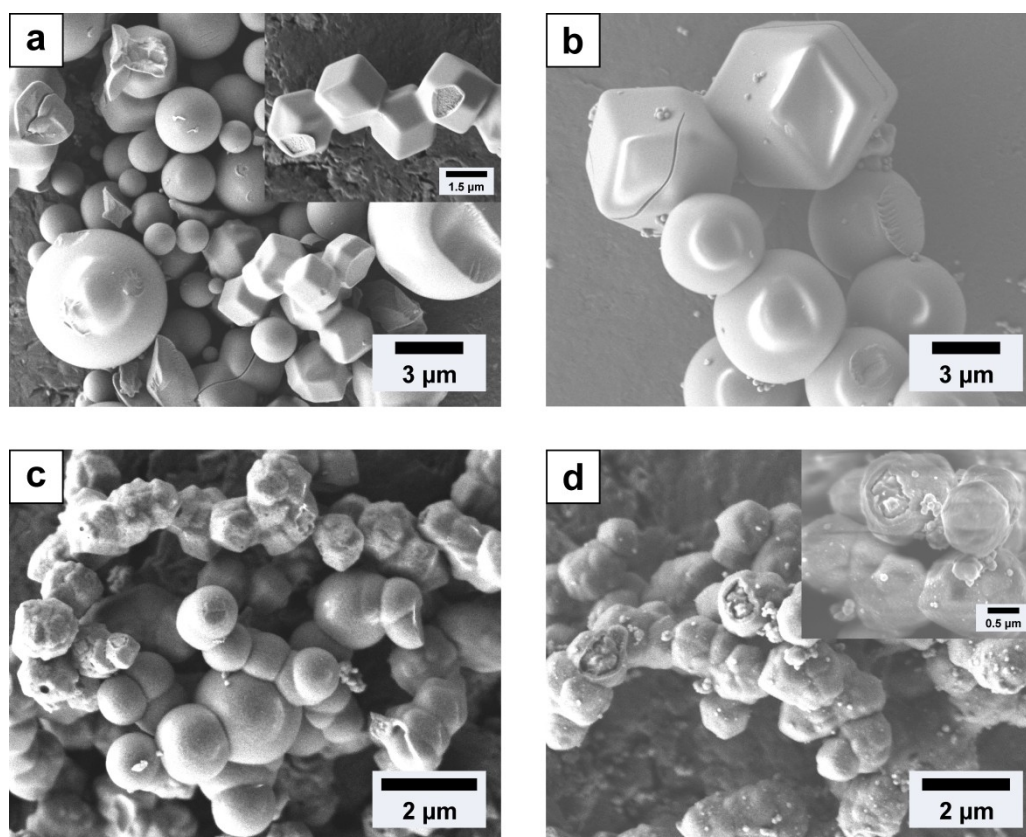


Abbildung 95: REM-Aufnahmen der mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : \text{Lösungsmittel} = 1:4:1000$ a) in MeOH nach 24 Std., b) in MeOH nach acht Tagen, c) in 1-PrOH nach 24 Std. und d) in 1-PrOH nach acht Tagen erhaltenen Produkte.

Tabelle 24: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der Produkte der nicht-modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : \text{Lösungsmittel} = 1:4:1000$ bei 120 °C nach unterschiedlichen Synthesenzeiten.

Lösungsmittel (Reaktionszeit)	Reflexindizes	Reflexposition / °2θ	Halbwertsbreite / °2θ	Kristallitgröße / nm
MeOH (24 Std.)	110	4.334	0.144	103
	211	7.542	0.161	84
MeOH (8 Tage)	110	4.337	0.142	105
	211	7.548	0.151	95
1-PrOH (24 Std.)	110	4.353	0.130	125
	211	7.586	0.121	147
1-PrOH (8 Tage)	110	4.339	0.134	118
	211	7.557	0.123	142

5.3.4 Einfluss von Modulatoren im System [Zn(*hymim*)₂]

Bei Zusatz von Modulatoren reagierte das System abhängig vom eingesetzten Zink(II)salz und den jeweiligen Lösungsmitteln unterschiedlich. Im Gegensatz zur Unterdrückung der Reaktion, wie im [Zn(*fmim*)₂]-System beobachtet, bewirkte die Zugabe von *n*-PA hier, im Vergleich zur nicht-modulierten Synthese, aufgrund der starken Basizität ($pK_S(n\text{-PAH}^+) = 10.6$)^[86] eine Beschleunigung der Reaktion und eine Erhöhung der Ausbeute (vgl. Tabelle 25 und Tabelle 27). Dabei konnten auch mit dem Nitrat-Salz kristalline Produkte in hohen Ausbeuten erhalten werden.

In MeOH wurde mit Acetat-Salz und *n*-PA bzw. *Py* als Modulator sowie Nitrat-Salz und *n*-PA als Modulator gemäß den Röntgenuntersuchungen RHO-Material erhalten (Abbildung 96). Die nach relativ kurzer Reaktionszeit mit *n*-PA-Modulator dargestellten Produkte zeigten eine geringe Kristallinität und die Röntgendiffraktogramme konnten mit kubisch primitiver Elementarzelle und Gitterkonstanten von $a: 28.37(6) \text{ \AA}$ (Acetat, *n*-PA) bzw. $a: 28.33(5) \text{ \AA}$ (Nitrat, *n*-PA) indiziert werden. Ob nach längeren Reaktionszeiten eine Erhöhung der Kristallinität eintritt, wurde nicht untersucht. Durch die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung der Produkte aufgrund der deprotonierenden Wirkung des Modulators ist in den *n*-PA-modulierten Synthesen die Ausbeute höher als in den nicht-modulierten. Die Zugabe des Modulators *Py* führt hier nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute. Ähnlich wie im Fall der nicht-modulierten Synthesen wurden in REM-Aufnahmen der Produkte aus Synthesen mit Acetatsalzen stark verwachsene Aggregate beobachtet (Abbildung 97 a+b). Wie zuvor beschrieben bestehen diese aus Nanokristallen, wie eine Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER zeigt. (Tabelle 26). Im Gegensatz dazu sind in REM-Aufnahmen des mit Nitrat-Salz hergestellten Produktes sehr kleine Nanopartikel erkennbar, deren Größe von 10–20 nm durch eine SCHERRER-Betrachtung der Röntgenaufnahmen bestätigt werden konnte (Abbildung 97 c, Tabelle 26).

Tabelle 25: Übersicht über einige durchgeführte modulierte Synthesen bei 100 °C mit dem Eduktverhältnis Zn(II) : *Hhymim* : *Modulator* : MeOH = 1:4:4:1000.

Zink(II)salz	Modulator	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikelgröße (REM)
Acetat	<i>n</i> -PA	60 min	ZIF-97 (teil-kristallin)	97	40 nm – 1.5 µm
Acetat	<i>Py</i>	14 Tage	ZIF-97	64	0.5–8 µm
Acetat	<i>1-mim</i>	14 Tage	amorph	–	nb*
Nitrat	<i>n</i> -PA	45 min	ZIF-97 (teil-kristallin)	86	10–20 nm
Nitrat	<i>Py</i>	6 Tage	amorph	–	nb*
Nitrat	<i>1-mim</i>	keine Reaktion	–	–	–

*: nicht bestimmt

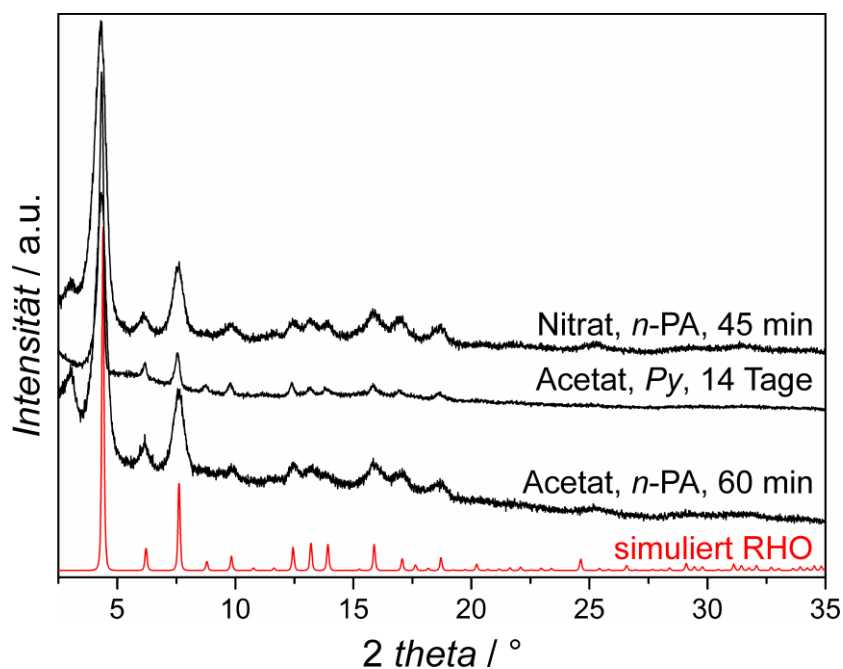


Abbildung 96: Röntgendiffraktogramme der mit einem Eduktverhältnis von Zn(II) : *Hhymim* : *Modulator* : MeOH = 1:4:4:1000 bei 100 °C erhaltenen (teil-)kristallinen Produkte im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-97 (rot); Zinksalz, Modulator und Reaktionszeit sind angegeben.

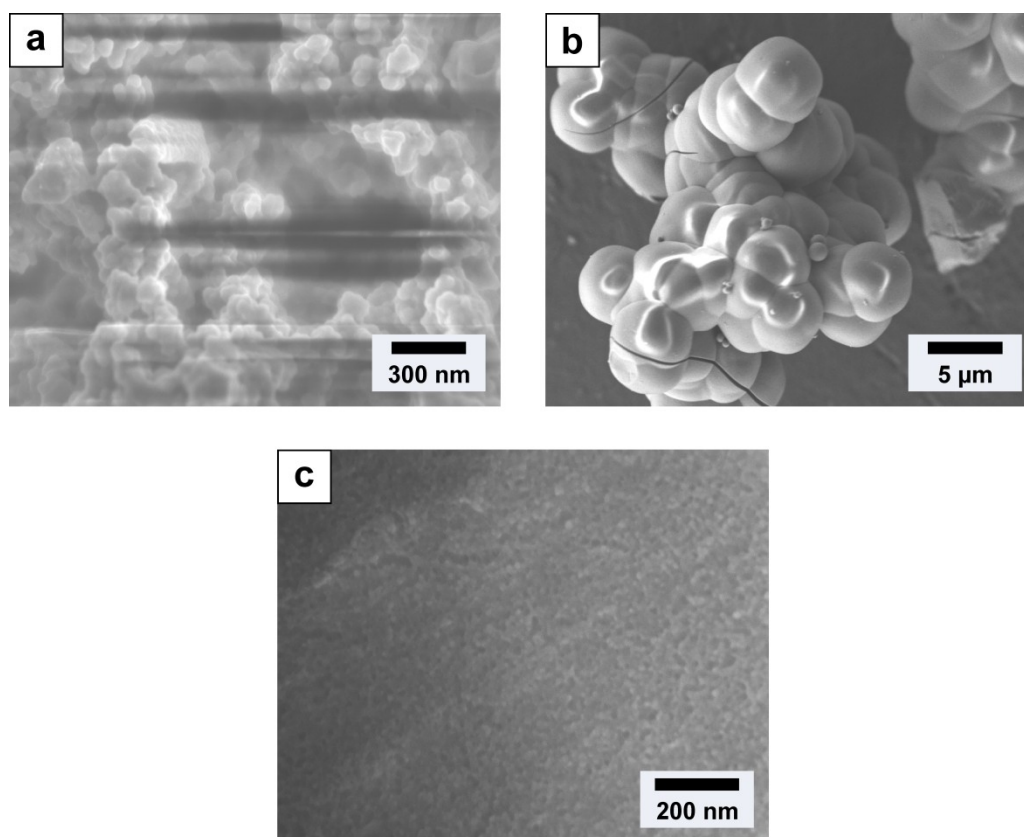


Abbildung 97: REM-Aufnahmen der mit einem Eduktverhältnis von a) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : n\text{-PA} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ nach 60 min, b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : \text{Py} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ nach 14 Tagen und c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hhymim} : n\text{-PA} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ nach 45 min bei 100 °C erhaltenen Produkte.

Tabelle 26: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der kristallinen Produkte der modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis von $\text{Zn}(\text{II}) : \text{Hhymim} : \text{Modulator} : \text{MeOH} = 1:4:4:1000$ bei 100 °C.

Zn(II)salz, Modulator (Reaktionszeit)	Reflexindizes	Reflexposition / ° 2θ	Halbwertsbreite / ° 2θ	Kristallitgröße / nm
Acetat, <i>n</i> -PA (60 min)	110	4.312	0.473	19
	211	7.555	0.584	15
Acetat, <i>Py</i> (14 Tage)	110	4.354	0.180	70
	211	7.564	0.228	49
Nitrat, <i>n</i> -PA (45 min)	110	4.315	0.518	17
	211	7.567	0.530	17

In 1-PrOH wurde bei Einsatz des Acetat-Salzes in Kombination mit allen drei untersuchten Modulatoren RHO-Material erhalten, wie Röntgenuntersuchungen zeigen (Abbildung 98). Mit dem Nitrat-Salz als Zink(II)quelle konnte ausschließlich unter Zuhilfenahme von *n*-PA als Modulator ein kristallines Produkt hergestellt werden. Wie bei den Synthesen in MeOH führte nur der Einsatz von *n*-PA als Modulator zu einer Erhöhung der Ausbeute im Vergleich zur nicht-modulierten Synthese. Die Indizierung der Pulver-Röntgendaten mit kubisch primitiver Elementarzelle liefert die in Tabelle 28 angegebenen Gitterkonstanten. In REM-Aufnahmen sind die mit *n*-PA synthetisierten Produkte als einzelne Nanopartikel bzw. Kristallaggregate von Nanopartikeln zu erkennen (Abbildung 99 a+d). Die mittlere Kristallgröße von ≈ 25 nm wird durch die Auswertung der Pulver-Röntgendaten nach SCHERRER bestätigt (Tabelle 29). Die Zugabe von *Py* als Modulator führt zur Bildung stark verwachsener Rhombendodekaeder, wobei die mittlere Kristallitgröße gemäß einer SCHERRER-Auswertung 120–150 nm beträgt (Abbildung 99 b; Tabelle 29). Die Kombination von Acetat-Salz und 1-*mim*-Modulator führt zu mehreren μm großen neben kleineren Partikelaggregaten (Abbildung 99 c). Die aufgebrochenen Aggregate scheinen einen Kern-Schale-Aufbau zu besitzen. Die Größe der Primärpartikel beträgt dabei, wie anhand der SCHERRER-Auswertung bestimmt, 115–175 nm (Tabelle 29).

Tabelle 27: Übersicht über einige durchgeführte modulierte Synthesen bei 120 °C mit dem Eduktverhältnis Zn(II) : *Hhymim* : *Modulator* : 1-PrOH = 1:4:4:1000.

Zink(II)salz	Modulator	Reaktionszeit	Produkt (XRD)	Ausbeute / %	Partikelgröße (REM)
Acetat	<i>n</i> -PA	45 min	ZIF-97	64	10–60 nm
Acetat	<i>Py</i>	45 min	ZIF-97	33	0.3–1 μm
Acetat	1- <i>mim</i>	14 Tage	ZIF-97	53	60 nm – 1 μm
Nitrat	<i>n</i> -PA	45 min	ZIF-97	87	10–40 nm
Nitrat	<i>Py</i>	6 Tage	amorph	–	nb*
Nitrat	1- <i>mim</i>	6 Tage	amorph	–	nb*

*: nicht bestimmt

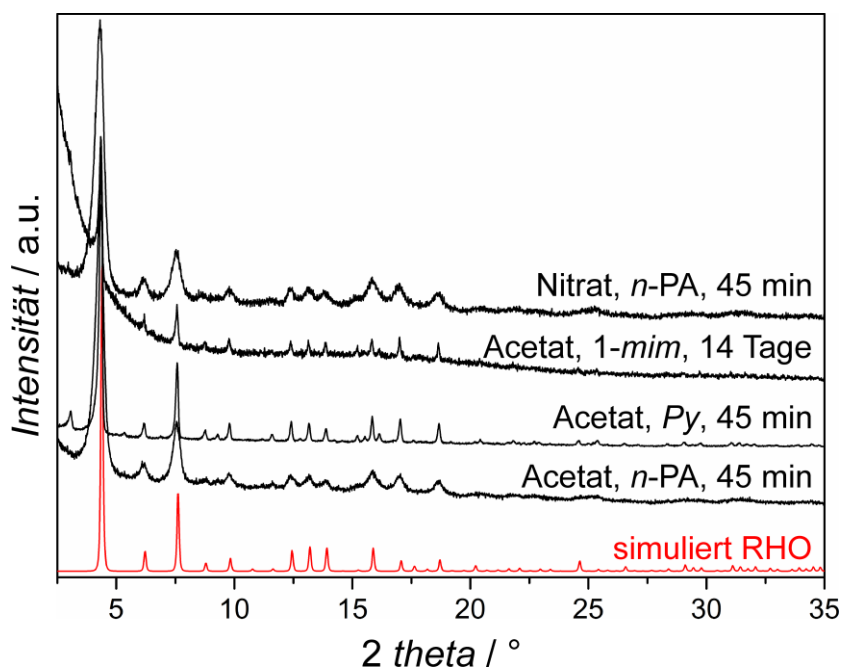


Abbildung 98: Röntgendiffraktogramme der mit einem Eduktverhältnis von Zn(II) : *Hymim* : *Modulator* : 1-PrOH = 1:4:4:1000 bei 120 °C erhaltenen (teil-)kristallinen Produkte im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-97 (rot); Zinksalz, Modulator und Reaktionszeit sind angegeben.

Tabelle 28: Durch Indizierung der Röntgendiffraktogramme der mit einem Eduktverhältnis von Zn(II) : *Hymim* : *Modulator* : 1-PrOH = 1:4:4:1000 bei 120 °C hergestellten Materialien mit kubisch primitiver Elementarzelle erhaltene Gitterkonstanten.

Zn(II)salz, Modulator (Reaktionszeit)	$a / \text{Å}$
Acetat, <i>n</i> -PA (45 min)	28.39(6)
Acetat, <i>Py</i> (45 min)	28.446(6)
Acetat, 1- <i>mim</i> (14 Tage)	28.446(5)
Nitrat, <i>n</i> -PA (45 min)	28.36(6)

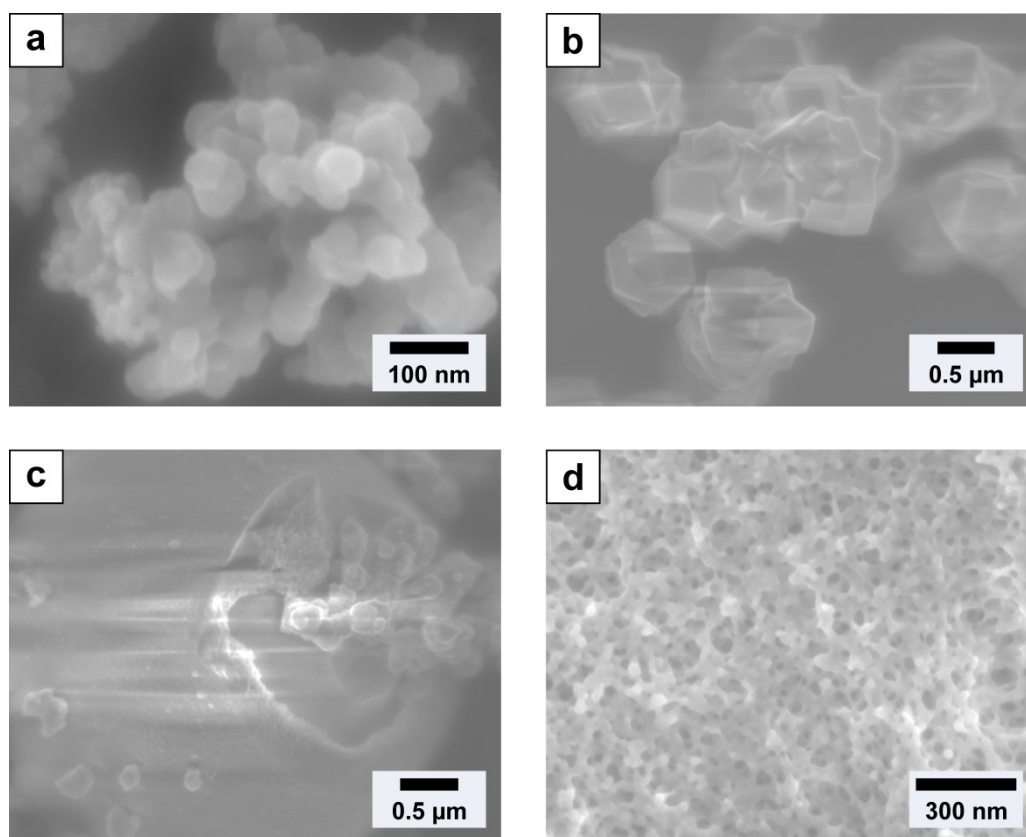


Abbildung 99: REM-Aufnahmen der bei 120 °C mit dem Eduktverhältnis Zn(II) : Hhymim : Modulator : 1-PrOH = 1:4:4:1000 mit a) Acetat und *n*-PA, b) Acetat und *Py*, c) Acetat und *1-mim* und d) Nitrat und *n*-PA erhaltenen Produkte.

Tabelle 29: Ergebnisse der Auswertung der Reflexbreiten nach SCHERRER der kristallinen Produkte der modulierten Synthesen mit einem Eduktverhältnis von Zn(II) : Hhymim : Modulator : 1-PrOH = 1:4:4:1000 bei 120 °C.

Zn(II)salz, Modulator (Reaktionszeit)	Reflexindizes	Reflexexposition / °2θ	Halbwertsbreite / °2θ	Kristallitgröße / nm
Acetat, <i>n</i> -PA (45 min)	110	4.323	0.403	23
	211	7.572	0.398	24
Acetat, <i>Py</i> (45 min)	110	4.356	0.134	118
	211	7.590	0.120	149
Acetat, <i>1-mim</i> (14 Tage)	110	4.336	0.136	114
	211	7.558	0.112	176
Nitrat, <i>n</i> -PA (45 min)	110	4.312	0.389	24
	211	7.549	0.395	24

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der explorativen Synthese neuer dreidimensional vernetzter Imidazolat-Koordinationspolymere mit Indium(III)-Zentren. Drei Phasen mit unterschiedlichen Perowskit-analogen Strukturen konnten synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Dazu wurden solvothermale, ionothermale und lösungsmittelfreie (in der Imidazolschmelze) Synthesemethoden angewandt. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen konnte erfolgreich mit Pulver-Röntgendaten durchgeführt werden. Die drei Phasen stellen infolge unterschiedlicher Verdrehung der InN_6 -Koordinationsoktaeder verzerrte Varianten des idealen kubischen Perowskit-Aristotyps dar. Bei zwei der Phasen, $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ (mit *im*: Imidazolat), handelt es sich um Clathratverbindungen. Ein kubischer Käfig, der potenziell ein Gastmolekül enthalten kann (A'), ist darin jeweils von sechs Käfigen umgeben, die von hineinragenden Imidazoltringen besetzt sind (A''). Dadurch ergibt sich ein Verhältnis $A' : A'' = 1:3$ und unter der Voraussetzung von maximal einem Gastmolekül (G) pro A' -Käfig die ideale Formel $[\text{In}(\text{im})_3 \cdot 0.25G]$. Die Art und Menge der eingeschlossenen Gastmoleküle in der Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wurde mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen nach Säureaufschluss der Verbindung ermittelt. Die Verbindung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ enthält nur eine sehr geringe Menge an Gästen, die nicht identifiziert werden konnten. Die dritte Phase, $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$, zeigt eine dichte Struktur und enthält keine Gastmoleküle.

Ausgehend von der Tieftemperaturphase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ wurde in DSC- sowie temperaturvariablen Pulver-Röntgenmessungen im festen Zustand bei etwa 80 °C eine temperaturinduzierte reversible Phasenumwandlung in die Hochtemperaturphase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ beobachtet. Die Struktur der trigonalen Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ stellt dabei eine leicht verzerrte Variante der kubischen Struktur von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ dar. Die strukturelle Phasenumwandlung erfolgt diskontinuierlich und ist aufgrund von Symmetriebetrachtungen ferroelastisch, aber nicht ferroelektrisch. Durch den Gastgehalt wird die nur solvothermal darstellbare Hochtemperaturphase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ bei RT, unterhalb der Temperatur der strukturellen Phasenumwandlung, stabilisiert, d.h. die Umwandlung in die Tieftemperaturphase wird unterdrückt. In Synthesen in ionischer Flüssigkeit oder in der Imidazolschmelze, d.h. unter Ausschluss potenzieller Gastmoleküle, wird hingegen bei RT die Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ erhalten. Wenn die Synthesebedingungen der Clathratverbindungen $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und -II so angepasst werden können, dass der gezielte Einschluss polarer Gastmoleküle, wie z.B. *N,N*-Dimethylamin, in den Käfigen erreichbar wird, könnten die Verbindungen beispielsweise für die Entwicklung von Dielektrika (große Dielektrizitätskonstante) von Interesse sein.

Erstmals wurde eine Ionothermalsynthese eines Koordinationspolymers ($[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$) *in situ* mithilfe von zeitaufgelösten EDXRD-Experimenten untersucht. Dabei konnte erfolgreich eine kinetische Auswertung der EDXRD-Daten auf Basis des GUALTIERI-Modells durchgeführt werden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für Nukleation und Kristallwachstum sind ungefähr gleich groß und nehmen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Auch die mittels der ARRHENIUS-Beziehung bestimmten Aktivierungsenergien von Nukleation und Kristallwachstum zeigen ähnliche Werte und liegen im Bereich der für die solvothermale Bildung des porösen Zink(II)-2-methylimidazolats ZIF-8 in MeOH/Formiat bzw. *N,N*-Dimethylformamid (DMF) berichteten Werte. Die Solvothermal- und Schmelzsynthesen von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ und -II wurden ebenfalls mittels EDXRD untersucht, eine anschließende GUALTIERI-Auswertung dieser Kristallisationsprozesse lieferte aber keine physikalisch sinnvollen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten.

Teile der oben beschriebenen Ergebnisse wurden in der referierten Fachzeitschrift „*Crystal Growth and Design*“ veröffentlicht.^[104]

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung von zeolithischen Imidazolat-Gerüstverbindungen (ZIFs) mit Zink(II)-Zentren. Im Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat-System $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ sollte eine Methode zur Synthese von Nanopartikeln erarbeitet werden. Außerdem lag der Fokus auf der Untersuchung der Bildungsmechanismen sowie des Einflusses unterschiedlicher Modulatoren auf die Synthesen. Eine aus der Literatur bekannte ZIF-8-Nanopartikelsynthese^[12] wurde durch einen Wechsel des Lösungsmittels von MeOH zu 1-PrOH variiert. So gelang die Entwicklung eines einfachen Syntheseprotokolls zur Darstellung von ZIF-71-Nanopartikeln (RHO-Topologie) mit Größen von 30–60 nm. Die so hergestellten Nanopartikel zeigen eine hohe Porosität sowie eine thermische Stabilität bis etwa 320 °C in Luft. Ihre chemische Beständigkeit in verschiedenen Alkoholen wurde bestätigt. Eine Einstellung der ZIF-71-Partikelgrößen konnte durch Verdünnung des Reaktionsgemisches (60–150 nm) oder Zugabe des Deprotonierungsmodulators Pyridin (*Py*) (100–250 nm) erreicht werden. Dieser Modulator bewirkt eine starke Erhöhung der Ausbeute an Nanopartikeln im Vergleich zu den nicht-modulierten Synthesen. Eine Untersuchung der Phase im Hinblick auf die Herstellung von Membranen und Anwendungen in der Stofftrennung wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da festgestellt wurde, dass die Langzeitstabilität in wässrigen Medien nicht gegeben ist.

Die nicht-modulierte Bildung der RHO-Nanopartikel mit Größen von etwa 150 nm wurde *in situ* in zeitaufgelösten kombinierten SAXS/WAXS-Experimenten unter schneller Mischung der Komponentenlösungen in einer „*stopped-flow*“-Anlage untersucht. Bereits 1 s nach Mischung der Eduktlösungen konnte dabei die Bildung einer ersten Art von amorphen Nanopartikeln beobachtet werden. Diese wuchsen auf eine Größe von etwa 20 nm an und begannen sich nach ≈ 12 s wieder aufzulösen. Ungefähr 21 s nach Beginn der Reaktion konnte das Wachstum einer zweiten Art größerer amorpher Nanopartikel beobachtet werden. Nach etwa 69 s entwickelten sich erste kristalline Domänen und der Kristallisationsprozess war nach zwölf Minuten abgeschlossen. Eine GUALTIERI-Auswertung des beobachteten 110-Reflexes zeigt, dass bei der Kristallbildung das Wachstum, nicht aber die Nukleation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Eine weitergehende detailliertere Analyse der SAXS-Daten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, soll jedoch in Zukunft erfolgen und weitere Einblicke in den ZIF-71-Kristallisationsprozess liefern.

Ein neues Polymorph, $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD, wurde während der in dieser Arbeit erstmals beobachteten lösungsvermittelten strukturellen Phasenumwandlungen $\text{RHO} \rightarrow \text{SOD} \rightarrow \text{lcs}$ entdeckt. Die $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Phasen mit RHO- und lcs-Topologie waren bereits zuvor bekannt. Durch Zugabe des Modulators 1-Methylimidazol (1-*mim*) konnte die neue metastabile Verbindung phasenrein hergestellt werden. 1-*mim* wirkt hier, wie mit *in situ* statischen Lichtstreuuntersuchungen sowie röntgenographischen und rasterelektronenmikroskopischen Messungen gezeigt wurde, ab einer bestimmten Konzentration koordinationsmodulierend und phasenselektiv. Die ebenfalls untersuchte Zugabe von 2,6-Lutidin bzw. Pyrrol hatte keinen besonderen Einfluss auf das $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der neuen SOD-Phase zeigte, dass im festen Zustand zunächst die Gastmoleküle aus dem Gerüst austreten und danach bei höheren Temperaturen eine irreversible Phasenumwandlung in die nicht-poröse lcs-Phase erfolgt. Die Kristallstruktur wurde mithilfe einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Die Strukturverfeinerung bestätigte die SOD-Gerüststruktur, lieferte aber kein befriedigendes Strukturmodell, wie sich anhand der ungewöhnlich starken Verzerrung der ZnN_4 -Tetraeder und der großen Verschiebungsparameter für die Gerüstatome erkennen lässt. Vermutlich handelt es sich bei den Einkristallen um Zwillinge. Das Zwillingsproblem konnte jedoch aufgrund der schlechten Streueigenschaften des Kristalls nicht weiter gelöst werden. Für eine ausführlichere Betrachtung der lösungsvermittelten Phasenumwandlungen und möglicherweise eine Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen wären *in situ*-Untersuchungen, z.B. mit Röntgen-Beugungsmethoden, nötig. Solche

Experimente könnten ebenfalls die konzentrationsabhängige phasenselektive Wirkung des Modulators 1-*mim* im Vergleich zur nicht-modulierten Synthese verifizieren.

Teile der beschriebenen Ergebnisse wurden in der referierten Fachzeitschrift „*Dalton Transactions*“ veröffentlicht.^[65]

Da, wie beschrieben, die Anwendung von ZIF-71 zur Membranherstellung nicht mehr sinnvoll erschien, wurden zwei weitere 4,5-disubstituierte Imidazolatsysteme, Zink(II)-4-formyl-5-methylimidazol $[\text{Zn}(\textit{fmim})_2]$ und Zink(II)-4-hydroxymethyl-5-methylimidazol $[\text{Zn}(\textit{hymim})_2]$, hinsichtlich ihrer Partikel- und Phasenbildung sowie des Einflusses von Modulatoren (*Py*, 1-*mim* und *n*-Propylamin) untersucht. Im dimorphen $[\text{Zn}(\textit{fmim})_2]$ -System mit den bekannten Phasen ZIF-93 (RHO) und SIM-1 (= ZIF-94; SOD) konnte ein phasenselektiver Einfluss des alkoholischen Lösungsmittels (MeOH bzw. 1-PrOH) beobachtet werden. Die Zugabe der unterschiedlichen Modulatoren beschleunigte bzw. verlangsamte die Reaktion, ein Einfluss auf die Phasenbildung oder eine eventuelle Phasenumwandlung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Zur Bildung eines kristallinen Produktes aus alkoholischen Lösungen im System $[\text{Zn}(\textit{hymim})_2]$ waren solvothermale Bedingungen nötig. Auch mit diesem Linker wurden in den im begrenzten Umfang durchgeführten Synthesen (mit und ohne Modulatoren) keine Phasenumwandlungen oder neuen Polymorphe beobachtet. Dies schließt ihre Existenz sowohl im $[\text{Zn}(\textit{hymim})_2]$ - als auch im $[\text{Zn}(\textit{fmim})_2]$ -System jedoch nicht aus. Weitere explorative Synthesen mit systematischer Variation der Synthesebedingungen und zusätzliche Untersuchungen der Kristallisationsprozesse wären nötig, um eine allgemeinere Aussage über Polymorphie und Phasenumwandlungen von ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolaten sowie die unterschiedlichen Einflüsse auf die Phasenbildung und Phasenstabilitäten zu erlauben.

Bisher erfolgt die Synthese neuer Verbindungen fast ausschließlich empirisch und die ablaufenden Bildungsmechanismen sowie die sich ergebenden Eigenschaften sind nicht vorhersagbar. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, kann in gewissem Maße durch den Einsatz von Modulatoren steuernd in die Kristallisationsprozesse von Koordinationspolymeren, nicht nur im Hinblick auf die Partikelgrößen und -formen, sondern auch in die Phasenbildung eingegriffen werden. Die Wahl der Lösungsmittel, die als strukturdirigierende Agenzien wirken bzw. als Gastmoleküle in die Struktur eingelagert werden können, kann ebenfalls für eine Phasenselektion entscheidend sein. Diese Ansätze stellen einen großen Fortschritt in Richtung gezielter Synthesen

dar und können möglicherweise auf weitere Systeme sinnvoll übertragen werden. Für die genauere anwendungsorientierte Planung der Herstellung neuer Materialien sind jedoch noch viele weitere detaillierte Untersuchungen der Kristallisationsmechanismen erforderlich.

7 Anhang

Inhalt

7.1	Kristallstrukturen nicht-dreidimensionaler Indium(III)-Koordinationsverbindungen.....	154
7.1.1	Eindimensionale Koordinationsverbindung: $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$	154
7.1.2	Molekulare Komplexverbindung: $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$	157
7.2	Indium(III)verbindungen mit nicht (genau) bestimmten Kristallstrukturen	161
7.2.1	Eindimensionale Indiumimidazolat-Koordinationsverbindung mit vermutlichen Acetatliganden	161
7.2.2	Unbekannte Indiumimidazolat-Verbindung mit hexagonaler Elementarzelle.....	163
7.2.3	Weitere unbekannte Indiumimidazolat-Verbindungen.....	164
7.3	Atomkoordinaten der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Gerüstverbindungen nach der RIETVELD-Verfeinerung	167
7.4	Bindungslängen und -winkel der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Gerüstverbindungen	168
7.5	DSC-Untersuchungen der strukturellen Phasenumwandlung $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II} \leftrightarrow [\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$	170
7.6	EDXRD-Auswertung	171
7.6.1	Reproduktion der Solvothermalsynthese.....	171
7.6.2	GUALTIERI-Fits für die Daten der Solvothermalsynthesen.....	172
7.6.3	Reproduktion der Synthese in der <i>Him</i> -Schmelze	172
7.6.4	GUALTIERI-Fits für die Daten der Synthesen in der <i>Him</i> -Schmelze	173
7.7	<i>In situ</i> SLS-Untersuchungen der ZIF-71-Partikelbildung bei unterschiedlichen Konzentrationen	174
7.8	Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel von $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -SOD aus Einkristall-Röntgendaten.....	175
7.9	Lebenslauf	176
7.10	Liste von Publikationen	177

7.1 Kristallstrukturen nicht-dreidimensionaler Indium(III)-Koordinationsverbindungen

7.1.1 Eindimensionale Koordinationsverbindung: $[\text{In}(\mu\text{-}im)(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$

Die für die Strukturaufklärung verwendeten Einkristalle von $[\text{In}(\mu\text{-}im)(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$ konnten aus einem Phasengemisch mit der Verbindung $[\text{In}(im)_3]\text{-II}$ aus einer Ionothermalsynthese bei 150 °C mit einer Eduktzusammensetzung von $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Him} : \text{IL} = 1:24:12$ nach drei Tagen isoliert werden. Die phasenreine Darstellung gelang mit einer Zusammensetzung von $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Him} : \text{IL} = 1:4.3:6$ bei 160 °C mit einer Reaktionszeit von sieben Tagen. Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ergab eine eindimensional unendliche Kettenstruktur. Indium(III) ist dabei oktaedrisch von zwei verbrückenden *im*-Linkern, zwei terminalen *Him*-Liganden und zwei terminalen Chloridionen koordiniert. Die Zickzack-Ketten verlaufen parallel zueinander in Richtung der *c*-Achse der monoklinen Elementarzelle (Abbildung 101). Die Zickzack-Ketten sind eine Folge der nicht-linearen *im*-Brücken. Jede Kette hat vier Ketten als nächste Nachbarn. Die Oktaeder innerhalb einer Kette sind alternierend verdreht, wodurch sich N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen abwechselnd zu einer schräg links darüber (darunter) und schräg rechts darüber (darunter) liegenden Kette ausbilden können (Abbildung 100). Abbildung 102 zeigt den Vergleich zwischen dem aus den Strukturdaten berechneten und dem experimentell erhaltenen Pulver-Röntgendiffraktogramm sowie die verfeinerten Gitterparameter. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 30 und die Bindungslängen bzw. -winkel in Tabelle 31 bzw. Tabelle 32 dargestellt.

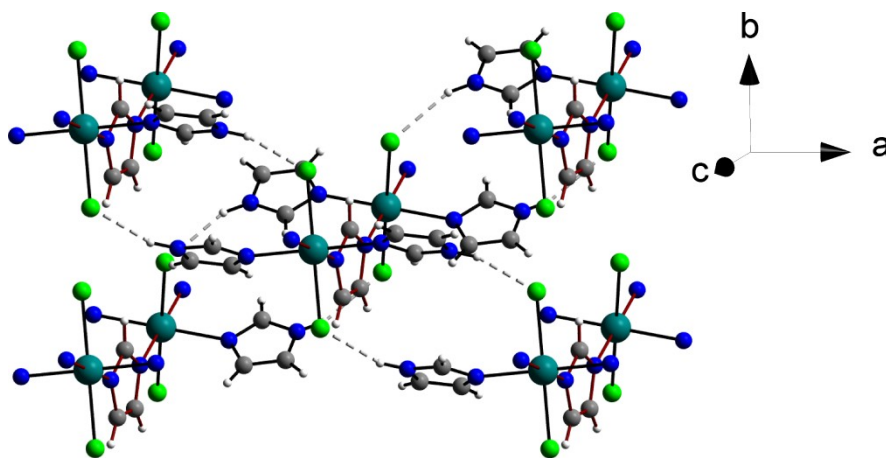


Abbildung 100: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der eindimensionalen Koordinationsverbindung $[\text{In}(\mu\text{-}im)(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$. Die rot markierten Bindungen zeigen die Richtung an, in die die Ketten verlaufen (*c*-Achse der monoklinen Elementarzelle), die grauen unterbrochenen Linien zeigen die N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen der Ketten untereinander; Farbcodierung: dunkelgrün: In, blau: N, grau: C, hellgrün: Cl, weiß: H.

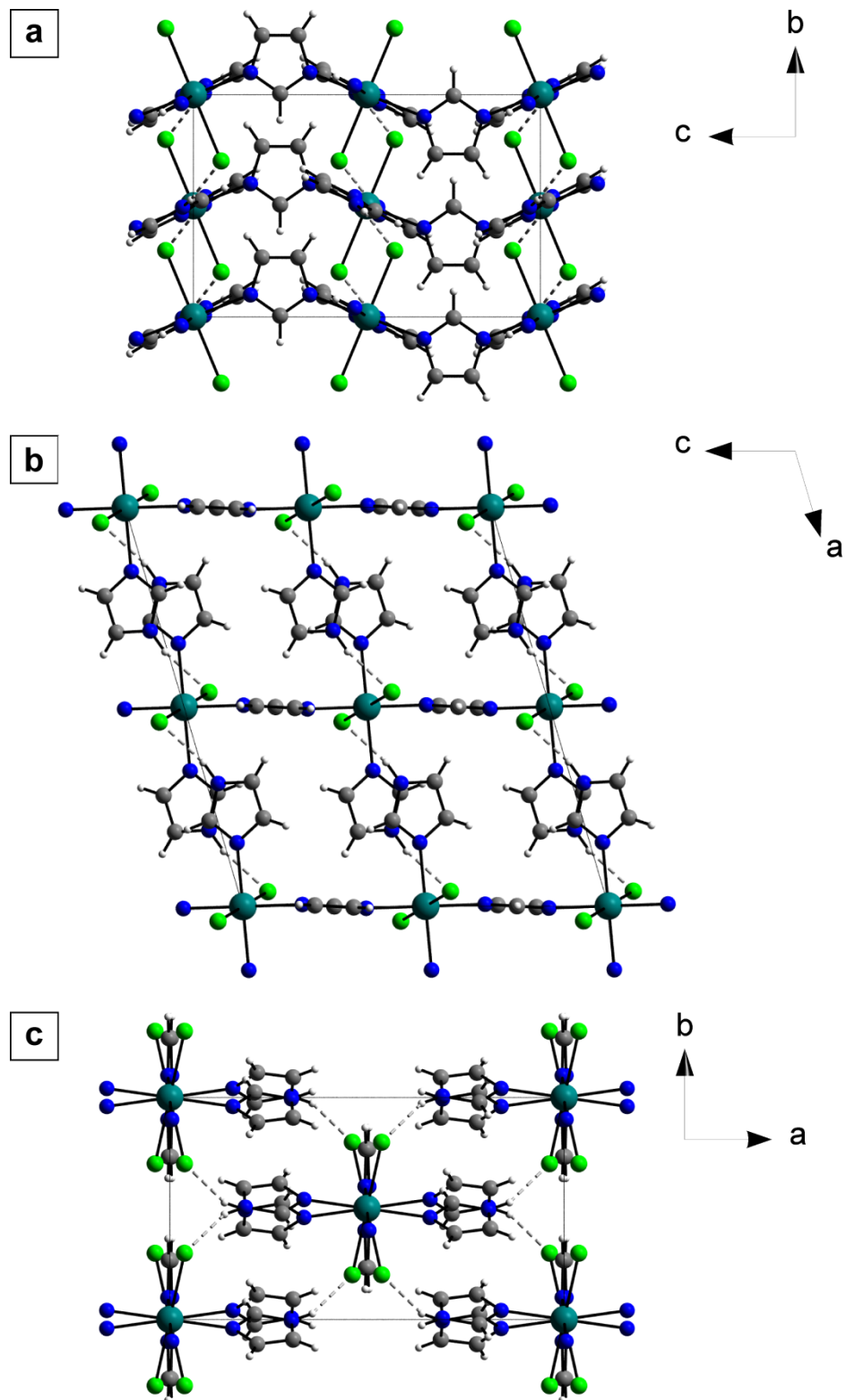


Abbildung 101: Ausschnitte aus der Kristallstruktur der eindimensionalen Koordinationsverbindung $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$ mit Blick in Richtung a) der *a*-Achse, b) der *b*-Achse und c) der *c*-Achse der monoklinen Elementarzelle. Die grauen unterbrochenen Linien zeigen die N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen; Farbcodierung: dunkelgrün: In, blau: N, grau: C, hellgrün: Cl, weiß: H.

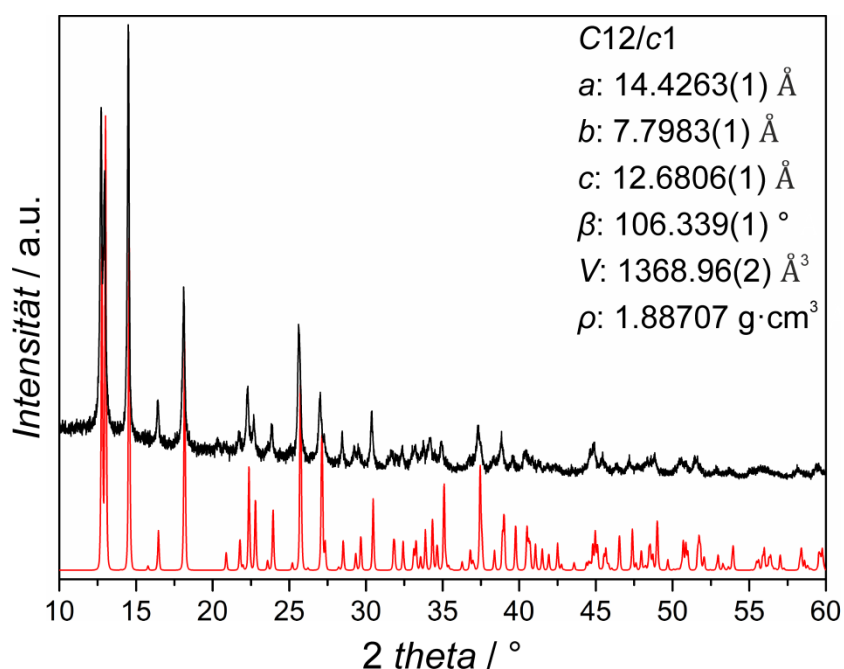


Abbildung 102: Pulver-Röntgendiffraktogramm der Verbindung $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$ im Vergleich zu dem aus Einkristall-Strukturdaten berechneten Diffraktogramm (rot). Die verfeinerten Gitterparameter der monoklinen Elementarzelle aus der Einkristall-Strukturanalyse sowie Raumgruppe und Dichte sind angegeben. Die Güte der Einkristall-Strukturanalyse sind wie folgt: $R1(I > 2\sigma_1) = 0.059$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.149$, $\text{GoF} = 0.946$.

Tabelle 30: Atomkoordinaten von $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$.

Atom	WYCKOFF-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
In	4a	0	0	0	0.0078(3)
Cl	8f	-0.03717(9)	-0.2984(1)	-0.07996(9)	0.0141(4)
N11	8f	-0.1598(4)	0.0405(7)	-0.0352(5)	0.0160(11)
C21	8f	-0.2150(7)	-0.0231(9)	0.0222(8)	0.025(2)
H21	8f	-0.19292	-0.07941	0.08919	0.06(3)
N31	8f	-0.3086(7)	0.0063(7)	-0.0315(8)	0.022(2)
H31	8f	-0.36129	-0.02645	-0.00762	0.04(2)
C41	8f	-0.3128(5)	0.0908(9)	-0.1252(6)	0.033(2)
H41	8f	-0.36808	0.12750	-0.17785	0.04(2)
C51	8f	-0.2213(5)	0.1114(9)	-0.1272(5)	0.028(1)
H51	8f	-0.20230	0.16601	-0.18290	0.05(2)
N12	8f	-0.00489(3)	0.0990(5)	-0.1643(3)	0.0109(9)
C22	4e	0	0.0053(8)	$-\frac{1}{4}$	0.017(3)
H22	4e	0	-0.11396	$-\frac{1}{4}$	0.0200
C52	8f	-0.0026(4)	0.2671(6)	-0.1977(4)	0.0144(11)
H52	8f	-0.00432	0.36370	-0.15529	0.02(2)

Tabelle 31: Bindungslängen in $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$.

Atome	Abstand / Å
In–N11	2.243(5) (2x)
In–N12	2.205(4) (2x)
In–Cl	2.5347(11) (2x)
N–C (im Mittel)	1.348
C–C (im Mittel)	1.343
N–H	0.9300
C–H	0.9300
In···In	6.340
Cl···H (Minimum)	2.482
C···C (Minimum)	2.144
C···H (Minimum)	2.019
H···H (Minimum)	2.429

Tabelle 32: Bindungswinkel in $[\text{In}(\mu\text{-im})(\text{Him})_2\text{Cl}_2]$.

Atome	Winkel / °
N11–In–N12	90.3(2) (2x)
	89.7(2) (2x)
	92.3(1) (2x)
N11–In–Cl	87.7(1) (2x)
	90.20(11) (2x)
N12–In–Cl	89.80(11) (2x)
N11–In–N11	180
N12–In–N12	180
Cl–In–Cl	180
In– <i>im</i> (Zentrum)–In	140.1

7.1.2 Molekulare Komplexverbindung: $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$

Einkristalle der Verbindung $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$ konnten aus einem Gemisch mit der Phase $\text{InO}(\text{OH})$, welches in einer Ionothermalsynthese mit einer Eduktzusammensetzung von $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Him} : \text{IL} = 1:4.3:7.3$ bei 150 °C nach einer Reaktionszeit von drei Tagen erhalten wurde, isoliert werden. Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse zeigt eine molekulare Komplexverbindung (Abbildung 104). Das Indium(III)-Zentrum ist oktaedrisch von sechs *Him*-Liganden koordiniert, wobei die InN_6 -Oktaeder bei Betrachtung entlang der *c*-Achse gegeneinander verdreht sind (Abbildung 103). Der Ladungsausgleich erfolgt über Nitrat-Anionen, die zwischen den $[\text{In}(\text{Him})_6]$ -Einheiten liegen und über $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an die Imidazolringe gebunden sind. Jeweils drei Nitrat-Anionen verknüpfen dabei zwei $[\text{In}(\text{Him})_6]$ -Einheiten miteinander, die in Richtung der *c*-Achse der hexagonalen Elementarzelle hintereinander liegen. Der Vergleich zwischen dem aus den Strukturdaten berechneten und dem experimentell erhaltenen Pulver-Röntgendiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 105). Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 33 und die berechneten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 34 bzw. Tabelle 35 angegeben.

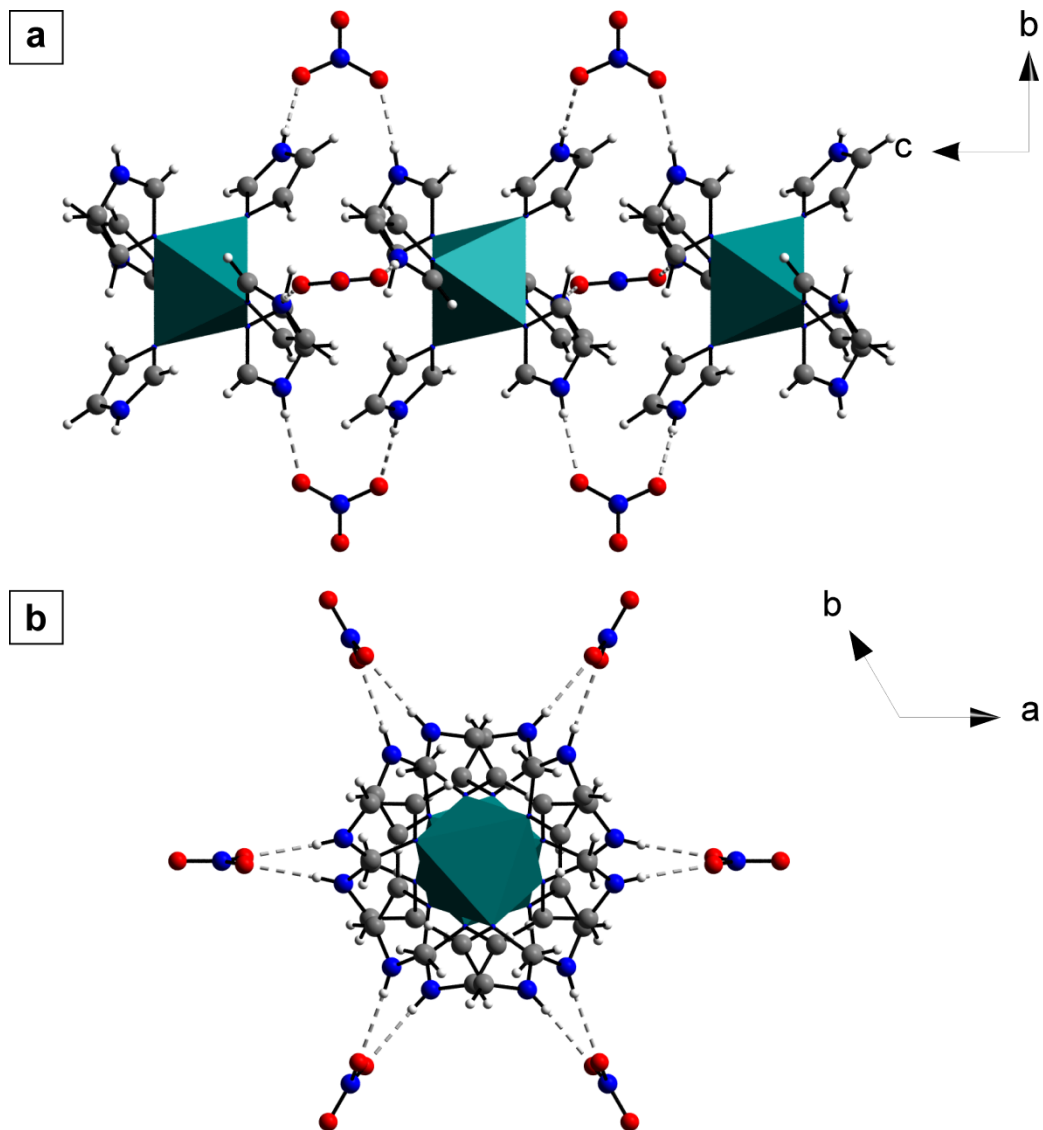


Abbildung 103: Ausschnitte aus der Kristallstruktur der molekularen Komplexverbindung $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$ mit Blick in Richtung a) der a -Achse und b) der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle, die grauen unterbrochenen Linien zeigen die O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen; Farbcodierung: dunkelgrün: InN_6 -Oktaeder, blau: N, grau: C, rot: O, weiß: H.

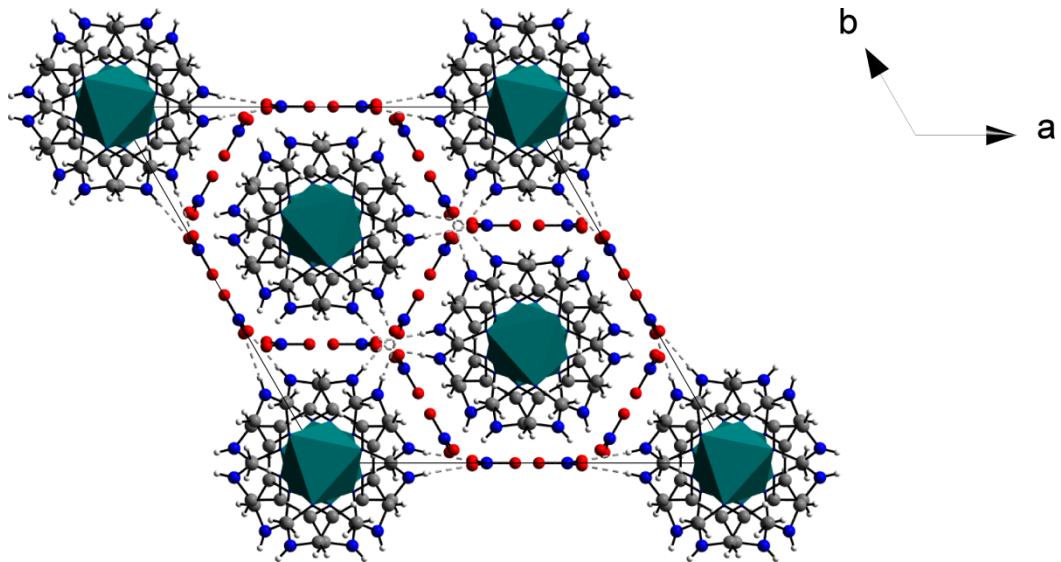


Abbildung 104: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der molekularen Komplexverbindung $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$ mit Blick in Richtung der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle, die grauen unterbrochenen Linien zeigen die $\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen; Farbcodierung: dunkelgrün: InN_6 -Oktaeder, blau: N, grau: C, rot: O, weiß: H.

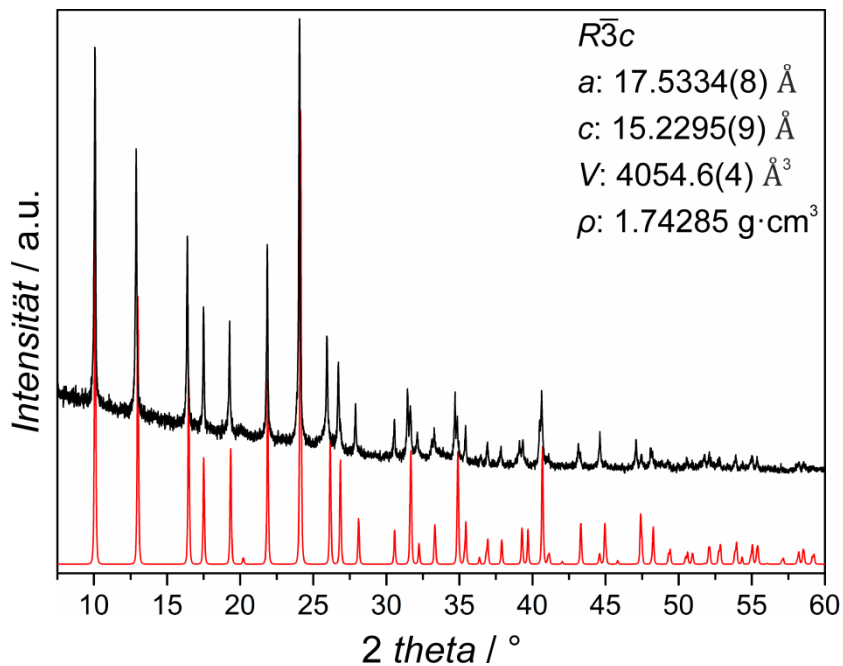


Abbildung 105: Pulver-Röntgendiffraktogramm der Verbindung $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$ im Vergleich zu aus Einkristall-Strukturdaten berechnetem Diffraktogramm (rot). Die verfeinerten Gitterparameter der hexagonalen Elementarzelle aus der Einkristall-Strukturanalyse sowie Raumgruppe und Dichte sind angegeben. Die Güterwerte der Einkristall-Strukturanalyse sind wie folgt: $R1(I > 2\sigma_I) = 0.049$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.134$, $\text{GoF} = 1.077$.

Tabelle 33: Atomkoordinaten von $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$.

Atom	WYCKOFF- Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
In	6b	0	0	0	0.0319(4)
N1	36f	0.1189(3)	0.0377(3)	0.0840(3)	0.0349(9)
C2	36f	0.1701(3)	0.0025(4)	0.0838(4)	0.0398(12)
H2	36f	0.159(4)	-0.045(4)	0.049(3)	0.04(2)
N3	36f	0.2322(3)	0.0406(3)	0.1455(3)	0.0421(11)
H3	36f	0.268(4)	0.028(4)	0.155(4)	0.06(2)
C4	36f	0.2220(4)	0.1037(4)	0.1867(5)	0.047(1)
H4	36f	0.259(6)	0.140(4)	0.240(6)	0.06(2)
C5	36f	0.1513(4)	0.1021(4)	0.1469(4)	0.046(1)
H5	36f	0.124(4)	0.138(5)	0.169(5)	0.08(2)
O6	36f	0.3700(4)	0.0067(4)	0.1800(4)	0.086(2)
N7	18e	0.4019(3)	0	1/4	0.042(1)
O8	18e	0.4715(4)	0	1/4	0.078(2)

Tabelle 34: Bindungslängen in $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$.

Atome	Abstand / \AA
In–N1	2.245 (4) (6x)
N–C (im Mittel)	1.346
C–C	1.368(9)
N–H	0.77(7)
C–H (im Mittel)	0.997
N–O (im Mittel)	1.231
In...In	7.615
O...H (Minimum)	2.060
C...C (Minimum)	2.173
C...H (Minimum)	1.856
H...H (Minimum)	2.300

Tabelle 35: Bindungswinkel in $[\text{In}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_3$.

Atome	Winkel / °
	90.8(2) (6x)
N1–In–N1	89.3(2) (6x)
	180.0(3) (3x)

7.2 Indium(III)verbindungen mit nicht (genau) bestimmten Kristallstrukturen

7.2.1 Eindimensionale Indiumimidazolat-Koordinationsverbindung mit vermutlichen Acetatliganden

Einkristalle dieser Verbindung konnten aus einem Phasengemisch mit $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$, $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$ und der unbekanntem Verbindung A (vgl. Kapitel 7.2.3) aus Ionothermalsynthesen, die bei 150 °C mit Reaktionszeiten von drei Tagen und einer Eduktzusammensetzung von $\text{In}(\text{OAc})_3 : \text{Him} : \text{IL} = 1:4.3:6$ durchgeführt wurden, isoliert werden. Mithilfe einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse konnten über *im* verknüpfte eindimensionale unendliche Ketten identifiziert werden, die parallel zueinander schraubenförmig in Richtung der *c*-Achse der orthorhombischen Elementarzelle verlaufen (Abbildung 106). Dabei ist an jedes Metallzentrum jeweils ein verbrückender *im*- sowie ein terminaler *Him*-Ligand gebunden. Die Atompositionen weiterer Liganden, vermutlich Acetat, konnten nicht genau bestimmt werden. Vermutlich handelte es sich bei dem Kristall um einen Zwilling, dessen Zwillingsgesetz nicht gelöst werden konnte. Das berechnete Röntgendiffraktogramm und die ermittelten Gitterparameter der orthorhombischen Elementarzelle sind in Abbildung 107 gezeigt.

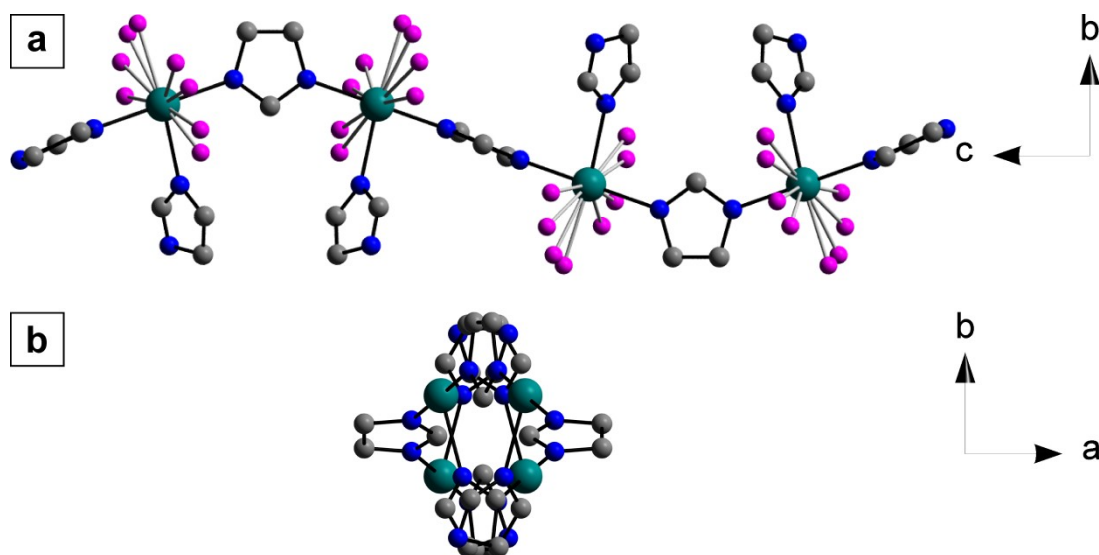


Abbildung 106: Ausschnitte aus der Kristallstruktur der eindimensionalen Indiumimidazolat-Koordinationsverbindung mit vermutlichen Acetat-Liganden (pink), deren Atompositionen jedoch nicht genau bestimmt werden konnten, mit Blick in Richtung a) der *a*-Achse und b) der *c*-Achse der orthorhombischen Elementarzelle; Farbcodierung: dunkelgrün: In, blau: N, grau: C, pink: unbestimmt.

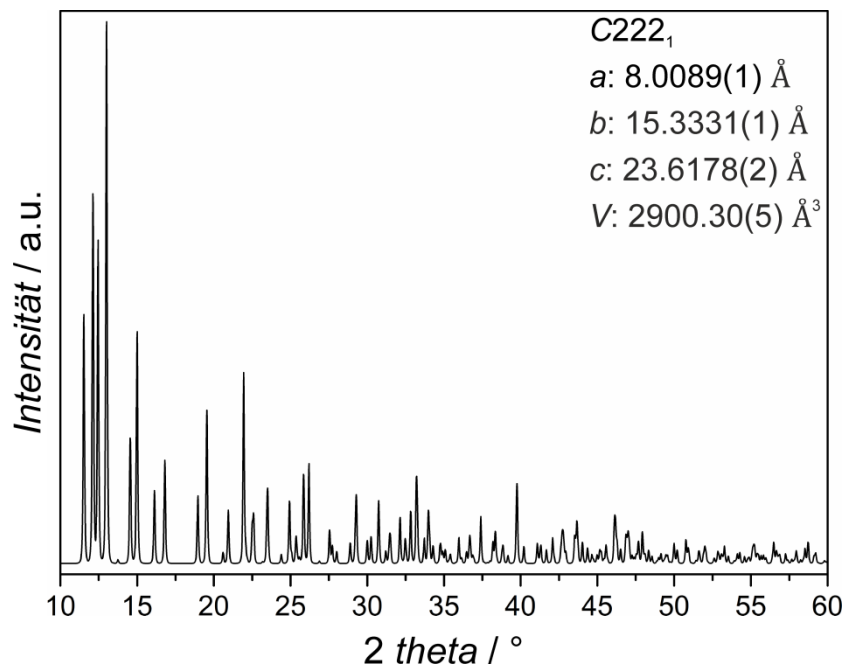


Abbildung 107: Aus den Einkristall-Röntgendaten simuliertes Diffraktogramm der eindimensionalen Indiumimidazolat-Koordinationsverbindung mit Acetat-Liganden. Die verfeinerten Gitterparameter der orthorhombischen Elementarzelle sowie die Raumgruppe sind angegeben.

7.2.2 Unbekannte Indiumimidazolat-Verbindung mit hexagonaler Elementarzelle

Pulverförmiges Material dieser unbekanntenen Verbindung konnte in Synthesen mit einer Eduktzusammensetzung $\text{In}(\text{OAc})_3 : \text{Him} : \text{DMAA} : n\text{-PA} = 1:3:64.5:48.7$ bei 120 °C hergestellt werden. Im Gegensatz zur Synthese von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$, bei der die Lösungsmittel übereinander geschichtet wurden (vgl. Kapitel 4.1), wurden die Reaktionsgemische hier gerührt oder die Lösungsmittel wurden vor der Reaktion gemischt. Außerdem waren die Reaktionszeiten mit ein bis drei Stunden deutlich kürzer. Die durch eine Indizierung des Pulver-Röntgen-diffraktogramms im hexagonalen Kristallsystem erhaltenen Gitterkonstanten sowie das Diffraktogramm selbst sind in Abbildung 108 angegeben.

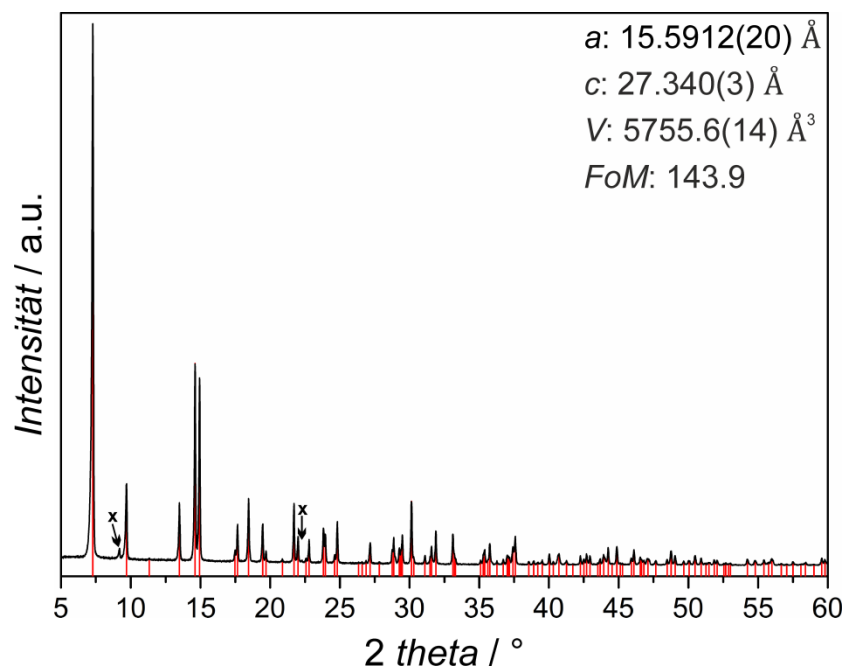


Abbildung 108: Pulver-Röntgendiffraktogramm einer Indiumimidazolat-Phase mit unbekannter Kristallstruktur; die Indizierung (rot) im hexagonalen Kristallsystem ergab die angegebenen Gitterparameter. Die mit x markierten Reflexe konnten bei der Indizierung nicht eingeschlossen werden, sie stammen vermutlich von einer Verunreinigung.

7.2.3 Weitere unbekannte Indiumimidazolat-Verbindungen

In mehreren Synthesen bei Temperaturen zwischen 140 und 160 °C mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen und Reaktionszeiten zwischen drei Stunden und sieben Tagen wurde phasenrein bzw. als Nebenprodukt eine Indiumimidazolat-Verbindung (unbekannte Verbindung A) mit dem in Abbildung 109 gezeigten Pulver-Röntgendiffraktogramm erhalten. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 36 zusammengefasst. In allen Reaktionsgemischen wurde dabei das Indium(III)acetat-Salz eingesetzt. Eine Indizierung des Diffraktogramms der unbekanntenen Verbindung A war nicht erfolgreich.

Tabelle 36: Übersicht über die Synthesebedingungen, unter denen die unbekanntene Verbindung A hergestellt wurde.

Lösungsmittel	Temperatur / °C	Zusammensetzung In:Him:LM1:LM2	Reaktionszeit	Produkt
NMP ^a / Chinolin	160	1:3:31:25	7 Tage	phasenrein
NMP ^a / Chinolin	160	1:3:31:25	3 Std.	Gemisch mit InO(OH)
3-M-BuOH ^b / Py	140	1:3:28:37	24 Std.	phasenrein
3-M-BuOH ^b / Chinolin	140	1:3:28:25	24 Std.	phasenrein
3-M-BuOH ^b / Chinolin	160	1:3:28:25	7 Tage	Gemisch mit In ₂ O ₃
EtOH / Py	140	1:3:51:37	24 Std.	phasenrein
IL	160	1:4.3:6	7 Tage	phasenrein
IL	150	1:3:6	3 Tage	Gemisch mit Kettenverbindung (Abbildung 106)
IL / TEA ^c	150	1:4.3:6:2	2 Tage	Gemisch mit [In(im) ₃]-III und unbekannter Verbindung B

^a NMP: *N*-Methyl-2-pyrrolidon; ^b 3-M-BuOH: 3-Methyl-1-butanol; ^c TEA: Triethylamin

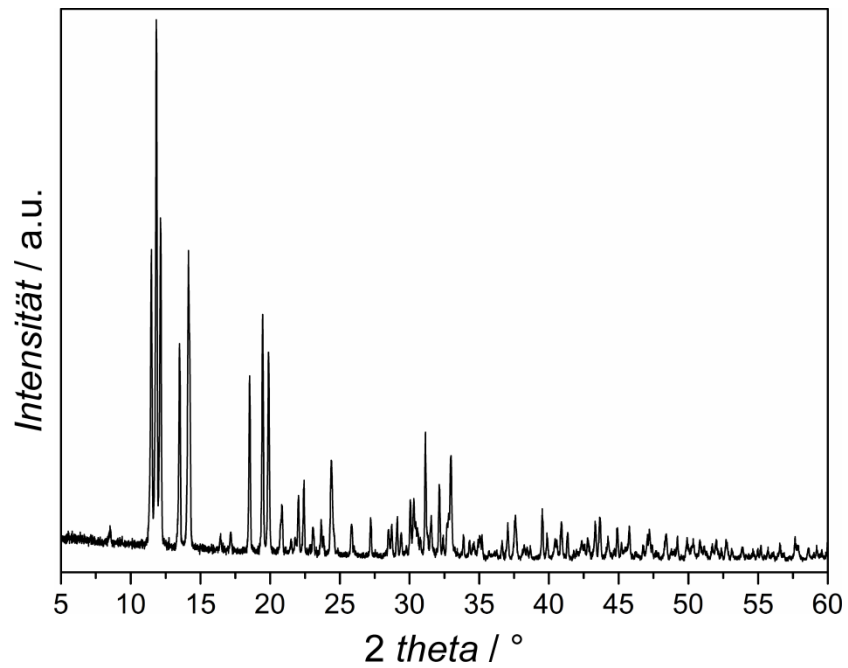


Abbildung 109: Pulver-Röntgendiffraktogramm einer Indiumimidazol-Phase mit unbekannter Kristallstruktur (unbekannte Verbindung A); eine Indizierung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Eine weitere unbekannte Indiumimidazolat-Verbindung (unbekannte Verbindung B) wurde in einem Phasengemisch mit $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ und $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in einer Synthese mit der Zusammensetzung $\text{In}(\text{OAc})_3 : \text{Him} : \text{IL} = 1:24:12$ bei einer Temperatur von $180\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von sieben Tagen hergestellt. Da die Verbindung nicht phasenrein erhalten wurde, konnte eine Indizierung nicht erfolgen.

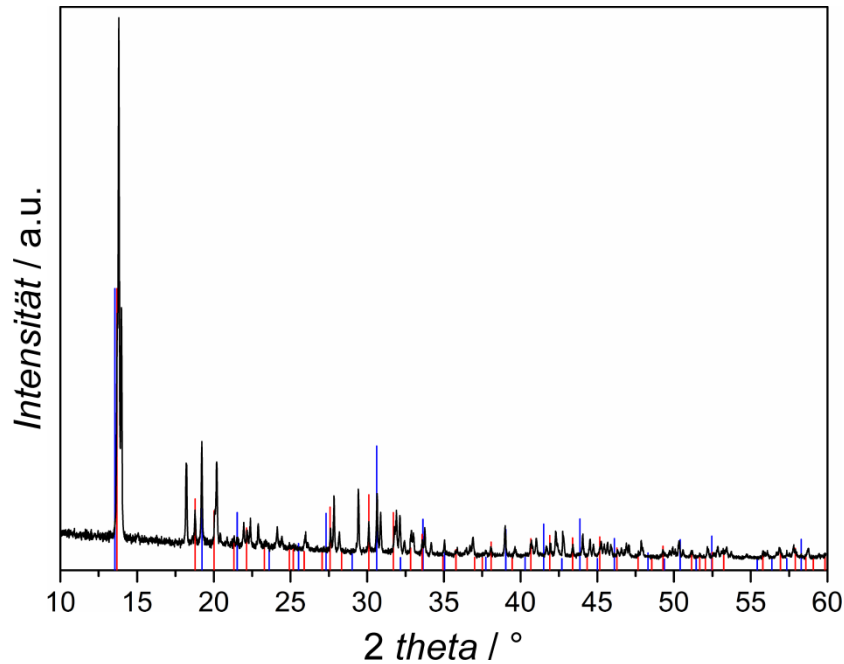


Abbildung 110: Pulver-Röntgendiffraktogramm des Phasengemisches von einer Indiumimidazolat-Phase mit unbekannter Kristallstruktur (unbekannte Verbindung B) mit $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ (rote Reflexpositionen) und $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ (blaue Reflexpositionen).

7.3 Atomkoordinaten der $[\text{In}(\text{im})_3]$ -Gerüstverbindungen nach der RIETVELD-Verfeinerung

Tabelle 37: Atomkoordinaten von $[\text{In}(\text{im})_3]$ -I.

Atom	WYCKOFF- Position	x	y	z	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
In	8c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	2.88(3)
N1	48h	0.08557	0.28320	0.20706	2.88(3)
C2	24g	0	0.23497	0.23808	2.88(3)
H2	24g	0	0.17522	0.27652	2.88(3)
C5	48h	0.05256	0.36698	0.15206	2.88(3)
H5	48h	0.09420	0.41510	0.12047	2.88(3)

Tabelle 38: Atomkoordinaten von $[\text{In}(\text{im})_3]$ -II.

Atom	WYCKOFF- Position	x	y	z	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
In1	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	2.42(4)
In2	9d	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	2.42(4)
N11	18f	0.01267	0.10533	0.62453	2.42(4)
C21	18f	0.07487	0.15502	0.70158	2.42(4)
H21	18f	0.11224	0.14168	0.73512	2.42(4)
N31	18f	0.07679	0.22576	0.72440	2.42(4)
C41	18f	0.01137	0.22065	0.65817	2.42(4)
H41	18f	-0.00356	0.26066	0.65553	2.42(4)
C51	18f	-0.02791	0.14680	0.59692	2.42(4)
H51	18f	-0.07392	0.12808	0.54569	2.42(4)
N12	18f	0.24805	0.37983	0.66255	2.42(4)
C22	18f	0.32976	0.42319	0.66543	2.42(4)
H22	18f	0.36031	0.44296	0.73934	2.42(4)
N32	18f	0.36273	0.43486	0.54768	2.42(4)
C42	18f	0.29783	0.39756	0.46406	2.42(4)
H42	18f	0.30127	0.39575	0.37626	2.42(4)
C52	18f	0.22741	0.36369	0.53476	2.42(4)
H52	18f	0.17457	0.33472	0.50262	2.42(4)

Tabelle 39: Atomkoordinaten von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$.

Atom	WYCKOFF- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
In1	3a	0	0	0	2.99(2)
In2	3b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	2.99(2)
N1	18f	0.20044	0.21400	0.06003	2.99(2)
C2	18f	0.16470	0.30151	0.10076	2.99(2)
H2	18f	0.05565	0.26412	0.11595	2.99(2)
N3	18f	0.30472	0.44943	0.11705	2.99(2)
C4	18f	0.43882	0.45535	0.08503	2.99(2)
H4	18f	0.55279	0.54206	0.08697	2.99(2)
C5	18f	0.37499	0.31141	0.04992	2.99(2)
H5	18f	0.43809	0.28415	0.02389	2.99(2)

7.4 Bindungslängen und -winkel der $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-Gerüstverbindungen}$

Tabelle 40: Bindungslängen in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$.

Atome	Abstand / \AA
In–N1	2.2591(8) (6x)
N–C (im Mittel)	1.360
C–C (im Mittel)	1.371
C–H (im Mittel)	0.927
In \cdots In	6.523
C \cdots C (Minimum)	3.471
C \cdots H (Minimum)	2.801
H \cdots H (Minimum)	2.215

Tabelle 41: Bindungswinkel in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$.

Atome	Winkel / $^\circ$
	89.663(6) (6x)
N1–In–N1	90.337(6) (6x)
	180 (3x)
In– <i>im</i> (Zentrum)–In	143.7

Tabelle 42: Bindungslängen in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$.

Atome	Abstand / Å
In1–N11	2.29(8) (6x)
In2–N12	2.24(20) (2x)
In2–N31	2.21(8) (2x)
In2–N32	2.30(19) (2x)
N–C (im Mittel)	1.364
C–C (im Mittel)	1.372
C–H (im Mittel)	0.930
In \cdots In (Minimum)	6.488
C \cdots C (Minimum)	3.353
C \cdots H (Minimum)	2.581
H \cdots H (Minimum)	2.229

Tabelle 44: Bindungslängen in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$.

Atome	Abstand / Å
In1–N1	2.307(16) (6x)
In2–N3	2.156(21) (6x)
N–C (im Mittel)	1.369
C–C (im Mittel)	1.375
C–H (im Mittel)	0.932
In \cdots In (Minimum)	6.413
C \cdots C (Minimum)	3.256
C \cdots H (Minimum)	2.540
H \cdots H (Minimum)	2.126

Tabelle 43: Bindungswinkel in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$.

Atome	Winkel / °
	89.5(25) (6x)
N11–In1–N11	90.5(25) (6x)
	180 (3x)
	86.7(67) –
N–In2–N	93.3(67)
	(12x)
	180 (3x)
In1– <i>im</i> 1(Zentrum)–In2	143.9
In2– <i>im</i> 2(Zentrum)–In2	140.3

Tabelle 45: Bindungswinkel in $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-III}$.

Atome	Winkel / °
	89.7(8) (6x)
N1–In1–N1	90.3(8) (6x)
	180 (3x)
	83.9(12) (6x)
N3–In2–N3	96.1(12) (6x)
	180 (3x)
In– <i>im</i> (Zentrum)–In	141.4

7.5 DSC-Untersuchungen der strukturellen Phasenumwandlungen $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II} \leftrightarrow [\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$

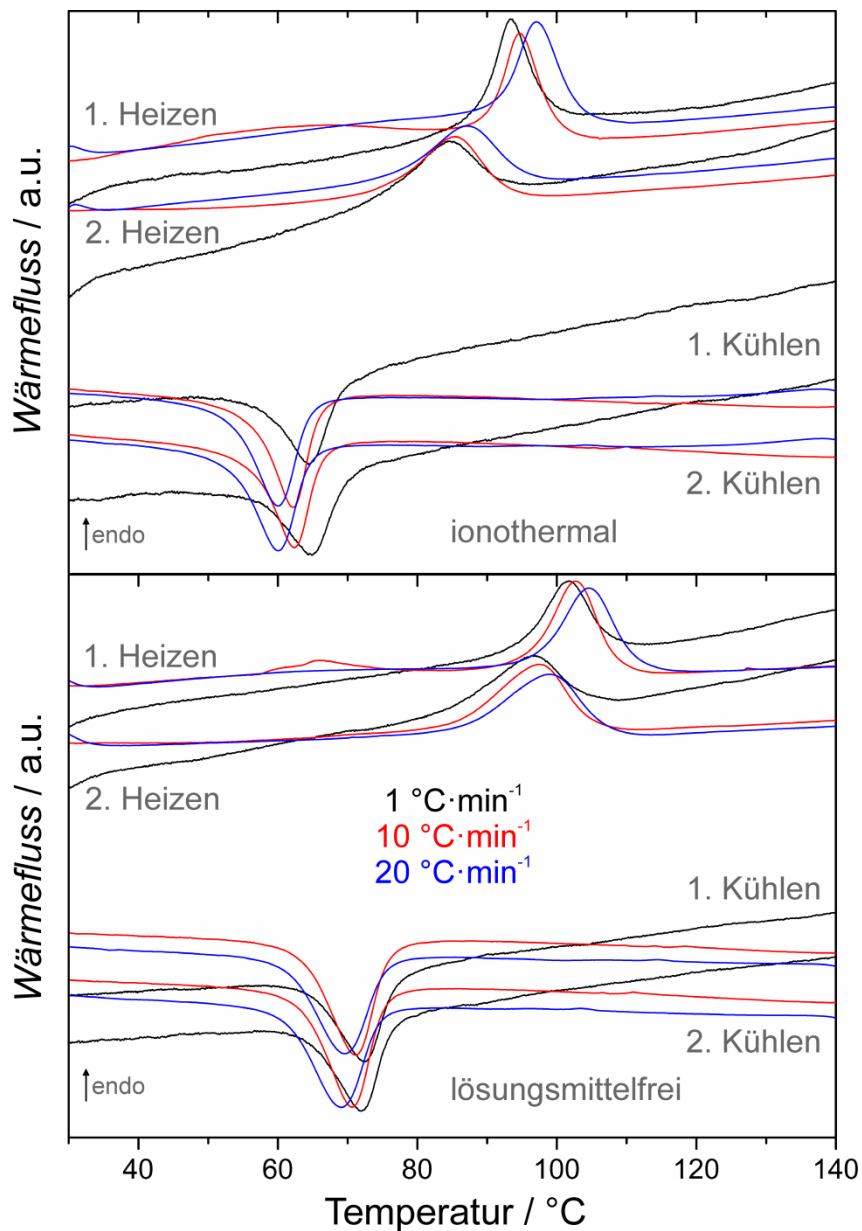


Abbildung 111: DSC-Kurven von ionothermal (oben) bzw. lösungsmittelfrei (unten) hergestelltem Material von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ gemessen mit unterschiedlichen Aufheiz-/Abkühlraten; dargestellt sind jeweils der erste und zweite Aufheiz-Abkühl-Zyklus. Es wird deutlich, dass jeweils die gleichen endo- bzw. exothermen Effekte auftreten, jedoch bei leicht unterschiedlichen Temperaturen.

7.6 EDXRD-Auswertung

7.6.1 Reproduktion der Solvothermalsynthese

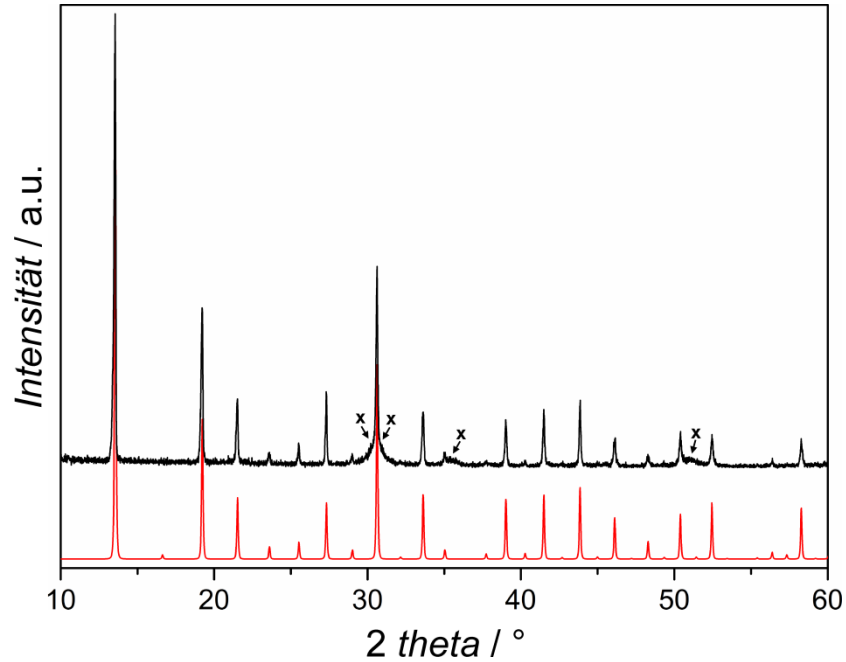


Abbildung 112: Röntgendiffraktogramm des Produktes aus der Reproduktion der mittels EDXRD untersuchten Solvothermalsynthese bei 180 °C unter Rühren nach einer Stunde im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ (rot); mit x markiert sind die breiten Buckel an den Positionen der intensivsten Reflexe von kubischem In_2O_3 .

7.6.2 GUALTIERI-Fits für die Daten der Solvothermalsynthesen

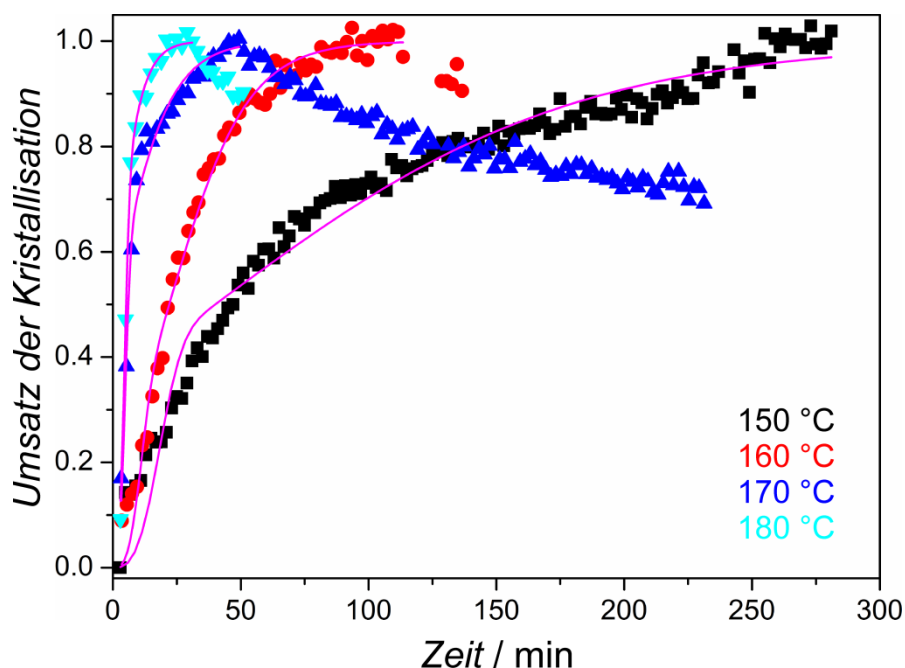


Abbildung 113: GUALTIERI-Fits (pink) der Daten der solvothermalen Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ bei vier unterschiedlichen Temperaturen. Die damit erhaltenen Werte einiger Parameter sind teilweise physikalisch nicht sinnvoll.

7.6.3 Reproduktion der Synthese in der *Him*-Schmelze

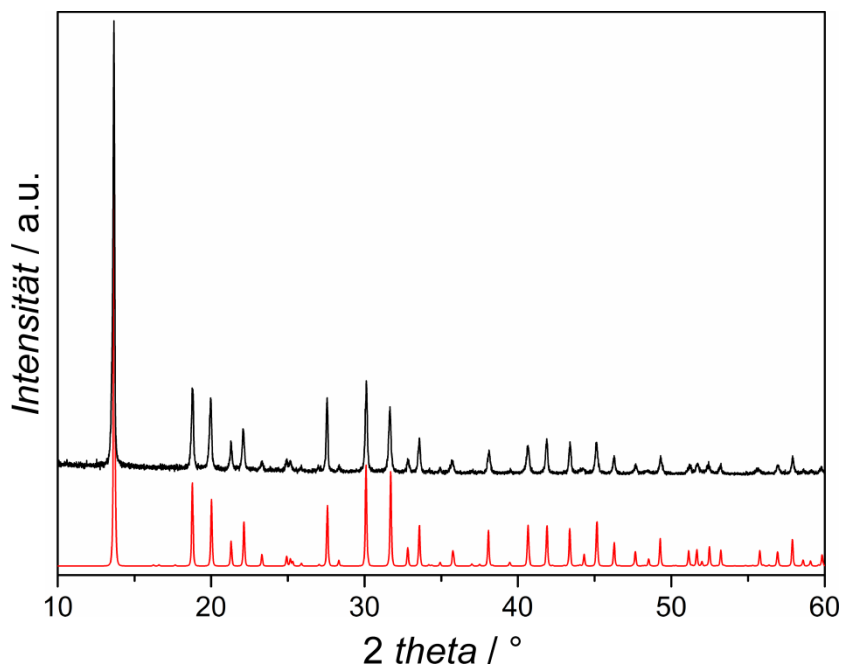


Abbildung 114: Röntgendiffraktogramm des Produktes aus der Reproduktion der mittels EDXRD untersuchten Synthese in der Schmelze bei 180 °C unter Rühren nach drei Stunden im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ (rot). Die in den Kristallisationsuntersuchungen beobachtete Phase $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ wandelt sich beim Abkühlen um und $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-II}$ wird erhalten.

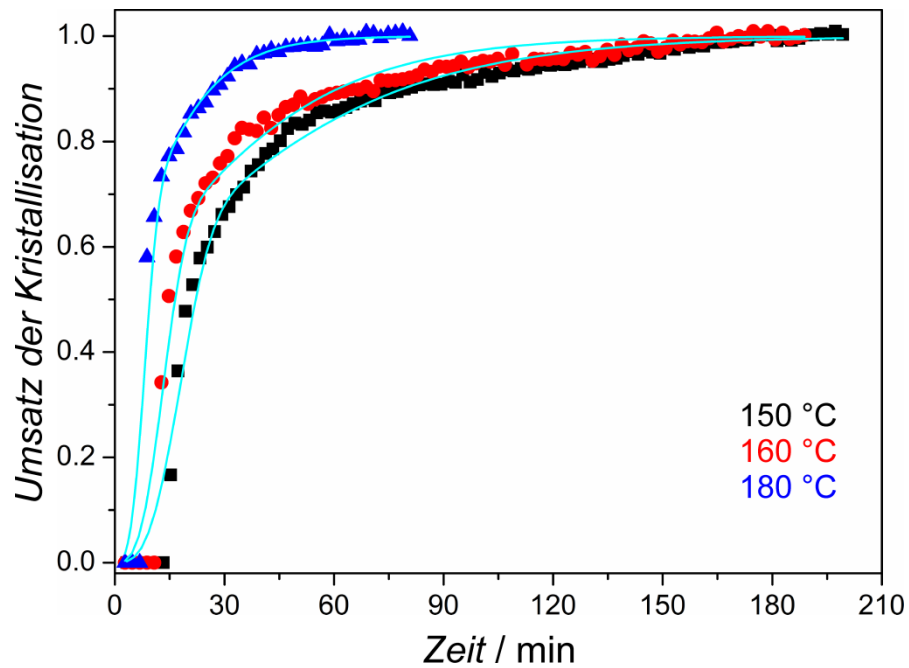
7.6.4 GUALTIERI-Fits für die Daten der Synthesen in der *Him*-Schmelze

Abbildung 115: GUALTIERI-Fits (türkis) der Daten der Kristallisation von $[\text{In}(\text{im})_3]\text{-I}$ in der *Him*-Schmelze bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Besonders im vorderen Bereich der Kurven ist der Fit von schlechter Qualität. Die damit erhaltenen Werte einiger Parameter sind teilweise physikalisch nicht sinnvoll.

7.7 *In situ* SLS-Untersuchungen der ZIF-71-Partikelbildung bei unterschiedlichen Konzentrationen

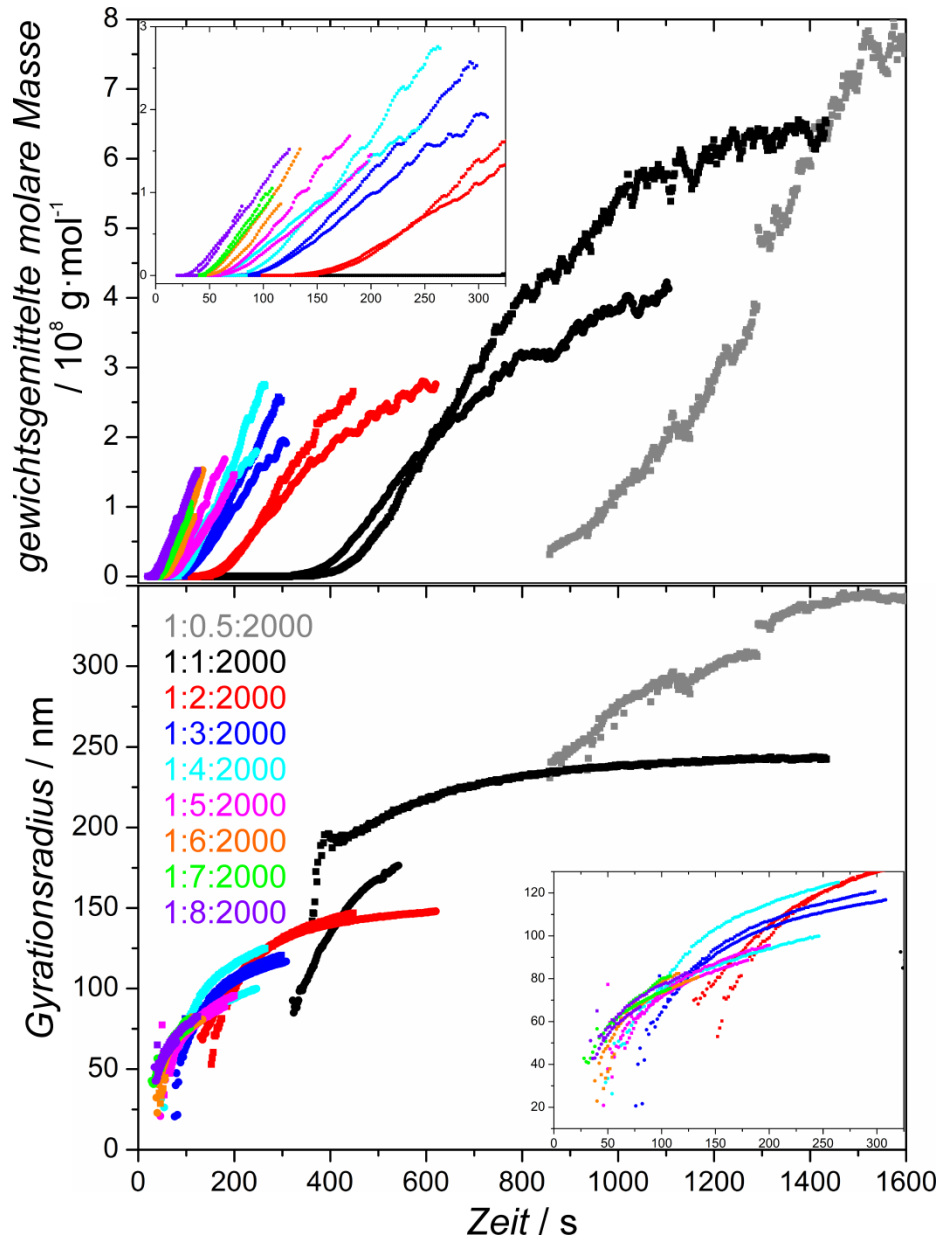


Abbildung 116: Mithilfe von GUINIER-Auswertungen der SLS-Messungen an Reaktionsgemischen der angegebenen Zusammensetzungen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Hdcim} : 1\text{-PrOH}$ ermittelte zeitabhängige Entwicklung der gewichtsgemittelten molaren Masse M_w (oben) und des Gyrationradius R_g (unten); die Einsätze zeigen eine vergrößerte Darstellung des Bereichs von 0 bis 325 s.

7.8 Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel von [Zn(*dcim*)₂]-SOD aus Einkristall-Röntgendaten

Tabelle 46: Atomkoordinaten von [Zn(*dcim*)₂]-SOD.

Atom	WYCKOFF- Position	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso} / \text{Å}^2$
Zn	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.084(3)
N1	48j	0.286(2)	0.386(1)	0	0.181(12)
C2	24h	0.371(1)	0.371(1)	0	0.19(2)
H2	24h	0.41007	0.41007	0	0.23316
C5	48j	0.248(2)	0.312(2)	0	0.139(9)
Cl5	48j	0.1556(4)	0.3138(4)	0	0.140(3)

Tabelle 47: Bindungslängen in [Zn(*dcim*)₂]-SOD.

Atome	Abstand / Å
Zn–N1	2.01(2) (4x)
N–C (im Mittel)	1.42
C5–C5	1.51(6)
C5–Cl5	1.54(3)
C2–H2	0.93
Zn···Zn	5.932
Cl···H (Minimum)	3.638
C···C (Minimum)	2.283
C···H (Minimum)	3.177
H···H (Minimum)	3.028

Tabelle 48: Bindungswinkel in [Zn(*dcim*)₂]-SOD.

Atome	Winkel / °
N1–Zn–N1	145(2) (2x)
	95.2(5) (4x)
Zn– <i>dcim</i> (Zentrum)–Zn	132.6

7.9 Lebenslauf

	Maria Elisabeth Schweinefuß
Geburtsdatum	05. Juli 1986
Geburtsort	Vechta
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Ausbildungsabschluss	Dipl.-Chem.

Ausbildung und Werdegang

03/2011 – 12/2014	Promotion zum Dr. rer. nat. im Fach Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover Thema der Dissertation: <i>„Neue Indium(III)- und Zink(II)-Imidazolat-Gerüstverbindungen: Synthesen, Charakterisierungen und Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen“</i>
10/2005 – 03/2011	Studium im Fach Chemie (Diplom) Thema der Diplomarbeit: <i>„Metallimidazolate mit Imidazolbrückenliganden“</i>
09/1998 – 06/2005	Gymnasium Antonianum Vechta Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Auszeichnungen

10/2008 - 09/2009	Stipendium der Teutonia Zementwerk AG
09/2012	Posterpreis überreicht vom wissenschaftlichen Ausschuss der „3 rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds“ für das Poster <i>„Zeolitic Imidazolate Frameworks - Phase Selection and Crystal Size and Shape Control by Coordination Modulation“</i>

7.10 Liste von Publikationen

Schriftliche Veröffentlichungen

Indium Imidazolate Frameworks with Differently Distorted ReO_3 -Type Structures: Syntheses, Structures, Phase Transitions, and Crystallization Studies

Maria E. Schweinefuß, Igor A. Baburin, Christian A. Schröder, Christian Näther, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

Crystal Growth & Design **2014**, *14*, 4664–4673.

Zeolitic Imidazolate Framework-71 Nanocrystals and a Novel SOD-type Polymorph: Solution Mediated Phase Transformations, Phase Selection via Coordination Modulation and a Density Functional Theory Derived Energy Landscape

Maria E. Schweinefuß, Sergej Springer, Igor A. Baburin, Todor Hikov, Klaus Huber, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

Dalton Transactions **2014**, *43*, 3528–3536.

Highly Biocompatible Behaviour and Slow Degradation of a LDH (Layered Double Hydroxide)-Coating on Implants in the Middle Ear of Rabbits

Franziska Duda, Marc Kieke, Florian Waltz, **Maria Schweinefuß**, Badar Muhammad, Peter Paul Müller, Karl-Heinz Esser, Thomas Lenarz, Peter Behrens, Nils Kristian Prenzler

Journal of Materials Science: Materials in Medicine **2014**, im Druck.

Vorträge

Development of ZIF Membranes for Separation by Pervaporation: Investigation of the Mechanisms of ZIF Crystallization

Maria E. Schweinefuß, Michael Wiebcke

MOF Status Report Meeting **2012**, Dresden.

Poster

A Novel SOD-type ZIF with an Unusual Framework Conformation: Synthesis, Rietveld Analysis and DFT-derived Energy Landscape

Sergej Springer, **Maria E. Schweinefuß**, Igor A. Baburin, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

26. Deutsche Zeolith-Tagung **2014**, Paderborn.

Metastable Crystalline Metal Imidazoles: Development of Targeted Syntheses by Combining Experimental and Theoretical Investigations of the Formation Mechanisms

Sergej Springer, **Maria E. Schweinefuß**, Igor Baburin, Klaus Huber, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

Vernetzungstreffen des DFG-SPP 1415: Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen - Präparation, Charakterisierung und *in-situ*-Untersuchung der Bildungsmechanismen **2013**, Eisenach.

Rapid Synthesis of ZIF-71 Nanocrystals Studied In Situ by Time-Resolved Scattering Experiments

Maria E. Schweinefuß, Christian A. Schröder, Todor Hikov, Klaus Huber, Michael Wiebcke

25. Deutsche Zeolith-Tagung **2013**, Hamburg.

Modulated Synthesis and Characterization of a Novel ZIF

Sergej Springer, **Maria E. Schweinefuß**, Michael Wiebcke

25. Deutsche Zeolith-Tagung **2013**, Hamburg.

Controlling Zinc Imidazolate Phase Formation via Coordination Modulation: In Situ Small-Angle X-Ray and Static Light Scattering Studies

Maria E. Schweinefuß, Christian A. Schröder, Todor Hikov, Klaus Huber, Michael Wiebcke

Tagung des DFG-SPP 1415: Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen - Theorie und Experiment **2012**, Darmstadt.

Zeolitic Imidazolate Frameworks - Phase Selection and Crystal Size and Shape Control by Coordination Modulation

Maria E. Schweinefuß, Sergej Springer, Todor Hikov, Klaus Huber, Michael Wiebcke

3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds **2012**, Edinburgh (Schottland).

Modulated Syntheses of ZIF-71 and Investigation of the Mechanisms of Crystallization

Maria E. Schweinefuß, Janosch Cravillon, Roman Nayuk, Klaus Huber, Michael Wiebcke

24. Deutsche Zeolith-Tagung **2012**, Magdeburg.