

---

**Zink(II)-Imidazolat-Gerüste mit  
4,5-disubstituierten Brückenliganden:  
Untersuchungen zur Bildung  
metastabiler Phasen und deren  
Charakterisierung**

---

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation  
von

Sergej Springer, M. Sc.

geboren am 15.08.1986

2016

**Referent:** Prof. Dr. Peter Behrens  
**Korreferent:** Prof. Dr. Josef-Christian Buhl  
**Tag der Promotion:** 15.06.2016

---

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung permanent poröser metastabiler Phasen von Zink(II)-Imidazolat-Gerüsten mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Brückenliganden. Im Fokus steht das Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat-System ( $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ ) und dessen Polymorphe mit **RHO**- und **SOD**-Topologie.

Durch die weiterführende Erforschung der modulierten Raumtemperatursynthese von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -**RHO** (ZIF-71) wurde das Verständnis für die Wirkungsweise von Modulatoren vertieft. Anhand systematischer Untersuchungen der thermodynamischen und kinetischen Einflüsse von starken, mittelstarken und schwachen Brønsted-Basen (*n*-Butylamin, 1-Methylimidazol, Acetat) wurde ein einfaches, rationales Konzept zur Prognostizierung der Modulatorfunktion ausgearbeitet und die Effizienz der Synthese von ZIF-71-Nanokristallen hinsichtlich der Produktausbeute (bis zu 91 %) sowie bedingt auch der Teilchengrößenkontrolle (25 bis 100 nm) gesteigert. Darüber hinaus wurde eine einfache Methode zur Herstellung von Nanomaterialien mit hierarchischen Mikro-, Meso- und Makroporen entwickelt, deren Strukturierung durch Variationen der Synthesebedingungen gesteuert werden kann. Die Mikrometer großen Agglomerate bestehen aus 10 bis 30 nm großen Primärpartikeln bzw. kristallinen Domänen, eingebettet in eine interpartikuläre amorphe Matrix. Durch eine erfolgreiche Übertragung dieser Methode gelang erstmals die Herstellung von Nanomaterialien der zu ZIF-71 isoretikulären Gerüstverbindungen ZIF-25 und ZIF-97 mit den Linkern 4,5-Dimethylimidazolat (*dmim*) bzw. 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hmim*). Ferner wurden ZIF-25-Nanokristalle mit Durchmessern von ca. 100 nm hergestellt und eingehend charakterisiert. Mit der erstmalig experimentell nachgewiesenen Hydrolysebeständigkeit wurde die potenzielle Eignung für Anwendungen im Bereich der Separation in wässrigen Medien bestätigt.

Mit dem Ziel zur Aufklärung der komplizierten Kristallstruktur einer bekannten Gerüstverbindung mit **SOD**-Topologie im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System (**SOD-1**) wurden nano- und mikrokristalline Materialien mit den dafür notwendigen, verbesserten Streueigenschaften hergestellt. Dazu wurden Ansätze einer indirekten Synthese über einen postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch sowie einer phasenselektiven modulierten Synthese verfolgt. Unterstützend dazu erfolgten theoretische Betrachtungen zu hypothetischen, teilweise DFT-optimierten, Konfor-

---

---

mationspolymorphen mit **SOD**-Topologie. Die Existenz einer der so vorhergesagten **SOD**-Phasen konnte im Rahmen dieser Arbeit experimentell nachgewiesen werden (**SOD-2**). Basierend auf der mit Hilfe von Röntgen-Pulverdaten und Rietveld-Verfeinerung bestätigten Kristallstruktur von **SOD-2** gelang auch eine befriedigende Lösung der Struktur von **SOD-1**. Die darin auftretende Fehlordnung mit drei unterschiedlichen Linkerorientierungen zeigte, dass **SOD-1** eine defekte Variante des neuentdeckten, echten Polymorphen **SOD-2** ist. Beide stellen möglicherweise die Endglieder einer kompletten Reihe von Intermediaten mit geordneten bis hin zu maximal fehlgeordneten Strukturen hinsichtlich dieser Konformationen dar. Die gegenüberstellende Charakterisierung der beiden Materialien legte erstmals den durch die große statische konformative Vielfalt hervorgerufenen Einfluss von Realstruktureffekten auf das Sorptionsverhalten und die Gerüstflexibilität von ZIFs offen.

Stichworte: zeolithische Imidazolat-Gerüste, Nanokristalle, hierarchisch poröse Nanomaterialien, Polymorphie, Linkerfehlordnung, Gerüstflexibilität

---

---

# Abstract

The present dissertation deals with the synthesis and characterization of permanently porous metastable phases of zinc(II) imidazolate framework materials using 4,5-disubstituted bridging imidazolate ligands. The main focus is on the zinc(II) 4,5-dichloroimidazolate ( $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ ) system and its **RHO**- and **SOD**-type polymorphs.

Deeper insight into the mode of action of modulators has been gained by advanced research into the modulated room temperature synthesis of  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -**RHO** (ZIF-71). In this process, thermodynamic and kinetic effects of strong, medium and weak Brønsted bases (*n*-butylamine, 1-methylimidazole, acetate) were investigated systematically, which led to a simple, rational concept allowing the forecast of modulator action. Furthermore, this improved the synthetic efficiency of ZIF-71 nanocrystals regarding the yield (up to 91 %) and (to a limited extent) the control of crystal size (25 to 100 nm). A method was developed for the production of nanomaterials exhibiting hierarchical micro-, meso- and macropores. The structuring can be tuned by varying the synthesis conditions. The micrometer-sized agglomerates consist of 10 to 30 nm sized primary particles and crystalline domains, respectively, which are embedded in an interparticular amorphous matrix. This method was successfully expanded using 4,5-dimethylimidazolate (*dmim*) and 4-hydroxymethyl-5-methylimidazolate (*hmim*) linkers, leading to the first preparation of ZIF-25 and ZIF-97 nanomaterials, respectively. Moreover, ZIF-25 nanocrystals with approx. 100 nm in diameter could be synthesized and characterized in detail. The hydrolysis resistance was experimentally proved, verifying the potential suitability for applications in the field of separation in aqueous media.

With the aim to resolve the complex crystal structure of a known **SOD**-type framework compound in the  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  system (**SOD-1**), nano- and microcrystalline materials with the necessary improved scattering properties were produced. For this purpose, approaches based on an indirect synthesis *via* a solvent-assisted linker exchange as well as a phase-selective modulated synthesis were pursued. To support these efforts, detailed structural considerations of hypothetical, partially DFT-optimized conformational polymorphs with **SOD** topology were performed. In this work, the existence of one of the predicted **SOD**-type phases could be proven experimentally (**SOD-2**). Based on the **SOD-2** crystal structure, which was verified *via* Rietveld-refinement against powder XRD patterns, also a satisfactory crystal

---

---

structure solution of SOD-1 was obtained. The identified disorder comprised three possible linker orientations and revealed, that SOD-1 is a defect variant of the novel genuine polymorph SOD-2. Both forms are possibly the end links of a complete series of intermediates with ordered up to maximal disordered structures concerning these conformations. The influence of real structure effects on the sorption behaviour and the framework flexibility, induced by high static conformational variety was revealed for the first time in a comparative characterization of both materials.

Keywords: zeolitic imidazolate frameworks, nanocrystals, hierarchically porous nanomaterials, polymorphism, linker disorder, framework flexibility

---

---

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Behrens am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Nun möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich in dieser Phase begleitet haben und ohne deren Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich wäre.

An erster Stelle gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, der mir durch die Aufnahmen in seinen Arbeitskreis die Erstellung dieser Arbeit überhaupt ermöglichte.

Bei Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die Bereitschaft, als Drittprüfer zur Verfügung zu stehen.

Für die unermüdliche Betreuung während der letzten Jahre gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. Michael Wiebcke. In unzähligen Gesprächen, für die er sich stets Zeit nahm, haben seine wegweisenden Denkanstöße und Ratschläge diese Arbeit vorangebracht. Ich bedanke mich für die Unterstützung bei Fragestellungen jeglicher Art sowie auch die Auswahl des sehr spannenden Themas.

Für die Finanzierung der Schwerpunktprogramme 1415 und 1362, in deren Rahmen diese Arbeit entstand, sei der DFG gedankt.

Maria Schweinefuß und Christian Schröder danke ich für den konstruktiven thematischen Austausch und die vielen fachlichen und auch weniger fachlichen Diskussionen sowie die Korrekturen dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis Behrens und auch allen ehemaligen Mitarbeitern danke ich ganz herzlich für die tolle Zusammenarbeit und die großartige Arbeitsatmosphäre während der letzten Jahre. Dank Euch bleibt diese Zeit nicht nur mit viel Arbeit verbunden, sondern auch mit einer Menge Freude in meinem Gedächtnis. Insbesondere danke ich allen Arbeitskollegen aus Labor 17 für das sehr kollegiale und angenehme Klima. Für die Durchführung der Sorptionsmessungen bedanke ich mich bei Natalja Wendt, Nadeschda Schmidt, Alexander Mohmeyer und

---

---

Jann Lippke. Vielen Dank an Alexandra Satalov und Bastian Hoppe für das Anfertigen der Aufnahmen am TEM und AC-REM. Katharina Nolte danke ich für die Unterstützung bei OC-Synthesen und der TG-Instandhaltung. Fabian Kempf und Thomas Asche danke ich für die Hilfe bei kristallographischen Fragen und Simulationen. Hans-Christoph Schwarz möchte ich für die Hilfe bei technischen und organisatorischen Fragen danken. Darüber hinaus geht auch ein großes Dankeschön an Merle Feldt und Birgit Förster, die bei Verwaltungsangelegenheiten stets mit Rat und Tat zur Verfügung standen.

Vielen Dank an Igor Baburin, Sanjib Saha, Jan Gerrit Schiffmann und zuletzt auch Sebastian Friebe für die ergebnisreichen Kooperationen und die Beiträge zu dieser Arbeit. Für die zahlreichen Synthesen geht ein großer Dank an meine ehemalige HiWine Thea Heinemeyer.

Für die fortwährende moralische Unterstützung danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern und meiner Schwester. Der wichtigste Dank gilt Swetlana Jakimov, die mich stets motiviert und mir bei der Anfertigung dieser Arbeit mit viel Geduld zur Seite stand.

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1 Metall-organische Gerüste ( <i>Metal-Organic Frameworks</i> , MOFs) .....	5
2.2 Zeolithische Imidazolat-Gerüste ( <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> , ZIFs).....	6
2.3 Polymorphie und Phasenumwandlungen .....	14
2.3.1 Polymorphie und Phasenumwandlungen von ZIFs.....	18
2.3.2 Topologische und konformative Polymorphie von ZIFs mit 4,5-Dichloroimidazolat-Linkern .....	23
2.4 Synthesestrategien zur kontrollierten Darstellung von ZIFs.....	34
2.4.1 Synthesekontrolle durch Verwendung von Modulatoren .....	34
2.4.2 Postsynthetischer lösungsvermittelter Linkeraustausch.....	37
<b>3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>39</b>
3.1 Analytische Methoden.....	39
3.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie und temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	39
3.1.2 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie .....	42
3.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie.....	42
3.1.4 Simultane Thermoanalyse .....	43
3.1.5 Physisorptionsmessungen .....	43
3.1.6 Kernspinresonanzspektroskopie .....	44
3.1.7 Infrarotspektroskopie.....	44
3.1.8 Dynamische Lichtstreuung.....	45
3.2 Synthesen .....	46
3.2.1 Synthese von ZIF-71-Nanokristallen und -Nanomaterialien.....	46
3.2.2 Synthese von ZIF-25-Nanokristallen .....	47
3.2.3 Synthese von SOD-1 .....	48
3.2.4 Synthese von SOD-2 .....	50

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>51</b>
4.1	ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern und <b>RHO</b> -Topologie.....	51
4.1.1	Synthese von ZIF-71-Nanokristallen und -Nanomaterialien.....	52
4.1.2	Charakterisierung der ZIF-71-Nanokristalle und -Nanomaterialien.	63
4.1.3	Synthese von ZIF-93-, ZIF-97- und ZIF-25-Nanomaterialien.....	77
4.1.4	Synthese von ZIF-25-Nanokristallen .....	86
4.1.5	Kristallstrukturbestimmung von ZIF-25 .....	87
4.1.6	Charakterisierung der ZIF-25-Nanokristalle .....	90
4.2	ZIFs mit 4,5-Dichloroimidazolat-Linkern und <b>SOD</b> -Topologie .....	93
4.2.1	Synthese einer bekannten Gerüstverbindung mit verbesserter Kristallinität (SOD-1) .....	94
4.2.2	Synthese einer neuen, theoretisch vorhergesagten Gerüst- verbindung (SOD-2) .....	107
4.2.3	Kristallstrukturbestimmung von SOD-1 und SOD-2.....	111
4.2.4	Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung von SOD-1 und SOD-2 .....	128
4.2.5	Charakterisierung von SOD-1 und SOD-2 .....	138
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>147</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>153</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>163</b>

# Abkürzungsverzeichnis

1- <i>mim</i>	1-Methylimidazol
2- <i>Heim</i>	2-Ethylimidazol
2- <i>Hfim</i>	2-Formylimidazol
2- <i>Hmim</i>	2-Methylimidazol
2- <i>Hnim</i>	2-Nitroimidazol
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	BRUNAUER EMMETT TELLER
BJH	BARRETT JOYNER HALENDA
BuOH	Butanol
CP/MAS	cross polarization magic angle spinning
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DZ	Donorzahl
<i>EA</i>	Ethanolamin
EtOH	Ethanol
FA	Formamid
<i>Hdcim</i>	4,5-Dichloroimidazol
<i>Hdmim</i>	4,5-Dimethylimidazol
<i>Hfnim</i>	4-Formyl-5-methylimidazol
<i>Hhmim</i>	4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol
<i>Him</i>	Imidazol
IBU	inorganic building unit
IR	Infrarot
IRMOF	Isorecticular Metal-Organic Framework
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LEI	lower electron image
MD	Molekulardynamik
MeOH	Methanol
Mod	Modulator

MOF	Metal-Organic Framework
<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	<i>n</i> -Butylamin
NLDFT	nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
NMR	nuclear magnetic resonance
PrOH	Propanol
PSD	positional sensitive detector
PSE	postsynthetic exchange
REM	Rasterelektronenmikroskop
RCSR	Reticular Chemistry Structure Research
SALE	solvent-assisted linker exchange
sBf	statistischer Besetzungsfaktor
SEI	secondary electron image
SIM	Substituted Imidazolate Framework
STP	standard temperature and pressure
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
UFF	Universal Force Field
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

# 1 Einleitung

Die Materialklasse der porösen kristallinen Feststoffe gilt derweil als wesentlicher Bestandteil vieler Bereiche industrieller Prozesse.<sup>[1-3]</sup> In der anorganischen Chemie bilden diesbezüglich Zeolithe die wohl am umfangreichsten untersuchte Substanzklasse. Ausgezeichnet durch ihre vielfältige, molekular dimensionierte Porenstruktur sowie die im Allgemeinen hohe thermische und chemische Beständigkeit finden sich Zeolithe unter anderem als Adsorbentien oder Ionenaustauscher in breiten Anwendungsfeldern verschiedener Wirtschaftszweige wieder.<sup>[4]</sup>

Einen nach wie vor andauernden Fortschritt erlebt dieses Forschungsgebiet seit der Entwicklung von Metall-organischen Gerüsten (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs).<sup>[5-8]</sup> Die Strukturen dieser Materialien bestehen aus anorganischen Knotenpunkten, die über mindestens zweizählige organische Brückenliganden (Linker) zu Koordinationsnetzwerken mit potenziellen Hohlräumen verbrückt werden.<sup>[9]</sup> Der modulare Aufbau und die damit verbundene theoretisch unendliche Anzahl möglicher Kombinationen von Knotenpunkten und Linkern erlauben nicht nur die Realisierung verschiedener Porengrößen und -geometrien sondern bieten auch weitreichende Möglichkeiten zur anwendungsorientierten Funktionalisierung der Materialien.<sup>[10,11]</sup>

Wenn auch einige MOFs mit Abstand die höchsten spezifischen Oberflächen unter den porösen Materialien aufweisen,<sup>[12]</sup> erfüllen nur wenige Vertreter dieser Klasse die Anforderungen an industrielle Prozesse, die üblicherweise bei hohen Temperaturen (Katalyse) oder in sauren/basischen bzw. wässrigen Medien (Separation) ablaufen. Einer der wesentlichen Nachteile ist deren im Allgemeinen geringe Hydrolysebeständigkeit und thermische Stabilität,<sup>[13]</sup> sodass bislang keine Anwendung im größeren Maßstab realisiert werden konnte. Diesbezüglich zeigt die Untergruppe der zeolithischen Imidazolat-Gerüste (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*, ZIFs) herausragende Eigenschaften. Neben den Vorzügen des modularen Aufbaus zeichnen sich einige dieser Verbindungen durch ihre hohe chemische und thermische Belastbarkeit aus.<sup>[14,15]</sup> Den strukturellen Aufbau von ZIFs bilden tetraedrisch koordinierte, hauptsächlich zweiwertige Übergangsmetallkationen, die über Imidazolat-Linker zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Der Metall-Imidazolat-Metall-Brückenwinkel entspricht dabei dem mittleren Si-O-Al-Brückenwinkel in Aluminosilicaten von  $\approx 145^\circ$ , sodass ZIFs häufig Zeolith-analoge Topologien aufweisen.<sup>[16,17]</sup>

Wegen des weitgehenden Fehlens mechanistischer Kenntnisse müssen bei der Herstellung von ZIFs in der Regel explorative Ansätze verfolgt werden.<sup>[18–21]</sup> Dies führt dazu, dass die Charakteristika und potenziellen Anwendungsmöglichkeiten neuer Gerüstverbindungen erst im Anschluss an deren Synthesen genauer bestimmt werden können. Eine wesentliche Herausforderung liegt somit in der Entwicklung effektiver und systemübertragbarer Synthesestrategien, mit denen gezielt Materialien mit prognostizierten Attributen erhalten werden können. Diesbezüglich sind ZIF-Systeme, bei denen mehrere polymorphe Formen auftreten von besonderem Interesse.<sup>[22,23]</sup> Einzelne Polymorphe eines Systems unterscheiden sich in ihrer Kristallstruktur und weisen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Ist dabei die Synthese der thermodynamisch stabilsten polymorphen Form, beispielsweise wegen fehlender Porosität, nicht prioritär, erfordert der Zugang zu den metastabilen Phasen unter Normalbedingungen ein fundiertes Verständnis hinsichtlich der Phasenbildung.

Ferner ist es häufig von Vorteil, wenn ZIFs in nanokristalliner Form mit einheitlichen Partikelgrößen und gut definierten Morphologien verfügbar sind.<sup>[24–26]</sup> Im Vergleich zur Anwendung von Mikrokristallen ist damit beispielsweise im Bereich der Sensorik eine schnellere Reaktion auf Analyten zu erwarten und in der Stofftrennung eine leichtere Einarbeitung sowie höhere Effizienz in Mixed-Matrix-Membranen möglich.<sup>[27–30]</sup> Eine wirksame Strategie zur größen- und auch phasenselektiven Synthese bietet dabei die Koordinations-/Deprotonierungsmodulation.<sup>[20]</sup> Diese beinhaltet den Zusatz einzähniger organischer Moleküle (Modulatoren), die mit den verbrückenden Linkern in eine Konkurrenzreaktion treten und/oder diese deprotonieren und dadurch die Kinetik (Partikelgröße) sowie Thermodynamik (Ausbeute) der Reaktion beeinflussen.<sup>[31,32]</sup>

In der vorliegenden Arbeit sollten systematische Untersuchungen an Zink(II)-Imidazolat-Gerüsten mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern unter mehreren Gesichtspunkten erfolgen. Im Hinblick auf potenziell mögliche Anwendungen, wie etwa bei der Separation von organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen, wurde der Schwerpunkt auf ZIFs mit dem hydrophoben 4,5-Dichloroimidazolat-Linker ([Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-System) gelegt.<sup>[33,34]</sup> Ein Fokus lag auf der weiterführenden Erforschung der modulierten Raumtemperatursynthese von nanokristallinem ZIF-71, einem Polymorphen des Systems mit **RHO**-Topologie und permanent poröser Gerüststruktur.<sup>[32,35]</sup> Im Vordergrund stand die Verständnisvertiefung hinsichtlich der Funktion der eingesetzten Modulatoren in Abhängigkeit von ihren physikochemischen Eigenschaften (v. a. Lewis- und Brønsted-Basizität) und deren Einfluss

auf die Produktausbeute sowie die resultierende Teilchengröße. Mit dem Ziel modulierte Synthesen in Zukunft gezielt und systemübergreifend planen zu können wurde ein Konzept entwickelt, in dem die Wirkungsweise eines Modulators auf dessen Brønsted-Basizität reduziert und anhand von  $pK_S$ -Werten abgeschätzt werden kann. Durch die Anwendung dieses Konzeptes gelang es die modulierte ZIF-71-Synthese im Hinblick auf die Ausbeuten sowie auch (bedingt) auf die Partikelgrößenkontrolle zu optimieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden darüber hinaus Verfahren für die Herstellung von Nanomaterialien mit hierarchischen Porenstrukturen entwickelt, die neben dem ZIF-71-Mikroporensystem in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen unterschiedlich strukturierte Meso- und Makroporen aufweisen. Die Stabilitäts- und Porositätseigenschaften dieser Materialien wurden anhand ausgewählter Produkte detailliert und vergleichend charakterisiert. Zur Untersuchung der allgemeinen Anwendbarkeit der Synthesen auf weitere ZIFs mit 4,5-disubstituierten Linkern und **RHO**-Topologie wurde versucht die erarbeitete Methode auf die Herstellung der Zn-ZIFs mit den Linkern 4-Formyl-5-methylimidazol (*fmim*, ZIF-93), 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol (*hmim*, ZIF-97) und 4,5-Dimethylimidazol (*dmim*, ZIF-25) zu übertragen.<sup>[36]</sup> Unter diesen isoretikulären Gerüstverbindungen ist ZIF-25 aufgrund seiner (wahrscheinlich) hydrophoben Porenstruktur für die Alkohol-Wasser-Separation eine weitere interessante, jedoch experimentell<sup>[36]</sup> nur sehr wenig untersuchte Verbindung. Mit dem Ziel zur weiterführenden Charakterisierung wurden Syntheseprotokolle für den benötigten *Hdmim*-Linker sowie die Gerüstverbindung selbst erarbeitet. Im Vordergrund stand dabei die Synthese von Nanokristallen, die zur Einarbeitung in Mixed-Matrix-Membranen geeignet wären.

Während erster, vorhergehender Untersuchungen<sup>[32]</sup> zur Nanokristallbildung von ZIF-71 wurde dessen lösungsvermittelte Umwandlung in eine neue Verbindung mit der gleichen chemischen Zusammensetzung beobachtet. Zwar konnte die Gerüsttopologie der bis dahin als echte polymorphe Form angesehenen Verbindung eindeutig als **SOD** identifiziert werden, deren genaue Struktur musste jedoch aufgrund der schlechten Streueigenschaften und möglichen Verzwilligung der Einkristalle als nicht befriedigend gelöst angesehen werden.<sup>[32]</sup> Ein weiteres Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag daher auf der Entwicklung einer Synthesemethode zur Darstellung dieser Verbindung mit verbesserter Kristallinität als Grundlage für eine detaillierte Aufklärung deren komplizierter Kristallstruktur. Darüber hinaus sollte die mögliche Existenz weiterer metastabiler polymorpher Formen in diesem System experimentell überprüft werden. Neben den bereits zuvor theoretisch vorhergesagten topologischen Polymorphen<sup>[37]</sup> wurde dazu in Kooperation mit

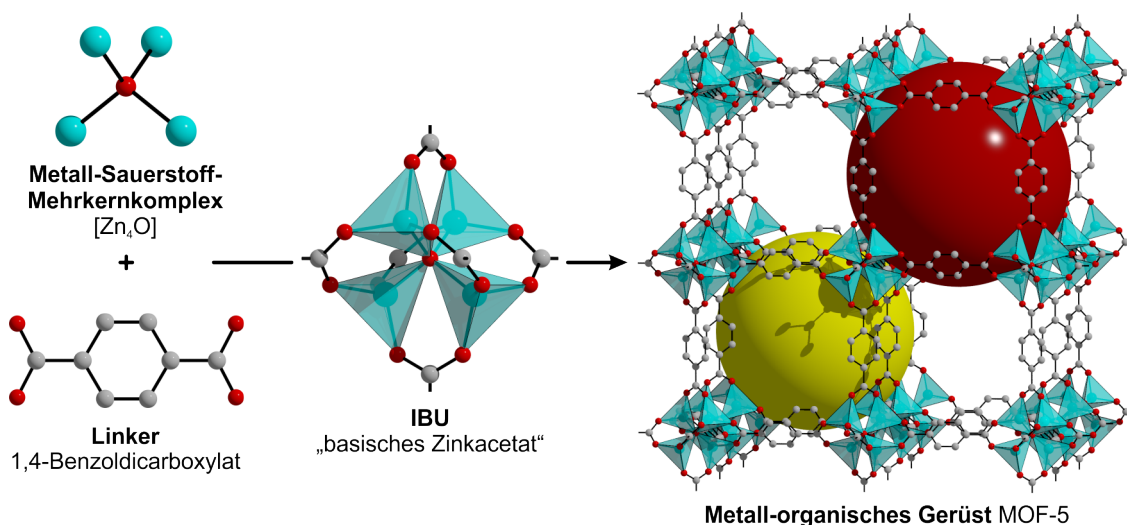
der Arbeitsgruppe von Dr. STEFANO LEONI erstmals das mögliche Auftreten von Konformationspolymorphen mit **SOD**-Topologie eingehend theoretisch in Betracht gezogen. Einige der generierten, neuen Konformationspolymorphe wurden mittels DFT-Rechnungen optimiert. Aufbauend auf einigen vorhergehenden Arbeiten<sup>[38]</sup> führte die explorative Erforschung des  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Systems zur erfolgreichen synthetischen Realisierung eines der vorhergesagten hypothetischen Konformationspolymorphe. Mit Hilfe von MAS-NMR-spektroskopischen Analysen konnte dessen Struktur über Rietveld-Verfeinerungen bestätigt werden. Basierend auf diesem neu entdeckten Polymorphen und den über die MAS-NMR-Spektroskopie gewonnenen Informationen gelang über die Entwicklung geeigneter Strukturmodelle schließlich eine Strukturlösung der ersten **SOD**-Verbindung mit befriedigenden Rietveld-Verfeinerungen. Systematische Untersuchungen zur Bildung dieser beiden Gerüstverbindungen legten nahe, dass sie möglicherweise die Endglieder einer kompletten Reihe von Intermediaten mit geordneten bis hin zu maximal fehlgeordneten Strukturen hinsichtlich der Linkerorientierungen sind. Neben der Ausarbeitung direkter und indirekter Synthesemethoden erfolgte eine gegenüberstellende Charakterisierung der beiden **SOD**-Verbindungen, die erstmalig den Einfluss von Realstruktureffekten (statische Linkerfehlordnung) auf das Sorptionsverhalten und die Gerüstflexibilität von ZIFs belegte.



## 2 Allgemeine Grundlagen

### 2.1 Metall-organische Gerüste (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*)

Metall-organische Gerüste (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*) sind Verbindungen, in denen sich wiederholende Koordinationseinheiten aus anorganischen Knotenpunkten und organischen Liganden mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (Linker) in eine, zwei oder drei Dimensionen unendlich ausdehnen. Die resultierenden Koordinationsnetzwerke können aus quervernetzten Ketten, Schichten oder Gerüsten bestehen und weisen potenzielle Hohlräume auf.<sup>[5–9]</sup> Die Knotenpunkte werden aus einzelnen Metallkationen oder Metall-Sauerstoff-Mehrkernkomplexen gebildet. Als Linker dienen lineare, aber auch gewinkelte oder verzweigte Moleküle mit zwei oder mehr Lewis-basischen und zur Ausbildung von koordinativen Bindungen fähigen funktionellen Gruppen. Durch die gezielte Wahl und Kombination dieser Komponenten lässt sich die Koordinationseinheit systematisch aufbauen und die resultierende Struktur maßgeblich beeinflussen. Das Metallkation wirkt dabei aufgrund dessen bevorzugter Koordinationszahl auf die vorliegende Koordinationsgeometrie (z.B. tetraedrisch, oktaedrisch). Die aus Metallkationen und koordinierenden Linkeratomen bestehenden Mehrkernkomplexe werden zu anorganischen Baueinheiten (*inorganic building units, IBUs*) zusammengefasst. Deren Aufbau reicht von simplen bis hin zu komplexen Geometrien mit 12 oder mehr Verbrückungsstellen, wodurch die strukturelle Vielfalt zusätzlich erhöht wird.<sup>[39]</sup> Zu den häufig verwendeten Metallkationen zählen Zn(II), Cu(II), Co(II) aber auch Mn(II) oder Zr(IV). Darüber hinaus bieten insbesondere die gezielt synthetisierbaren organischen Linker weitreichende Möglichkeiten zur Verknüpfung der anorganischen Knotenpunkte. Neben aliphatischen oder aromatischen, unterschiedlich substituierten Polycarbonsäuren werden auch Polypyridine verwendet. Deren funktionelle Gruppen basieren auf neutralen oder anionischen Sauerstoff- sowie neutralen Stickstoffatomen. Durch ihre Länge und Geometrie definieren die Linker den Abstand zwischen den anorganischen IBUs und/oder sind selbst Knotenpunkte der Netzwerke. Ferner beeinflussen sie durch den chemischen Charakter der Substituenten auch viele Eigenschaften der späteren Verbindung. Wie in Abbildung 1 am Beispiel der prototypischen Verbindung MOF-5 (IRMOF-1) gezeigt ist, können über den modularen Aufbau poröse Gerüste mit hohen inneren Oberflächen



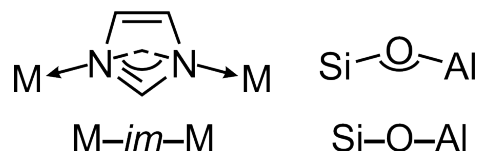
**Abbildung 1:** Darstellung zu dem Prinzip des modularen Aufbaus von MOFs am Beispiel von MOF-5. Die Metall-Sauerstoff-Mehrkernkomplexe bestehen aus [Zn<sub>4</sub>O]-Tetraedern. Darin werden die Zink(II)-Kationen paarweise über die funktionellen Gruppen der 1,4-Benzoldicarboxylat-Linker überkappt und bilden mit deren Kohlenstoffatomen eine oktaedrische IBU („basisches Zinkacetat“)<sup>[40]</sup>. Diese werden über die Linker entlang der kubischen <100> Richtungen zu einem porösen Gerüst mit alternierend kleineren (gelbe Kugel) und größeren (dunkelrote Kugel) Hohlräumen verbrückt (türkis: Zn, rot: O, grau: C). Angepasst nach [5].

und geringen Gerüstsdichten erhalten werden. Deren Strukturen können zudem interessante optische<sup>[41]</sup> oder katalytische<sup>[42]</sup> Eigenschaften aufweisen. Die Vielfalt dieser Materialklasse ermöglicht somit die Erschließung potenzieller Applikationen in der Gasreinigung bzw. -separation<sup>[43]</sup>, heterogenen Katalyse<sup>[44]</sup> und Sensorik<sup>[45]</sup> sowie in Bereichen der Biomedizin zur gezielten Wirkstofffreisetzung<sup>[46]</sup> oder im Abbau von toxischen Substanzen<sup>[47]</sup>.

## 2.2 Zeolithische Imidazolat-Gerüste (*Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs*)

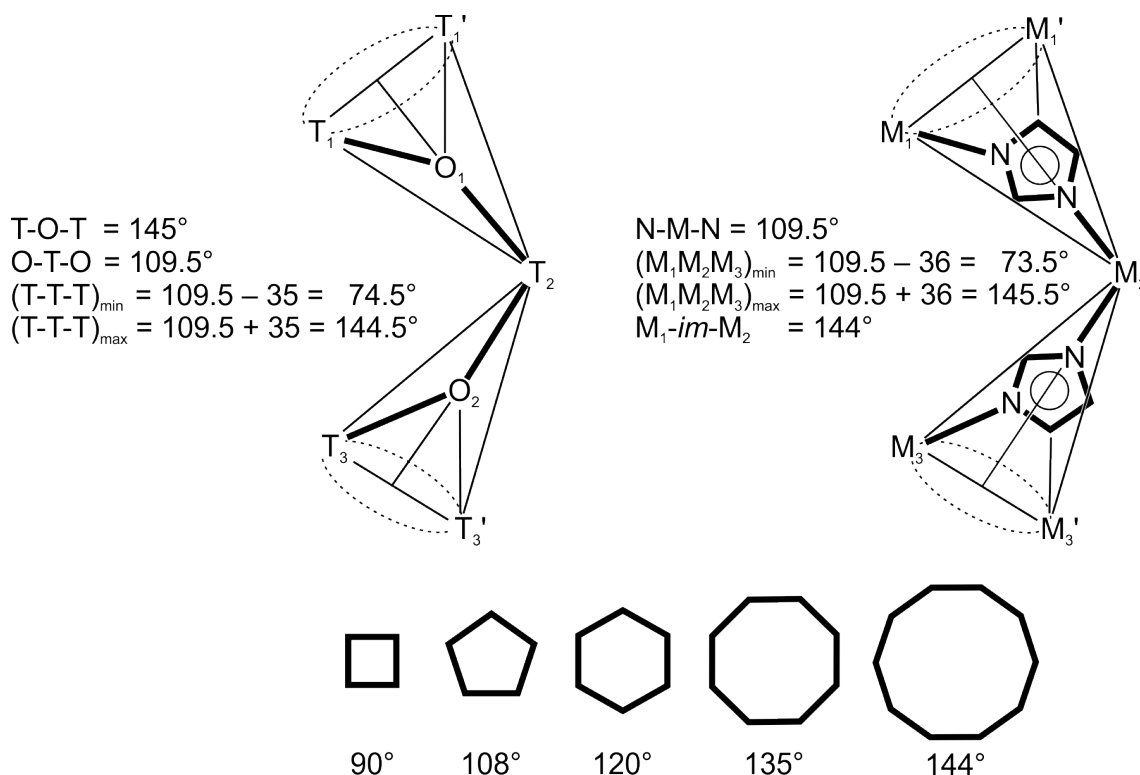
Eine Untergruppe der MOFs bilden die zeolithischen Imidazolat-Gerüste (*Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs*). Deren dreidimensionale Gerüststrukturen bestehen aus tetraedrisch koordinierten, meist zweiwertigen Übergangsmetallkationen, wie Zn(II), Co(II) oder auch Cd(II), die über Imidazolat oder Imidazolat-Derivate miteinander verbrückt werden. Die namensgebende Analogie zu porösen anorganischen Zeolithen (und Zeotypen) resultiert aus der Geometrie des *N*-Heterocyclus sowie den Positionen der koordinierenden Stickstoffatome. Diese führen dazu, dass der *M-im-M*-Brückenwinkel (*M*: Übergangsmetallkation, *im*: Imidazolat) ungefähr 145° aufweist und somit dem mittleren *T-O-T*-Brückenwinkel (*T*: Si/Al) in den (alumo-)

silicatischen Zeolithen mit Tetraedergerüststrukturen ähnelt (Abbildung 2). Folglich haben ZIFs Gerüststrukturen mit zugrundeliegenden Zeolith-analogen Topologien.



**Abbildung 2:** Veranschaulichung des  $M-im-M$ -Brückenwinkels in ZIFs, der mit ungefähr  $145^\circ$  dem mittleren  $Si-O-Al$ -Brückenwinkel in Zeolithen entspricht.

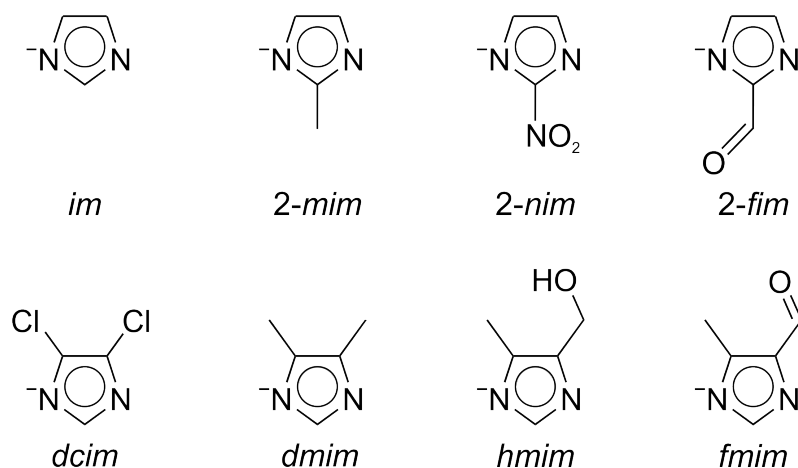
Die topologische Vielfalt dieser beiden Verbindungsklassen ist dabei auf die Rotationsfreiheit der T-O- bzw. M-N-Bindungen innerhalb der Tetraedereinheiten zurückzuführen. Dadurch kann der einschließende Winkel zwischen drei benachbarten Tetraederzentren über einen weiten Bereich von ca.  $74$  bis  $145^\circ$  variieren, was die Ausbildung von vier- bis zu zehngliedrigen Ringen als Baueinheiten für zahlreiche Gerüststrukturen bietet (Abbildung 3).<sup>[16]</sup> Auch wenn ZIFs per Definition poröse Strukturen mit potentiell zugänglichen Hohlräumen sind, existieren viele dichte Imidazolol-Gerüste, die in der Regel fälschlicherweise ebenfalls in die Kategorie der MOFs bzw. ZIFs eingruppiert werden.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Rotationsfreiheit von T-O- und M-N-Bindungen in Zeolithen bzw. ZIFs mit Angaben zu den möglichen Winkeln (oben) sowie die daraus resultierenden, möglichen Ringe als Baueinheiten (unten). Angepasst nach [16].

Bis zum Jahr 2010 wurden 105 ZIFs mit mehr als 30 unterschiedlichen Topologien synthetisiert, von denen auch einige bislang bei Zeolithen nicht beobachtet wurden.<sup>[17]</sup> Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Topologie wird die Kristallstruktur auf ein periodisches Netz reduziert, in dem die Metallkationen auf den Ecken und die Linker auf den verbindenden Kanten liegen. Entsprechend der Topologie-Datenbank RCSR (*Reticular Chemistry Structure Research*) wird für deren Notation ein Dreibuchstabencode verwendet. Zeotype Topologien werden mit drei fett und großgeschriebenen Buchstaben in Anlehnung an die jeweilige Zeolith-Topologie oder den Gerüsttyp beschrieben. Als Beispiel sei das prototypische Zink(II)-2-methylimidazol ZIF-8 zu nennen, dessen Topologie **SOD** mit derjenigen des Zeolithen Sodalith übereinstimmt. Bei ZIFs mit Topologien, die von Zeolithen nicht bekannt sind, werden drei fett und kleingeschriebene Buchstaben verwendet. Häufig ist dies die abgekürzte Form einer bestimmten Substanz oder Verbindung mit charakteristischer Struktur (z. B. **dia**: kubisches Diamantnetz).<sup>[48,49]</sup>

Welche Topologie ausgebildet wird hängt neben den Synthesebedingungen, wie z. B. dem Lösungsmittel und eventuellen Syntheseadditiven, maßgeblich auch von den Imidazol-Substituenten und den damit während der Bildungsprozesse auftretenden attraktiven oder repulsiven *inter*-Linker Wechselwirkungen ab.<sup>[17]</sup> Wie die Zusammenstellung einiger, auch in dieser Arbeit verwendeter, Imidazol-Linker in Abbildung 4 zeigt, kann es sich bei den Substituenten um simple Methyl-, aber auch postsynthetisch modifizierbare Carbonylgruppen handeln. Die Möglichkeit Linker mit unterschiedlichen Funktionalitäten in 2-, 4- und/oder 5-Position am Imidazol-Ring zu verwenden bietet jedoch nicht nur den Aufbau strukturell vielfältiger



**Abbildung 4:** Strukturformeln einiger ausgewählter sowie in dieser Arbeit verwendeter 4,5-disubstituierter Imidazol-Linker: Imidazol (*im*), 2-Methylimidazol (*2-mim*), 2-Nitroimidazol (*2-nim*), 2-Formylimidazol (*2-fim*), 4,5-Dichloroimidazol (*dcim*), 4,5-Dimethylimidazol (*dmim*), 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol (*hmim*), 4-Formyl-5-methylimidazol (*fmim*).

Gerüste. Darüber hinaus können ZIFs anwendungsorientiert z. B. mit hydrophilen bzw. hydrophoben inneren Oberflächen synthetisiert oder zur Herstellung von Membranen kovalent an Trägerkeramiken gebunden werden.<sup>[50]</sup>

Des Weiteren lassen sich durch den Einsatz zweier verschiedener Linker Heterostrukturen erzeugen, die neben neuen physikochemischen Eigenschaften auch Topologien aufweisen können, welche bei Verwendung der einzelnen Linker nicht auftreten. Wie die Synthesen von Zn-ZIFs unter Verwendung von 2-Nitroimidazolot in Kombination mit 4,5-Dichloroimidazolot (und weiteren Linkern) zeigten, entstehen dabei Strukturen mit **GME**-Topologie, wohingegen ZIFs mit den jeweils einzelnen Linkern davon abweichende Topologien aufweisen.<sup>[51]</sup>

Während die Abstände zwischen den Tetraederzentren in Zeolithen ca. 3 Å betragen, werden in ZIFs, bedingt durch die im Vergleich zu den verbrückenden Sauerstoffatomen längeren Imidazolot-Linker, M···M-Abstände von ca. 6 Å vorgefunden.<sup>[14]</sup> Dies führt bei ZIFs zur Ausbildung von großen Hohlräumen mit Durchmessern von bis zu 35 Å (ZIF-100)<sup>[52]</sup> und hohen spezifischen Oberflächen, die für Anwendungen in Bereichen der Gasspeicherung von enormer Wichtigkeit sind. Da die Linker auch gleichzeitig sterisch anspruchsvoller sind, bilden die hohlraumverbindenden, kleineren Porenfenster den limitierenden Faktor für die Aufnahme bzw. Diffusion von Gästen. Wie auch bei den rein anorganischen porösen Gerüsten lassen sich diese Molekularsieb-Eigenschaften in der physikalischen Stoffseparation anwenden. Darüber hinaus erweisen sich einige ZIFs auch bei der selektiven Gasseparation als vielversprechende Materialien. Dazu gehören die ZIFs -68, -69 und -70 (**GME**-Topologie), welche hohe spezifische Oberflächen von bis zu 1970 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> aufweisen und bei der Separation von CO<sub>2</sub>/CO-Gemischen eine erhöhte Selektivität hinsichtlich der Adsorption von CO<sub>2</sub> zeigen. Verbunden mit der hohen spezifischen Oberfläche resultiert die Affinität gegenüber CO<sub>2</sub> in einer verbesserten Aufnahmekapazität. So können beispielsweise in 1 L ZIF-69 bei 0 °C und unter Normaldruck bis zu 83 L CO<sub>2</sub> gespeichert werden.<sup>[53]</sup>

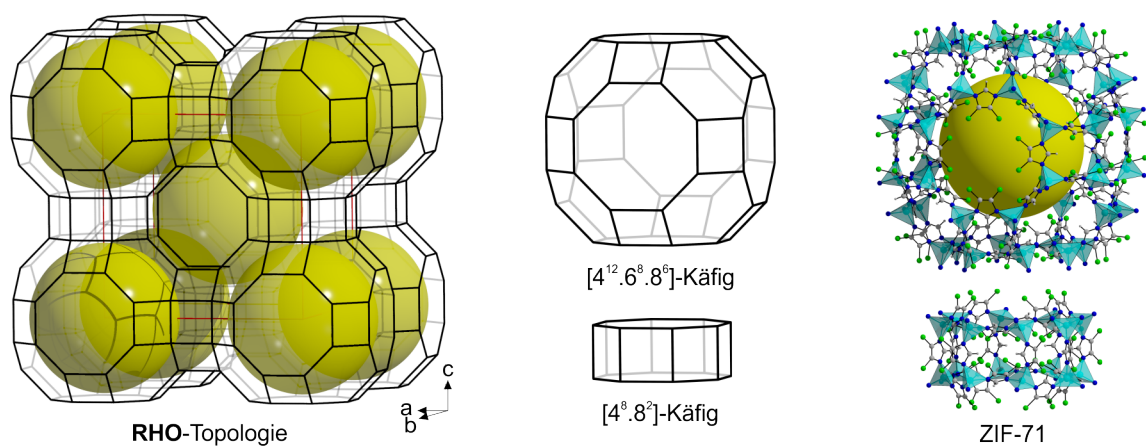
Die Anwendungen in industriellen Verfahren stellen hinsichtlich der chemischen und thermischen Stabilität hohe Anforderungen an MOFs. Viele dieser Prozesse laufen in wässrigen Milieus (Wasserdampfpreformation oder Meerwasserentsalzung) oder unter hohen Temperaturen (katalytische Reaktionen) ab. Beschädigungen der Kristallstruktur etwa durch Feuchtigkeit (Hydrolyse) während des laufenden Prozesses oder während der regenerativen Behandlung des Materials schränken dessen Anwendbarkeit enorm ein. So zeigen viele auf Carboxylat-Linkern basierende MOFs eine nur geringe Hydrolysebeständigkeit. Bei fortschreitendem Austausch

der Brückenliganden durch etwa Hydroxidionen und/oder Wassermoleküle treten Beschädigungen bis hin zum vollständigen Kollabieren des Gerüsts ein.<sup>[13]</sup> Diesbezüglich kam ZIFs großes Interesse zu. Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse weisen erhöhte thermische Stabilitäten auf und sind auch bei Temperaturen von 100 °C gegenüber gängigen Lösungsmitteln, wie Methanol (MeOH), Benzol und Wasser aber auch Natronlauge, über einen längeren Zeitraum (weitestgehend) inert.<sup>[14]</sup> Der Grund für die Hydrolysebeständigkeit liegt in der hydrophoben Natur der Imidazolat-Linker sowie ihrer tetraedrischen Koordination, wodurch sie die Zn(II)-Kationen effektiv vor Wasser und/oder Hydroxidionen abschirmen. Darüber hinaus erfordert der Bruch der im Vergleich zu Carboxylat-Metall- stärkeren Imidazolatstickstoff-Metall-Bindungen eine höhere Aktivierungsenergie.<sup>[13]</sup> Die relative Stärke dieser M–N-Bindung ist dabei näherungsweise proportional zu der Säurekonstante für die Deprotonierung des korrespondierenden Imidazols.<sup>[54]</sup>

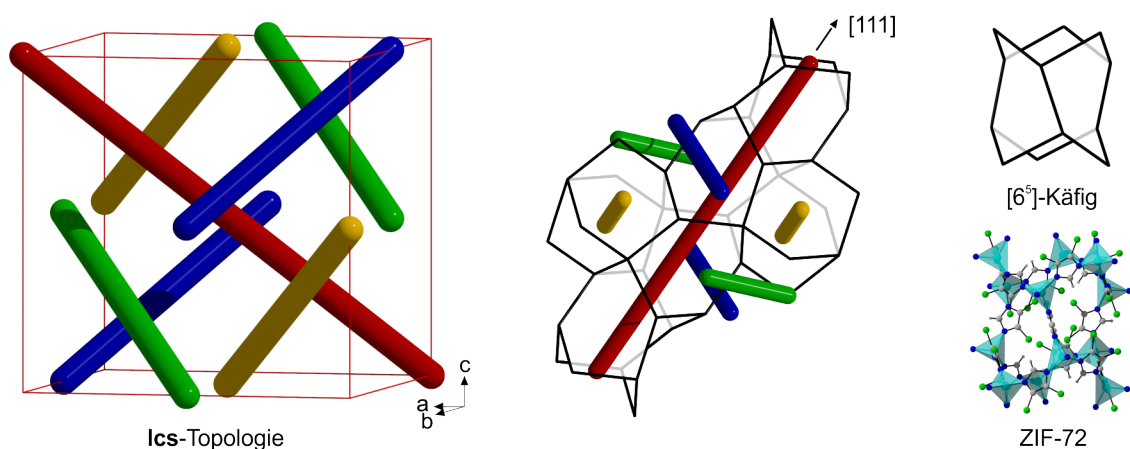
Aufgrund der flexiblen M–N-Bindung sowie der gewinkelten Geometrie des Imidazolat-Linkers kommt es häufig vor, dass in einem ZIF-System unterschiedliche Strukturen mit identischer chemischer Zusammensetzung auftreten. Werden die jeweiligen Gerüststrukturen dabei nicht durch eingelagerte Lösungsmittelmoleküle stabilisiert, handelt es sich um echte Polymorphe eines Systems (vgl. Kapitel 2.3). Substituenten am Imidazolat-Ring schränken im Allgemeinen die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten des Linkers ein. Daher treten bei deren Anwesenheit im Vergleich zu Systemen mit dem unsubstituierten Imidazolat seltener Polymorphe auf. Auch in einigen auf Zn(II)-Kationen basierenden ZIF-Systemen mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern werden Gerüststrukturen mit unterschiedlichen Topologien erhalten. Hierzu zählt ebenso das im Fokus dieser Arbeit stehende  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System, in dem BANERJEE *et al.* mit Hilfe von Hochdurchsatz-Synthesen zwei Polymorphe mit den Bezeichnungen ZIF-71 bzw. ZIF-72 herstellen konnten.<sup>[53]</sup>

Das permanent poröse ZIF-71 hat die Zeolith-analoge **RHO**-Topologie (Abbildung 5). Diese besteht aus abgestumpften Kuboktaedern ( $[4^{12}.6^8.8^6]$ - oder  $\alpha$ -Käfig), die entlang der kubischen  $\langle 100 \rangle$  Richtungen über Doppel-Achtringe ( $[4^8.8^2]$ -Käfig) miteinander verbunden sind. Im Zentrum von acht kubisch angeordneten  $[4^{12}.6^8.8^6]$ -Käfigen entsteht somit jeweils ein weiterer, dazu äquivalenter Käfig. In dem geordneten Kanalsystem haben die primären Hohlräume einen freien Durchmesser von 16.9 Å. Die freien Durchmesser der Sechser- und Achtringe werden durch die hauptsächlich nach innen gerichteten Chlorsubstituenten definiert und betragen 3.9 bzw. 5.4 Å. Die Viererringe sind mit einem freien Durchmesser von lediglich 1.8 Å für den Durchtritt von Gästen zu klein.

Das zweite Polymorph ZIF-72 weist die bei Zeolithen bislang nicht beobachtete **Ics**-Topologie (*lattice complex S\**) auf (Abbildung 6). Die zugrundeliegende Baueinheit bildet ein  $[6^5]$ -Käfig, in dem zwei Sechseringe in Sessel- und drei in Wannenkonformation vorliegen. Die Verbindung dieser Käfige über die Sechseringe in Sesselkonformation führt zu der Ausbildung von hexagonalen Kanälen. Diese stehen wiederum untereinander über die Sechseringe in Wannenkonformation in Kontakt. Insgesamt resultiert eine kubische Stabpackung<sup>[55]</sup> aus hexagonalen Kanälen, die entlang aller kubischen Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  verlaufen. Der Innenraum



**Abbildung 5:** Darstellung der **RHO**-Topologie von ZIF-71 (links) mit den  $[4^{12}.6^8.8^6]$ - und  $[4^8.8^2]$ -Käfigen als zugrundeliegende Baueinheiten (Mitte) sowie entsprechenden Ausschnitten aus der Kristallstruktur (rechts). Die gelben Kugeln symbolisieren den freien Hohlraum (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).



**Abbildung 6:** Darstellung der **Ics**-Topologie sowie Ausschnitt aus der Struktur von ZIF-72. Die kubische Stabpackung (links, zur Vereinfachung ohne Baueinheiten abgebildet) besteht aus entlang aller  $\langle 111 \rangle$  Richtungen verlaufenden hexagonalen Kanälen (Mitte), die sich aus einzelnen  $[6^5]$ -Käfigen zusammensetzen (rechts). Die roten, gelben, blauen und grünen Stäbe repräsentieren den Verlauf der Kanäle (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

der kleinen [6<sup>5</sup>]-Käfige wird annähernd vollständig von den ins Innere gerichteten Chlorsubstituenten ausgefüllt, was die Aufnahme von Gastmolekülen nicht möglich und ZIF-72 zu einer dichten Phase macht.

Der sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmte hydrophobe Charakter von ZIF-71 macht die Gerüststruktur zu einem potenziell geeigneten Material für die Separation von organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen, das unter anderem zur Herstellung von Bioethanol eingesetzt werden könnte. Erste Simulationen zum Adsorptionsverhalten von ZIF-71 prognostizierten eine ungewöhnlich hohe Selektivität für die Alkohole MeOH und Ethanol (EtOH) gegenüber Wasser. Insbesondere bei niedrigen Drücken gelänge nur eine vernachlässigbar geringe Menge Wasser in das Porensystem.<sup>[33]</sup> Die experimentelle Aufnahme von Wasser-Adsorptionsisothermen belegte jedoch, dass die reale Aufnahme höher ist als aus den Simulationen hervorging. Als mögliche Ursache nennen LIVERY *et al.* die an der Oberfläche der Kristalle befindlichen terminalen, nicht deprotonierten Hdcim-Moleküle. Über ihre N-H-Gruppen bieten diese die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, sodass sich an der Oberfläche der Kristalle H<sub>2</sub>O-Monolagen bilden können. Die hydrophoben Eigenschaften von ZIF-71 sind demzufolge intrinsischer Natur und resultieren hauptsächlich aus der inneren Oberfläche der Gerüststruktur.<sup>[34]</sup>

Wie von DONG *et al.* gezeigt, lässt sich ZIF-71 als Schicht auf porösen ZnO Keramikmembranen aufwachsen. Damit durchgeführte Pervaporationsuntersuchungen bestätigten die durch Simulationen vorhergesagte höhere Selektivität für Alkohole (MeOH und EtOH) gegenüber Wasser. Ferner wurde mit der Trennung von Dimethylcarbonat und MeOH gezeigt, dass sich ZIF-71 auch für die Separation von rein organischen Lösungsmittelgemischen eignen könnte.<sup>[56]</sup> LI *et al.* verwendeten erstmals ZIF-71-Kristalle zur Verbesserung der Pervaporationsleistung von Polydimethylsiloxan basierten Mixed-Matrix-Membranen. Experimente zur Trennung von Alkohol (MeOH, EtOH, 2-Propanol (2-PrOH), 2-Butanol (2-BuOH))-Wassergemischen zeigten eine quasi-lineare Steigerung der Alkohol-Separationsfaktoren mit zunehmendem Masseanteil an integriertem ZIF-71. Nach dem Erreichen eines Maximums führte die weitere Beladung jedoch zu einer Abnahme der Membranleistung. Die Autoren gehen von einem Größen-abhängigen Effekt des porösen Füllmaterials aus, indem die integrierten Mikrokristalle ab einem bestimmten Masseanteil Defekte in den Membranen verursachen.<sup>[57]</sup>

Diesbezüglich belegten JAPIP *et al.*, dass derartige Beschädigungen von Membranen bei Verwendung von nanokristallinem ZIF-71 reduziert werden können. Den



Autoren gelang die Herstellung von Mixed-Matrix-Membranen aus Polyimid und ZIF-71-Kristallen mit Durchmessern  $\leq 100$  nm, die selbst bei einer Beladung von 30 Gew% keine Phasentrennung oder Defekte in Form von Rissen bzw. Löchern aufwiesen. Derart hohe Beladungen sind häufig mit der Ausbildung von Agglomeraten verbunden, die zu einer Verringerung der Partikeloberfläche sowie der attraktiven Partikel-Polymer-Wechselwirkungen führen. Dies konnte umgangen werden, indem die Kristalle nach der Synthese nicht getrocknet, sondern in dem als Lösungsmittel verwendeten *N,N*-Dimethylformamid (DMF) weiterverarbeitet wurden. Untersuchungen hinsichtlich der Gastrennungseigenschaften zeigten zwar, dass bei einer Beladung von 20 Gew% ZIF-71 die  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Selektivität geringfügig abnimmt, die  $\text{CO}_2$ -Permeabilität jedoch verdreifacht wird. Darüber hinaus wurde bei der Propylen/Propan-Separation auch ein Molekularsiebeffekt des mikroporösen Füllstoffes sichtbar, der zu einer wesentlich höheren Permeabilität von  $\text{C}_3\text{H}_6$  gegenüber  $\text{C}_3\text{H}_8$  führt.<sup>[58]</sup>

Aktuellere Untersuchungen zur Langzeitstabilität von ZIF-71 zeigten, dass eine Lagerung des aktivierten Pulvers in MeOH, EtOH und auch 1-PrOH bei Raumtemperatur über sieben Tage keinen Einfluss auf die Gerüststruktur hat. Die Lagerung in Wasser führte jedoch im selben Untersuchungszeitraum zu einer partiellen Umwandlung zu ZIF-72. Daraus schlussfolgernd, eignet sich ZIF-71 auch für Langzeitanwendungen zur bereits untersuchten Trennung von rein organischen Lösungsmittel-Gemischen, möglicherweise auch mit einem sehr geringen Anteil an Wasser. Für die Anwendung in einem vorwiegend wässrigen Milieu ist das Imidazolat-Gerüst wahrscheinlich nicht geeignet.<sup>[32]</sup>

Zu den ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten isoretikulären Zn-ZIFs -25 und -97 (RHO-Topologie) mit den Linkern *dmim* bzw. *hmim* werden in der wissenschaftlichen Literatur neben röntgenographischen Untersuchungen und einer experimentellen Charakterisierung der spezifischen Oberfläche vorwiegend theoretische Studien zum Adsorptions- bzw. Separationsverhalten in Abhängigkeit der Imidazolat-Substituenten vorgestellt. MORRIS *et al.* untersuchten mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen in Kombination mit der experimentellen Aufnahme von Adsorptionsisothermen das  $\text{CO}_2$ -Aufnahmevermögen der beiden Gerüstverbindungen. Im Vergleich zu ZIF-25 belegten die Experimente für ZIF-97 ein erhöhtes  $\text{CO}_2$ -Aufnahmevermögen. Den Simulationen zufolge liegt die Ursache in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Adsorbat, die mit abnehmender Symmetrie der Linker zunehmen.<sup>[36]</sup>

Eine weitere theoretische Arbeit beschäftigte sich mit den Untersuchungen neuer Materialien zur Herstellung von Membranen für die Entsalzung von Meerwasser

mit Hilfe der Umkehrosmose. Während früher untersuchte Membrankomponenten, wie Zeolithe oder Kohlenstoffnanoröhren, entweder zu instabil waren (Bruch- bzw. Rissbildung) oder deren quantitative Verfügbarkeit (hoher Preis) eine industrielle Anwendung erschwert hat, bilden thermisch und chemisch stabile ZIFs möglicherweise eine geeignete Alternative. Hinsichtlich der Zurückhaltung von Natriumchlorid aus dem Wasser wären sowohl ZIF-25 (97 %) als auch ZIF-97 (100 %) potenziell geeignet für diese Anwendung. Aufgrund der hydrophoben Substituenten ergaben sich jedoch insbesondere für ZIF-25 bemerkenswerte Ergebnisse. Die Gerüstverbindung zeigte unter allen untersuchten ZIFs die geringste Wasseraffinität sowie den größten Wasserdurchfluss, der ähnlich hoch ausfiel wie bei der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren. Zudem sei die Aktivierungsenergie für den Wassertransport geringer als für das ebenfalls untersuchte ZIF-8, sodass die Autoren ZIF-25 großes Potenzial in der Anwendung zur Wasserentsalzung zusprachen.<sup>[59]</sup> Zur experimentellen Überprüfung der Eignung sind diesbezüglich Untersuchungen zu dessen Langzeitstabilität in Wasser notwendig, wurden in der Literatur jedoch bislang nicht beschrieben.

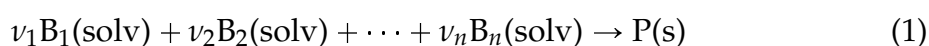
## 2.3 Polymorphie und Phasenumwandlungen

Polymorphie beschreibt die Möglichkeit einer Verbindung bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung in verschiedenen kristallinen Phasen aufzutreten.<sup>[60]</sup> Diese werden als Polymorphe und bei Koordinationsnetzwerken häufig auch als supramolekulare Isomere bezeichnet.<sup>[61,62]</sup> Die Kristallstrukturen von Koordinationsnetzwerken können sich im Aufbau der Gerüste unterscheiden, sodass sie hinsichtlich ihrer Topologie verschieden sind (topologische Polymorphe).<sup>[63]</sup> Darüber hinaus können die Gerüste auch bei übereinstimmender Topologie verschiedene Konformationen, etwa aufgrund von konformativ flexiblen Linkern oder in Form von unterschiedlichen Linkerorientierungen, aufweisen (Konformationspolymorphe oder konformative Polymorphe).<sup>[64]</sup> Mit den strukturellen Unterschieden werden bei einzelnen Phasen in der Regel auch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften beobachtet.<sup>[60,65]</sup>

Bei echten Polymorphen ist die chemische Zusammensetzung nicht nur im Hinblick auf das Gerüst, sondern auch über den gesamten Kristall identisch. Im Gegensatz dazu basiert die Mehrzahl der bekannten polymorphen Koordinationsnetzwerke auf der Anwesenheit von unterschiedlichen Lösungsmittelmolekülen, die während der Synthese in den Hohlräumen eingelagert werden. In solchen

Fällen wird von Lösungsmittel- oder Gast-induzierter Polymorphie gesprochen. Die resultierenden Verbindungen werden häufig (u. a.) als Solvatomorphe oder Pseudopolymorphe bezeichnet. In der wissenschaftlichen Literatur sind die Begriffe jedoch umstritten.<sup>[66,67]</sup> Im Folgenden soll unabhängig davon, ob eine Gerüststruktur Solvenz-moleküle enthält oder nicht, von Polymorphen gesprochen werden. Die genaue Wirkungsweise der eingelagerten Moleküle bleibt überwiegend unklar, beruht jedoch im Prinzip auf deren Funktion als nicht-verbrückender Ligand und/oder strukturdirigierende Gastspezies (Hohlraumfüller). Sind die resultierenden Gerüste stabil genug, sodass sie bei Entfernung der Gäste mittels thermischer Aktivierung und/oder unter reduziertem Druck nicht kollabieren, können über den Umweg der Gast-induzierten Polymorphie echte Polymorphe erhalten werden.<sup>[62,68]</sup>

Welches Polymorph in einem System bei einer Synthese gebildet wird, hängt von vielen Aspekten ab. Neben der Art des Lösungsmittels sind das Syntheseverfahren, Druck und Temperatur sowie die Anwesenheit von Additiven einige entscheidende Faktoren.<sup>[60,65]</sup> Aus thermodynamischer Sicht wird diejenige Phase gebildet, welche zur größten Abnahme der freien Enthalpie  $\Delta G$  führt (Abbildung 7, thermodynamisch begünstigte Phase). Wird eine Reaktion betrachtet, in der  $n$  Arten solvatisierter Baueinheiten  $B_n(\text{solv})$ , beispielsweise Monomere oder unterschiedliche Ringeinheiten, mit dem Stöchiometriekoeffizienten  $\nu$  eine feste kristalline Phase  $P(\text{s})$  ausbilden,



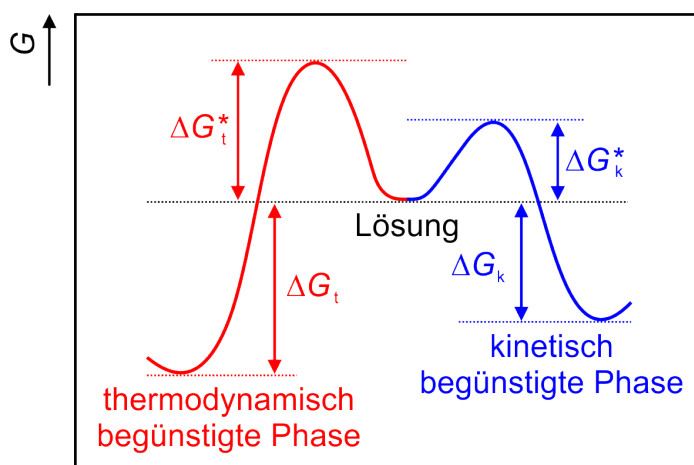
so ist die Änderung der freien Enthalpie dieser Reaktion gegeben durch:

$$\Delta G = \Delta_r G^\circ - \sum \nu_n RT \ln[B_n] \quad (2)$$

Darin beschreiben  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $[B_n]$  die Konzentration der solvatisierten Baueinheiten und  $\Delta_r G^\circ$  die freie Standardreaktionsenthalpie. Letztere ist definiert als Differenz der freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta G_f$  zwischen der kristallinen Phase und den Reaktanden:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta G_{f,P(\text{s})} - \sum \nu_n \Delta G_{f,B_n(\text{solv})} \quad (3)$$

Demzufolge resultiert die thermodynamische Triebkraft zur Bildung einer bestimmten Phase aus einer vergleichsweise niedrigen Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\circ$  und/oder höheren Konzentration der solvatisierten Baueinheiten  $[B_n]$ . Unterschied-



**Abbildung 7:** Verlauf der freien Enthalpie  $G$  bei der Kristallisation einer thermodynamisch bzw. kinetisch begünstigten Phase. Angepasst nach [69].

liche Reaktionsbedingungen können zu einer Umkehrung der thermodynamischen Stabilitäten zweier Polymorphe führen und dadurch eine phasenselektive Synthese ermöglichen. Wie aus den Gleichungen 2 und 3 hervorgeht, hängt die thermodynamische Stabilität einer Phase von ihrer freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta G_{f,P(s)}$  ab, die ihrerseits eine Funktion von ausschließlich physikalischen Faktoren wie Druck und Temperatur ist. Des Weiteren wird der Zusammenhang mit der freien Standardbildungsenthalpie der solvatisierten Baueinheiten  $\Delta G_{f,B_n(solv)}$  und deren Konzentration  $[B_n]$  deutlich, welche wiederum maßgeblich vom verwendeten Lösungsmittel abhängen. Die Solvenzmoleküle können durch supramolekulare, nicht-kovalente Wechselwirkungen Art und Konzentration der gerüstaufbauenden Einheiten beeinflussen und als Hohlräumfüller die Ausbildung einer bestimmten Struktur begünstigen. Infolgedessen können sich die thermodynamischen Stabilitäten von Polymorphen, deren chemische Zusammensetzungen aufgrund der Anwesenheit von Solvenzmolekülen in der Gerüststruktur verschieden sind, durch die Variation des Lösungsmittels ändern.

Dementgegen wirkt die Variation des Lösungsmittels bei der Synthese echter Polymorphe gleichermaßen auf  $\Delta G_{f,P(s)}$ ,  $\Delta G_{f,B_n(solv)}$  und  $[B_n]$ . Deren lösungsmittelabhängiges Auftreten kann bei Betrachtung der Thermodynamik nicht erklärt werden, sondern nur durch kinetische Faktoren.<sup>[62]</sup> Besteht beispielsweise für ein System die Möglichkeit den energetisch ungünstigen Zustand einer Übersättigung (oder Unterkühlung) durch eine schnelle Kristallisation auszuweichen, wird in der Regel zunächst eine Phase gebildet, welche zu einer geringeren als der maximal möglichen Energieabnahme führt (Abbildung 7, kinetisch begünstigte Phase). Verantwortlich dafür ist eine vergleichsweise niedrigere, zu überwindende Aktivierungsenergie-

barriere (Keimbildungsarbeit,  $\Delta G^*$ ). Diese entspricht einem komplexen Übergangszustand in dem die molekularen Baueinheiten eine neue feste Phase in Form von Kristallkeimen mit energiereichen Grenzflächen zur Lösung ausbilden. Die Höhe dieser Energiebarriere hängt nach der klassischen Keimbildungstheorie maßgeblich von der kritischen Größe (Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) ab, den ein Keim aufweisen muss, um durch weiteres Wachstum stabilisiert zu werden.<sup>[65,70]</sup> Insbesondere in diesen frühen Kristallisationsstadien, in denen die Oberfläche die Gesamtenergie eines Keims dominiert und dessen Volumen eine untergeordnete Rolle spielt, können stabilisierende Wechselwirkungen zwischen der Keimoberfläche und den Solvenzmolekülen zur Reduzierung der Aktivierungsenergiebarriere beitragen.<sup>[62]</sup>

Entsteht so zunächst die energetisch ungünstigere (metastabile) Phase, kann der Zustand niedrigster Energie anschließend durch eine schrittweise Umwandlung in das thermodynamisch stabile Polymorph erreicht werden (Ostwaldsche Stufenregel). Da die einzelnen Phasen lokale energetische Minima darstellen, die durch unterschiedlich hohe Energiebarrieren voneinander getrennt sind, können auch thermodynamisch metastabile Polymorphe bei gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck) dauerhaft existieren. In diesen Fällen läuft die Umwandlung in eine thermodynamisch günstigere Phase mit einer vernachlässigbar geringen Geschwindigkeit ab.<sup>[60,65]</sup> Für ein thermodynamisch stabiles Polymorph in einem reinen Stoffsystem gilt, dass  $\Delta G$  bei einer Umwandlung in eine andere Phase positiv ist. Da  $\Delta G$ , wie bereits oben erwähnt, sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig ist, gilt die thermodynamische Stabilität lediglich für einen bestimmten Druck- bzw. Temperaturbereich. Eine Phasenumwandlung kann somit aufgrund der Verringerung von  $\Delta G$  durch Variation von Druck oder Temperatur induziert werden.<sup>[60]</sup>

Während einer fest-fest-Phasenumwandlung können atomare Bewegungen in unterschiedlicher Größenordnung auftreten. Displazive Phasenumwandlungen beinhalten nur kleine Änderungen der Atompositionen oder Rotationen von Molekülen, bei denen lediglich schwache, nicht-kovalente Bindungen wie Wasserstoffbrücken gebrochen werden. Demgegenüber sind rekonstruktive Phasenumwandlungen mit weitreichenden Umorientierungen der Atompositionen verbunden. Diese setzen in der Regel den Bruch und die Neubildung von Bindungen zwischen Atomen voraus.<sup>[60]</sup>

Das gezielte Auffinden neuer metastabiler ZIF-Phasen mit interessanten Eigenschaften hinsichtlich potenzieller Anwendungsmöglichkeiten stellt nach wie vor

eine große Herausforderung dar. Unterstützend zu explorativen Untersuchungen der Phasenbildung werden vermehrt theoretische Strukturvorhersagen und Rechnungen zur Stabilität hypothetischer ZIF-Polymorphe hinzugezogen. Dies erfolgt beispielsweise basierend auf Tetraedernetzwerken experimentell bekannter oder theoretisch vorhergesagter Zeolithe, in denen die Si/Al-Atome durch Übergangsmetallkationen wie Zn(II) und die verbrückenden Sauerstoffatome durch Imidazolat-Linker substituiert werden. Nach anschließender Optimierung mittels DFT- oder Kraftfeldmethoden werden deren relative Totalenergien, in der Regel im gastfreien Zustand, betrachtet.<sup>[71]</sup> Darüber hinaus ermöglichten Kraftfeldmethoden kürzlich die Berücksichtigung von Lösungsmittel in den Hohlräumen sowie der Temperatur.<sup>[72,73]</sup> In den folgenden Abschnitten soll die Polymorphie von ZIFs anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt und auf theoretisch vorhergesagte, hypothetische Phasen im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System detailliert eingegangen werden.

### 2.3.1 Polymorphie und Phasenumwandlungen von ZIFs

Die Polymorphie von ZIFs lässt sich, wie eingangs diskutiert, auf die Rotationsfreiheit der M–N-Bindung und die gewinkelte Geometrie der Imidazolate zurückführen. Die Energiedifferenzen zwischen möglichen Linker-Orientierungen können dabei sehr gering sein. Sie führen jedoch im Allgemeinen dazu, dass unterschiedliche Baueinheiten (Ringarten, Käfige) gebildet werden und die resultierenden Gerüststrukturen in ihrem räumlichen Aufbau verschieden sind. Daher wird bei dieser Verbindungsklasse überwiegend topologische Polymorphie beobachtet.

Besonders ausgeprägt ist die topologische Vielfalt im Zink(II)-Imidazolat-System ( $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ ). Unter Verwendung des unsubstituierten Imidazolat-Linkers ließen sich bislang zehn Polymorphe phasenrein herstellen (**zni**, **coi**, **cag**, **MER**, **GIS**, **DFT**, **crb**, **zec**, **nog** und **neb**).<sup>[17,23]</sup> Deren Charakterisierung zeigte jedoch, dass die Gerüststrukturen überwiegend durch eingelagerte Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden und bei einer Aktivierung kollabieren. Deren Ausbildung kann folglich als Lösungsmittel-induzierte Polymorphie angesehen werden. Vier dieser Phasen konnten hingegen auch im lösungsmittelfreien Zustand erhalten werden und sind folglich echte Polymorphe.<sup>[62]</sup> Unterstützend zur Auffindung weiterer polymorpher Formen untersuchten BABURIN *et al.* mit Hilfe von DFT-basierten Rechnungen (bei 0 K) eine Energielandschaft im  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System. Mit dem Ziel mögliche Zusammenhänge zwischen der strukturellen Geometrie, Topologie, Porosität und der resultierenden Totalenergie offenzulegen, wurden neben sechs der experimentell bekannten zusätzlich 21 weitere hypothetische Phasen generiert und im lösungsmittel-

tefreien Zustand betrachtet. Als energetisch günstigste Phase wurde das synthetisch zugängliche  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -**zni** identifiziert, das den Rechnungen entsprechend den thermodynamischen Grundzustand im Rahmen der betrachteten ZIFs darstellt. Dessen Struktur weist unter den untersuchten Phasen die höchste Dichte ( $1.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) auf und ist nicht porös. Die Phase mit Quarz-analogenem Netz (**qtz**) stellt demgegenüber den energetisch ungünstigsten Zustand dar. Obwohl diese Topologie in Silica-Systemen bei Normaldruck den thermodynamischen Grundzustand bildet,<sup>[48]</sup> wurde bezüglich **zni** eine Energiedifferenz von über  $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  festgestellt. Als mögliche Ursache wird bei der Ausbildung der **qtz**-Topologie eine starke Verzerrung der  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder genannt, in denen N–Zn–N-Bindungswinkel von ca.  $88$  bis  $131^\circ$  vorgefunden wurden. Unter den porösen hypothetischen Gerüstverbindungen liegen einige energetisch sehr nah an experimentellen Phasen. So zeigt beispielsweise der lediglich sehr geringe Energieunterschied zwischen dem bekannten **GIS**- und dem hypothetischen **SOD**-Polymorph ( $< 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), dass weitere metastabile Phasen experimentell zugänglich sein könnten.<sup>[22]</sup> Wie DFT-Rechnungen von LEWIS *et al.* zeigten, verhält sich der Zusammenhang zwischen der Gerüstichte und resultierenden Totalenergie im  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System zudem annähernd linear und ist näherungsweise vergleichbar mit dem bei Zeolithen beobachteten Verlauf.<sup>[71]</sup>

Neben den in diesen beiden Arbeiten untersuchten Strukturmodellen war im  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System ferner eine weitere experimentelle Phase mit **coi**-Topologie bekannt. Diese ist strukturell eng verwandt mit **zni** und weist eine ähnlich hohe Dichte auf. Wie SPENCER *et al.* zeigen konnten, lässt sich die **coi**-Phase bei Raumtemperatur ab einem Druck von  $0.55 \text{ GPa}$  durch eine irreversible Phasenumwandlung aus **zni** herstellen. Diese erfolgt über einen rekonstruktiven Einkristall-zu-Einkristall-Mechanismus, bei dem Bindungsbruch und -bildung kooperativ stattfinden. Damit einher geht die Reduktion der Symmetrie aus der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1cd$  zu deren tetragonalen Untergruppe  $I4_1$  sowie eine leichte Verringerung des Elementarzellvolumens.<sup>[74]</sup>

Fehlende theoretische sowie experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der thermodynamischen Stabilitätsbeziehung zwischen der **coi**- und **zni**-Phase ließen den Grundzustand des  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -Systems bei Normaldruck bis vor Kurzem ungeklärt. Mit Hilfe von temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie und dynamischer Differenzkalorimetrie konnten SCHRÖDER *et al.* jedoch die thermischen Stabilitätsbereiche beider Phasen offenlegen. Den Untersuchungen zufolge durchläuft **coi** ab einer Temperatur von ca.  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  eine endotherme und irreversible Phasenumwandlung zu **zni**. Daraus schlussfolgernd stellt **coi** unterhalb und **zni**

oberhalb der Umwandlungstemperatur den thermodynamischen Grundzustand bei Normaldruck dar.<sup>[23]</sup>

Bemerkenswerterweise können thermisch-induzierte Umwandlungen von ZIFs im  $[\text{Zn}(im)_2]$ -System mit dem Auftreten von amorphen intermediären Phasen verbunden sein.<sup>[75]</sup> Festgestellt wurde dies von der Arbeitsgruppe um CHEETHAM erstmalig für ZIF-4 (**cag**-Topologie), welches durch eine Umsetzung von Zink(II)nitrat-Hexahydrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) mit *Him* in DMF erhalten wurde. Während der Synthese eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle konnten unter Retention der porösen Struktur durch thermische Aktivierung bei 200 °C entfernt werden. Die weitere Erhöhung der Temperatur führte bei 300 °C zu einer irreversiblen Umwandlung in eine amorphe dichte Phase der gleichen chemischen Zusammensetzung (*a*ZIF-4), gefolgt von einer bei ca. 400 °C eintretenden Rekristallisation zu **zni**. Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten und den daraus erhaltenen Paarverteilungskurven belegten die Autoren hinsichtlich der strukturellen Nahordnung eindeutige Parallelen für die drei Phasen (*a*ZIF-4, ZIF-4, **zni**). Bis zu einem Radius von ca. 6 Å, der den Abstand von über *im*-Linker verbrückten Zn(II)-Kationen wiedergibt, zeigen die Kurven einen annähernd identischen Verlauf. Folglich besteht für das amorphe Intermediat, wie auch für die zwei kristallinen Phasen, das gleiche Strukturmotiv der tetraedrischen Koordination von Zn(II)-Kationen durch vier Imidazolat-Linker. Wesentliche Unterschiede in den Kurven wurden erst in der mittelreichweitigen Ordnung für Radien zwischen 10 und 20 Å festgestellt. Ein detaillierteres Strukturbild lieferten umgekehrte Monte-Carlo-Verfeinerungen, in denen ein kontinuierliches Zufallstetraedernetzwerk, ähnlich dem von amorphem Silica, die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Paarverteilungskurve ergab. Demzufolge ähnelt das Gerüst von *a*ZIF-4 weniger einem stark fehlgeordneten kristallinen Netzwerk, sondern entspricht vielmehr einem glasartigen, amorphen Zustand.<sup>[76]</sup> Das Auftreten des amorphen Intermediates lässt vermuten, dass die Nukleation der thermodynamisch stabilen Tieftemperaturphase **coi** eine hohe Aktivierungsenergie erfordert. Bevor der thermodynamische Grundzustand im Hochtemperaturbereich erreicht werden kann, ist die Amorphisierung der energetisch günstigere Zustand.<sup>[23]</sup> Ähnliche Beobachtungen machte die Arbeitsgruppe um CHEETHAM auch bei den Untersuchungen von ZIF-1 und ZIF-3 (**crb**- bzw. **DFT**-Topologie). Die lösungsmittelfreien Gerüstverbindungen werden ab einer Temperatur von ca. 310 °C amorphisiert, bevor ab 370 °C in beiden Fällen die **zni**-Phase rekristallisiert.<sup>[77]</sup>

Eine weitere thermisch-induzierte Phasenumwandlung durchläuft ZIF-4 beim Abkühlen auf kryogene Temperaturen. So stellten WHARMBY *et al.* fest, dass die



poröse **cag**-Phase eine Hochtemperaturform darstellt und bei  $-133\text{ °C}$  in eine Tieftemperaturform mit einem dichten Netzwerk übergeht. *In-situ*-Röntgenbeugungsexperimenten zufolge ist der Phasenübergang mit einer isotropen Kontraktion der Elementarzelle um 23 % verbunden. Mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen einer den kleineren Gitterkonstanten angepassten und geometrieoptimierten Ausgangsstruktur von ZIF-4 konnte belegt werden, dass sowohl Raumgruppensymmetrie als auch Netzwerkkonnektivität unverändert bleiben. Die Phasenumwandlung ist folglich displaziver Natur und nur mit einer Verschiebung der Atompositionen verbunden. Dabei finden leichte Änderungen der Zn–N-Bindungslängen ( $+0.30$  bis  $-0.22\text{ Å}$ ), insbesondere jedoch erhebliche Rotationen der Imidazolat-Linker (bis zu  $69.3^\circ$ ) statt. In Anbetracht der Tatsache, dass die Hoch- und Tieftemperaturformen keine Unterschiede hinsichtlich ihrer Topologie aufweisen, jedoch bei gegebenen Bedingungen (Temperatur) nicht koexistieren können, handelt es sich hierbei um Stimulus-responsive Konformationspolymorphie. Bemerkenswerterweise belegten DFT-Rechnungen sowie dynamische differenzkalorimetrische Messungen eine thermodynamische Stabilisierung der Tieftemperatur- gegenüber der Hochtemperaturform von  $7.4$  bzw.  $8.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Den Autoren zufolge liegt die Triebkraft des endothermen, reversiblen Überganges von der dichten in die poröse Phase in einer Entropiezunahme, die auf eine höhere Gerüstflexibilität in der offenen Struktur zurückgeführt werden kann. Die konzertierte Rotation der Imidazolat-Linker kann jedoch durch eingelagerte Lösungsmittelmoleküle gehemmt werden. So konnte anhand von analogen Untersuchungen an DMF-haltigem ZIF-4 beim Abkühlen keine Phasenumwandlung festgestellt werden.<sup>[78]</sup>

Mit dem Nachweis der Existenz einer nicht-porösen Tieftemperaturform konnte schließlich auch das Adsorptionsverhalten von ZIF-4 eindeutig geklärt werden. Die von BENNETT *et al.* an einem aktivierten Material bei  $-196\text{ °C}$  aufgenommene  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme zeigte einen, von den Standardisothermentypen abweichenden, s-förmigen Verlauf des Adsorptionsastes. Während im Niederdruckbereich praktisch keine Aufnahme von  $\text{N}_2$  festzustellen war, erfolgte ab einem Druck von ca.  $35\text{ kPa}$  ein sprunghafter Anstieg im adsorbierten Volumen von  $10$  auf  $260\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Demzufolge wurde die poröse **cag**-Phase beim Abkühlen auf die Messtemperatur von  $-196\text{ °C}$  zunächst in die dichte Tieftemperaturphase umgewandelt. Bei der anschließenden Gastbeladung führte der innere Druck ab einem bestimmten Bereich (Grenzdruck) zu einer Reorientierung der Imidazolat-Linker, wodurch die Struktur in den ursprünglichen porösen Zustand expandierte und eine effektive Adsorption von  $\text{N}_2$  ermöglichte.<sup>[79]</sup>

Diese Art der displaziven Phasenumwandlung, in der sich eine dichte Struktur infolge einer Gast-induzierten Rotation der Linkermoleküle progressiv oder sprunghaft öffnet wird als *gate-opening* bezeichnet und lässt auf das Vorliegen eines strukturell flexiblen Gerüsts schließen.<sup>[80,81]</sup> Analoges Verhalten konnten AGUADO *et al.* im Hinblick auf die CO<sub>2</sub>-Sorptionseigenschaften des Zink(II)-Benzimidazoles ZIF-7, welches in einer verzerrten **SOD**-Topologie vorliegt, beobachten. Dabei ergab eine bei 30 °C durchgeführte Physisorptionsmessung einen s-förmigen Adsorptionsast sowie eine gleich geformte Hysterese in der Desorption, die mit einem Gast-induzierten und vollständig reversiblen *gate-opening*-Effekt erklärt wurden. Mit Hilfe von CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Druck-abhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Kombination mit Monte-Carlo-Simulationen konnte im Niederdruckbereich eine neue gastfreie Phase mit engeren Porenöffnungen (ZIF-7<sub>np</sub>, *narrow pore*; ZIF-7-II) identifiziert werden, welche ab einem Grenzdruck von ca. 60 kPa (bei 27 °C) in die bereits bekannte, weitporige Phase (ZIF-7<sub>lp</sub>, *large pore*; ZIF-7-I) übergeht.<sup>[82]</sup>

Wie ZHAO *et al.* belegen konnten wird ZIF-7 in der weitporigen Form lediglich bei Anwesenheit von im Gerüst eingelagerten Lösungsmittelmolekülen erhalten. Sowohl eine Desorption unter reduziertem Druck als auch eine thermische Aktivierung führen zu deren Entfernung, wodurch die Phasenumwandlung initiiert wird. Die dabei auftretende, weitergehende Verkippung der ZnN<sub>4</sub>-Tetraeder resultiert in einer Verzerrung der Porenfenster und einer Symmetrierniedrigung aus der Raumgruppe  $R\bar{3}$  in die Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Hauptsächlich betroffen sind dabei die primären Kavitäten innerhalb der ursprünglich höhersymmetrischen Sechseringe, welche durch die Linkerrotation verengt werden und für Gäste nicht mehr zugänglich sind. Insgesamt führt die strukturelle Deformation jedoch zu einer Expansion des Elementarzellvolumens um annähernd 10 % sowie einer Erhöhung des freien Porenvolumens von 23.2 % auf 28.9 %.<sup>[83]</sup> Jüngeren Erkenntnissen von der Arbeitsgruppe um RAVIKOVITCH zufolge, kann die ab einer Temperatur von 100 °C thermisch erzeugte, engporige ZIF-7-II-Phase bei weiterer Temperaturerhöhung wieder in die weitporige, jedoch gastfreie Form ZIF-7-I überführt werden. Dies erfolgt bei 500 °C unter Vakuum oder bei 700 °C unter einer CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>-Atmosphäre.<sup>[84]</sup>

Eine ähnliche Form der reversiblen displaziven Phasenumwandlung, die auf der Rotation der Linkermoleküle beruht, wurde auch bei ZIF-8 festgestellt. Dies ermöglicht eine Diffusion von Molekülen in das poröse Netzwerk, welche einen größeren kinetischen Durchmesser als die kristallographische Porenöffnung der Gerüststruktur aufweisen.<sup>[85-87]</sup> Im Gegensatz zu ZIF-4 und ZIF-7 liegt bei ZIF-8 auch bei kryogenen Temperaturen eine poröse Struktur vor. Die lediglich geringfügige

Umorientierung der verbrückenden Liganden wird als *swing-effect* bezeichnet und äußert sich in zweistufigen Ar- sowie N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen.<sup>[14,86]</sup> Wie auch die Ausgangsstruktur liegt die dabei erhaltene Phase in der kubischen Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  vor und entspricht weitestgehend derjenigen, welche bereits früher durch den Einfluss von hydrostatischem Druck bei 1.47 GPa (in einem MeOH/EtOH-Gemisch) erhalten wurde.<sup>[88]</sup> Neben einer geringen Aufweitung der Ringe, die eine zusätzliche Aufnahme von weiteren Gästen im Porensystem ermöglicht, finden keine signifikanten Veränderungen bezüglich der Ausgangsstruktur statt.

In ZIF-Systemen mit Zn(II) als Kation und 4,5-disubstituierten Linkern sind bislang nur wenige Polymorphe bekannt. Verantwortlich sind dafür vermutlich der sterische Anspruch der Substituenten sowie (bei elektronenschiebenden Gruppen) der von ihnen ausgehende positive induktive Effekte. Dadurch können *inter*-Linker-Wechselwirkungen intensiviert und/oder die Rotationsfreiheit der Zn–N-Bindung verringert werden, wodurch die Anzahl möglicher Gerüsttopologien eingeschränkt wird. So kann neben dem bereits beschriebenen ZIF-7 mit **SOD**-Topologie im Zink(II)-Benzimidazol-System eine **RHO**-Phase (ZIF-11) erhalten werden.<sup>[14]</sup> Ferner ist in diesem System eine Schichtstruktur mit der gleichen Zusammensetzung bekannt (ZIF-7-III), die jedoch nicht unter die Kategorie der ZIFs fällt.<sup>[83]</sup> Ebenso lassen sich im Zink(II)-4-formyl-5-methylimidazol-System zwei Phasen mit **RHO**- (ZIF-93) bzw. **SOD**-Topologie (ZIF-94/SIM-1) herstellen.<sup>[36,89,90]</sup>

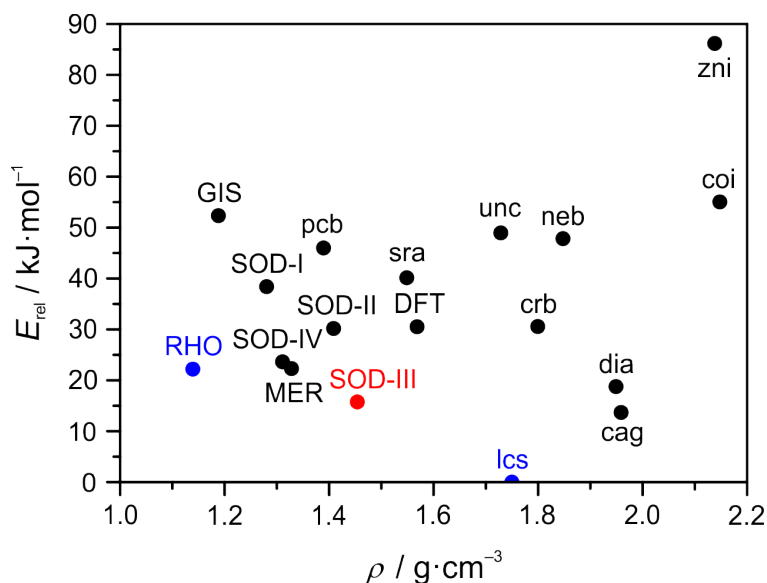
### 2.3.2 Topologische und konformative Polymorphie von ZIFs mit 4,5-Dichloroimidazol-Linkern

Bislang konnten in einem ZIF-System basierend auf Zn(II)-Kationen und 4,5-disubstituierten Linkern nicht mehr als zwei Polymorphe (mit Gerüststrukturen) experimentell nachgewiesen werden. Im [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-System hingegen wurde neben den beiden bereits vorgestellten topologischen Polymorphen, ZIF-71 und ZIF-72 (vgl. Kapitel 2.2), kürzlich von Dr. MARIA SCHWEINEFUSS eine weitere Verbindung mit der gleichen chemischen Zusammensetzung entdeckt.<sup>[32]</sup> Zwar wurde deren Topologie eindeutig als **SOD** identifiziert, eine ausreichend befriedigende Strukturbestimmung konnte hingegen nicht erfolgen. Unterstützend zur strukturellen Aufklärung wurden im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. STEFANO LEONI hypothetische Polymorphe mit **SOD**-Topologie generiert und einige von ihnen mittels DFT-Rechnungen optimiert. Deren Gerüststrukturen liegt zwar die gleiche Topologie zugrunde, sie unterscheiden sich jedoch hinsicht-

lich ihrer Linkerorientierungen und Tetraederverdrehungen weitgehend. Bei den hypothetischen Phasen handelt es sich somit um Konformationspolymorphe. Zur Differenzierung werden die DFT-optimierten **SOD**-Gerüstkonformere im Folgenden mit nachgestellten römischen Zahlen (**SOD-I – IV**) und die experimentell realisierten mit arabischen Zahlen (**SOD-1, 2**) bezeichnet.

Die DFT-Rechnungen<sup>a</sup> ermöglichten eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse im Vergleich zu den experimentellen und weiteren, bereits zuvor<sup>[37]</sup> theoretisch vorhergesagten Phasen. Wie aus dem Energie-Dichte-Diagramm in Abbildung 8 hervorgeht, stellt die **lcs**-Phase (ZIF-72) unter den betrachteten Polymorphen im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System den thermodynamischen Grundzustand dar. Eine weitere Kontraktion der Gerüststruktur führt zu ungünstigen *inter*-Linker Wechselwirkungen und kurzen  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abständen. Aus diesem Grund sind Phasen höherer Dichte, welche im  $[\text{Zn}(\text{im})_2]$ -System energetisch bevorzugt sind (**coi**, **zni**, **cag**), teilweise stark destabilisiert. Die **RHO**-Phase (ZIF-71) weist unter den betrachteten Gerüsten die Struktur mit der höchsten Porosität und geringsten Gerüstsdichte auf und ist gegenüber dem thermodynamischen Grundzustand um  $22.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  destabilisiert. Wie bereits anhand analoger theoretischer Untersuchungen am Zink(II)-2-methylimidazol-System ( $[\text{Zn}(2\text{-mim})_2]$ ) gezeigt werden konnte,<sup>[91]</sup> weisen auch in diesem System poröse hypothetische Phasen, wie **MER** und experimentell bekannte Verbindungen, wie **RHO** lediglich einen geringen Energieunterschied auf. In An-

<sup>a</sup>rVV10 DFT-Funktional @ 0 K, für gastfreie Gerüststrukturen.

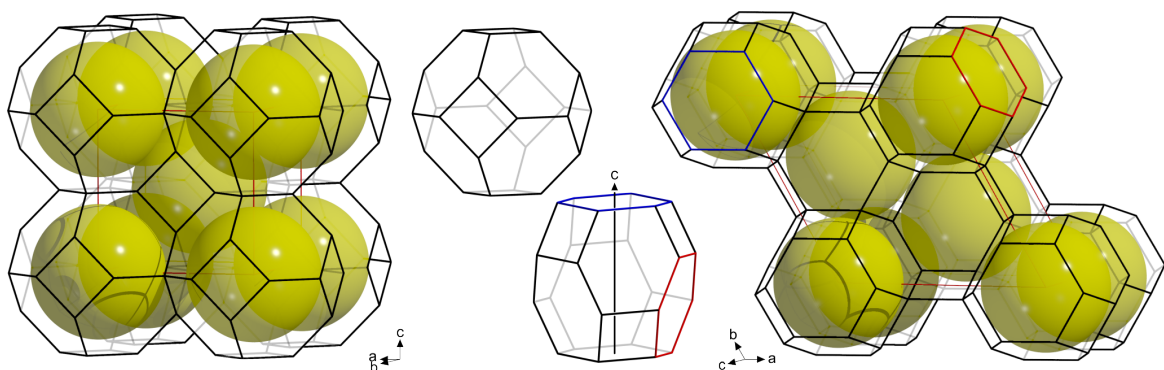


**Abbildung 8:** Energie-Dichte-Diagramm von topologischen und konformativen Polymorphen im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. Hypothetische und aus der Literatur bekannte Phasen sind schwarz bzw. blau markiert. Die in dieser Arbeit erstmals hergestellte **SOD**-Phase ist rot markiert.

betracht der Tatsache, dass die relativen Stabilitäten ohne Berücksichtigung von Lösungsmittel- und Temperatureinflüssen abgeschätzt werden, könnten weitere metastabile Phasen synthetisch entdeckt werden. Die Existenz einer dieser theoretisch vorhergesagten **SOD**-Gerüstkonformere (**SOD-III**) konnte im Laufe dieser Untersuchungen experimentell bestätigt werden. Aufgrund der topologischen Übereinstimmung mit der von SCHWEINEFUSS entdeckten Verbindung wurde erstmals für ein ZIF-System das Vorhandensein von bei Raumtemperatur koexistierenden Konformationspolymorphen in Erwägung gezogen. Im Folgenden werden die Strukturen der betrachteten hypothetischen **SOD**-Phasen detailliert vorgestellt.

Die topologische Basis von drei theoretisch enumerierten und mit Hilfe von DFT-Methoden optimierten **SOD**-Konformationspolymorphen bildet ein eckengekapptes Oktaeder. Dieser  $[4^6.6^8]$ -Käfig (oder auch Sodalith- bzw.  $\beta$ -Käfig) ist ein Federov-Polyeder, dessen raumerfüllende Anordnung die **SOD**-Topologie ergibt. Benachbarte Käfige sind über die Vierer- und Sechser-ringe entlang  $\langle 100 \rangle$  sowie über die Sechser- und Vierer-ringe entlang  $\langle 111 \rangle$  miteinander verbunden, sodass eine kubisch-innenzentrierte Elementarzelle mit  $8/8$  Käfigen an allen Ecken und einem weiteren Käfig im Zentrum vorliegt (Abbildung 9, links).

Die drei hypothetischen Konformationspolymorphe **SOD-I–III** liegen in der höchstsymmetrischen Form mit der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  (Aristotyp, **SOD-I**) sowie in zwei niedersymmetrischen Varianten (Hettotypen) mit den Raumgruppen  $I\bar{4}3m$  (**SOD-II**) bzw.  $R\bar{3}$  (**SOD-III**) vor. Die letztgenannten beiden Polymorphe ergeben sich aus dem Aristotyp durch unterschiedliche Pfade für die Symmetriereduktion. Eine zusammengefasste Übersicht zu den relativen Energien, kristallographischen Daten und wichtigen Strukturparametern ist in Tabelle 2 angegeben.



**Abbildung 9:** Topologische Darstellung der regulären (links) sowie verzerrten (rechts) **SOD**-Strukturmodelle in kubischer bzw. hexagonaler Achsenaufstellung mit den jeweils zugrundeliegenden  $[4^6.6^8]$ -Käfigen (Mitte). Aufgrund der Verzerrung besteht der  $[4^6.6^8]$ -Käfig im trigonalen Strukturmodell (**SOD-III**) aus zwei kristallographisch unabhängigen Sechseringen, einem höher symmetrischen (blau) sowie einem niedriger symmetrischen (rot).

**Tabelle 2:** Relative Energien sowie aus DFT-basierten Rechnungen erhaltene kristallographische Daten und wichtige Strukturparameter der drei Konformationspolymorphe SOD-I–III im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System.

	SOD-I	SOD-II	SOD-III
<b>Energie<sup>a</sup> / kJ·mol<sup>-1</sup></b>	39.8	28.9	15.9
<b>Kristallsystem</b>	kubisch	kubisch	trigonal
<b>Raumgruppe</b>	$Im\bar{3}m$	$I\bar{4}3m$	$R\bar{3}$
<b><math>a</math> / Å</b>	17.2941	16.8188	22.7695
<b><math>c</math> / Å</b>	—	—	15.6524
<b><math>V</math> / Å<sup>3</sup></b>	5172.42	4757.59	7027.79
<b><math>Z</math></b>	12	12	18
<b><math>a_{\text{rhom}}^b</math> / Å</b>	14.9771	14.566	14.1435
<b><math>\alpha_{\text{rhom}}^b</math> / °</b>	109.5	109.5	107.2
<b><math>V_{\text{rhom}}^b</math> / Å<sup>3</sup></b>	2586.22	2378.80	2342.59
<b><math>\rho</math> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1.299	1.413	1.435
<b><math>d(\text{Zn}-\text{N})</math> / Å</b>	2.002	2.011	1.994 – 2.013
<b><math>\sphericalangle(\text{N}-\text{Zn}-\text{N})</math> / °</b>	104.78; 119.32	101.99; 113.34	102.98 – 119.57
<b><math>d(\text{Zn} \cdots \text{Zn})</math> / Å</b>	6.114	5.946	5.865; 6.082
<b><math>\sphericalangle(\text{Zn}-\text{dcim}-\text{Zn})</math> / °</b>	147.86	138.55	135.23; 143.78
<b><math>d(\text{Cl} \cdots \text{Cl})_{\text{min}}^c</math> / Å</b>	4.259	3.682	3.630
<b><math>d([4^6.6^8]\text{-Käfig})^d</math> / Å</b>	9.04	8.18	6.65
<b><math>d([4^6.6^2]\text{-Käfig})^d</math> / Å</b>	5.84	5.78	5.33 (6R-A); 4.22 (6R-B)
<b><math>d(\text{Porenfenster})^e</math> / Å</b>	4.28	3.85	3.82 (6R-A); 2.89 (6R-B)
<b><math>V(\text{Porensystem})^f</math> / %</b>	36.8	31.9	27.1

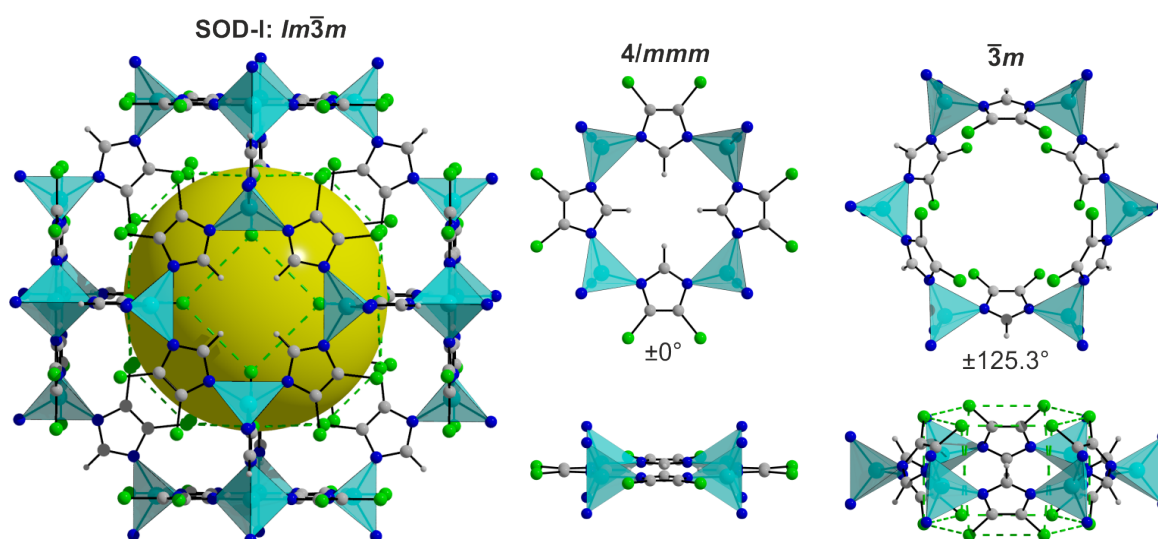
<sup>a</sup>Bezogen auf den thermodynamischen Grundzustand  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]\text{-Ics}$ ; <sup>b</sup>rhomboedrische (reduzierte) Zelle; <sup>c</sup>ermittelt als *inter-dcim*-Abstand; <sup>d</sup>ermittelt als größte Kugel unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien für die Linkeratome; <sup>e</sup>ermittelt als größter Kreis unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien für die Linkeratome; <sup>f</sup>entsprechend einer Berechnung mit der Funktion VOID der Software MERCURY (Radius des Probenatoms: 1.7 Å; Rasterabstand: 0.7 Å; Kontaktfläche).

Wie in den Abbildungen 10 bis 12 gezeigt wird, weisen die drei hypothetischen Strukturmodelle wesentliche konformative Unterschiede auf. Diese äußern sich zum einen in verschiedenen Orientierungen der Linker (Imidazolat-Ringe) bezüglich der Vierer- und Sechseringebenen, die nachfolgend durch den Neigungswinkel  $\chi^b$  berücksichtigt werden sollen. Zum anderen ergibt sich eine Differenzierung aus der Verdrehung der leicht verzerrten  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder gegeneinander (Tilt), nachfolgend beschrieben mit dem Tiltwinkel  $\varphi^c$ .

<sup>b</sup>Ermittelt als Winkel zwischen den durch die Zink- bzw. Linkeratome gebildeten Ausgleichsebenen.

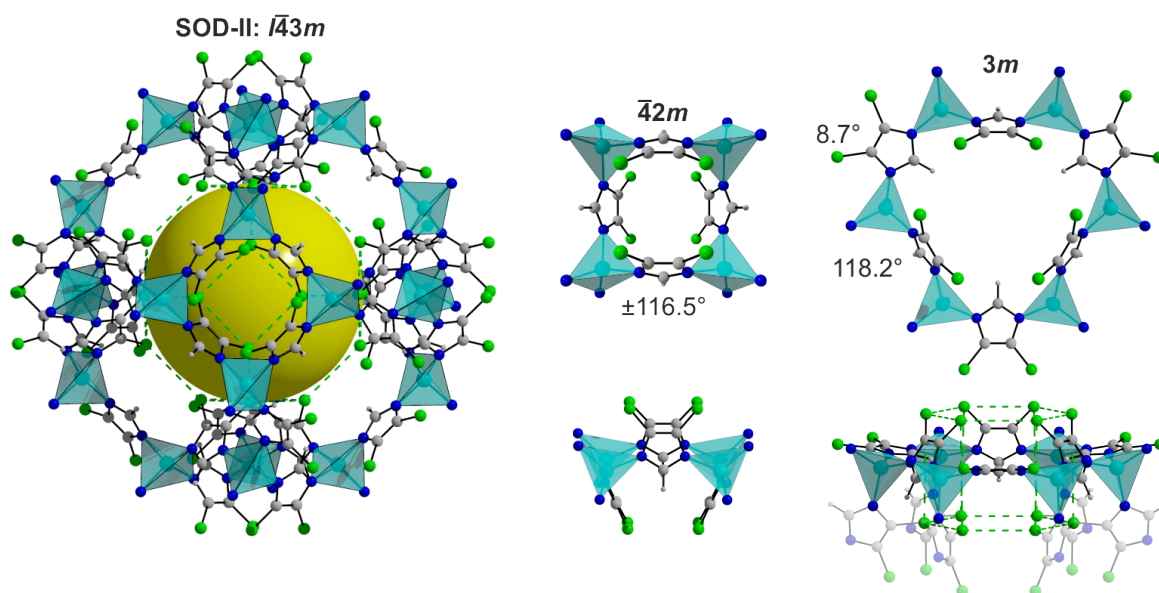
<sup>c</sup>Ermittelt für SOD-I und SOD-II als halber Torsionswinkel zwischen zwei gegenüberliegenden  $\text{ZnN}_4$ -Tetraedern.

Das kubische Konformationspolymorph SOD-I (Abbildung 10) ist der Aristotyp. Darin liegen geometrisch nur wenig verzerrte  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder vor ( $d(\text{Zn-N}) = 2.002 \text{ \AA}$ ;  $\sphericalangle(\text{N-Zn-N}) = 104.78^\circ (4x)$  und  $119.32^\circ (2x)$ ), durch deren regelmäßige Anordnung mit  $\varphi = 0^\circ$  der vollständig expandierte Zustand mit dem maximalen Zellvolumen ( $V_{\text{rhomb}} = 2586.22 \text{ \AA}^3$ ) bzw. der geringstmöglichen Gerüstichte ( $\rho = 1.299 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) eingenommen wird. Mit  $147.86^\circ$  liegt der  $\text{Zn-dcim-Zn}$ -Brückenwinkel in einem für ZIFs typischen Bereich ( $\approx 145^\circ$ )<sup>[14]</sup>. Innerhalb jedes Viererrings liegen die Linker mit  $\chi = 0^\circ$  und den C-H-Vektoren ins Ringzentrum orientiert vollständig in der Ringebene, was einer  $4/mmm$ -Symmetrie entspricht. Der Abstand zweier benachbarter und gegenüberliegender H-Atome ist mit  $0.26$  bzw.  $1.28 \text{ \AA}$  nur geringfügig größer als der Van-der-Waals-Abstand, sodass diese Porenfenster im Hinblick auf die Diffusion von Gästen vernachlässigbar sind. In jedem Secherring mit  $\bar{3}m$ -Symmetrie sind die Linker mit  $\chi = \pm 125.3^\circ$  gleichmäßig alternierend nach oben und unten aus der Ringebene geneigt. Die Chlorsubstituenten sind dabei in Richtung der 3-zähligen Drehinversionsachse orientiert und limitieren das Porenfenster mit einem freien Durchmesser von  $4.28 \text{ \AA}$ . Gleichzeitig bilden die Chloratome einen sekundären Hohlraum in Form eines leicht verzerrten hexagonalen Prismas ( $[4^6.6^2]$ -Käfig), der einen freien Durchmesser von  $5.84 \text{ \AA}$  aufweist. Diese sind wiederum nach beiden Seiten hin an der Ausbildung von größeren, aus Chloratomen bestehenden,  $[4^6.6^8]$ -Käfigen beteiligt, deren freier Durchmesser  $9.04 \text{ \AA}$  beträgt.



**Abbildung 10:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von SOD-I. Links:  $[4^6.6^8]$ -Käfig, in dem die nach innen gerichteten Chlorsubstituenten einen weiteren  $[4^6.6^8]$ -Käfig bilden und den freien Hohlraum (gelbe Kugel) definieren. Rechts: Vierer- und Sechsering mit Angaben zu ihrer Symmetrie und den Neigungswinkeln der Linker  $\chi$ . Die Chlorsubstituenten des Sechserings bilden einen  $[4^6.6^2]$ -Käfig in Form eines leicht verzerrten hexagonalen Prismas (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

Das ebenfalls kubische Konformationspolymorph SOD-II (Abbildung 11) kann, entsprechend dem von den Alumosilicaten bekannten klassischen Tetraedertilt-Mechanismus,<sup>[92]</sup> als partiell kollabierter Zustand des Aristotyps angesehen werden. Darin nehmen die geometrisch nur geringfügig verzerrten  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder ( $d(\text{Zn-N}) = 2.011 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{N-Zn-N}) = 101.99^\circ (2x)$  und  $113.34^\circ (4x)$ ) einen Tiltwinkel von  $\varphi = 30.3^\circ$  ein, wodurch gegenüber dem Gerüstkonformer SOD-I ein etwas geringeres Elementarzellvolumen ( $V_{\text{rhomb}} = 2378.80 \text{ \AA}^3$ ) sowie eine leicht größere Gerüstichte ( $\rho = 1.413 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) resultieren. Entsprechend ist auch der  $\text{Zn-dcim-Zn}$ -Brückenwinkel im Vergleich zu SOD-I kleiner und beträgt lediglich  $138.55^\circ$ . In den Viererringen mit  $\bar{4}2m$ -Symmetrie sind jeweils zwei gegenüberliegende Imidazolate mit  $\chi = \pm 116.5^\circ$  nach oben bzw. unten aus der Ringebene geneigt. Die Chlorsubstituenten zeigen alle in Richtung der 4-zähligen Drehinversionsachse und bilden das Porenfenster mit einem freien Durchmesser von  $1.6 \text{ \AA}$ , was folglich keinen Durchgang für Gastmoleküle bietet. Die Linker innerhalb der Sechseringe mit  $3m$ -Symmetrie sind mit  $\chi = 8.7^\circ$  und  $118.2^\circ$  alternierend geringfügig bzw. stark in eine Richtung aus der Ringebene geneigt. Dadurch sind abwechselnd C-H-Vektoren und Chlorsubstituenten in Richtung der 3-zähligen Drehachse hin orientiert, wobei letztere den limitierenden Faktor für das Porenfenster mit einem freien Durchmesser

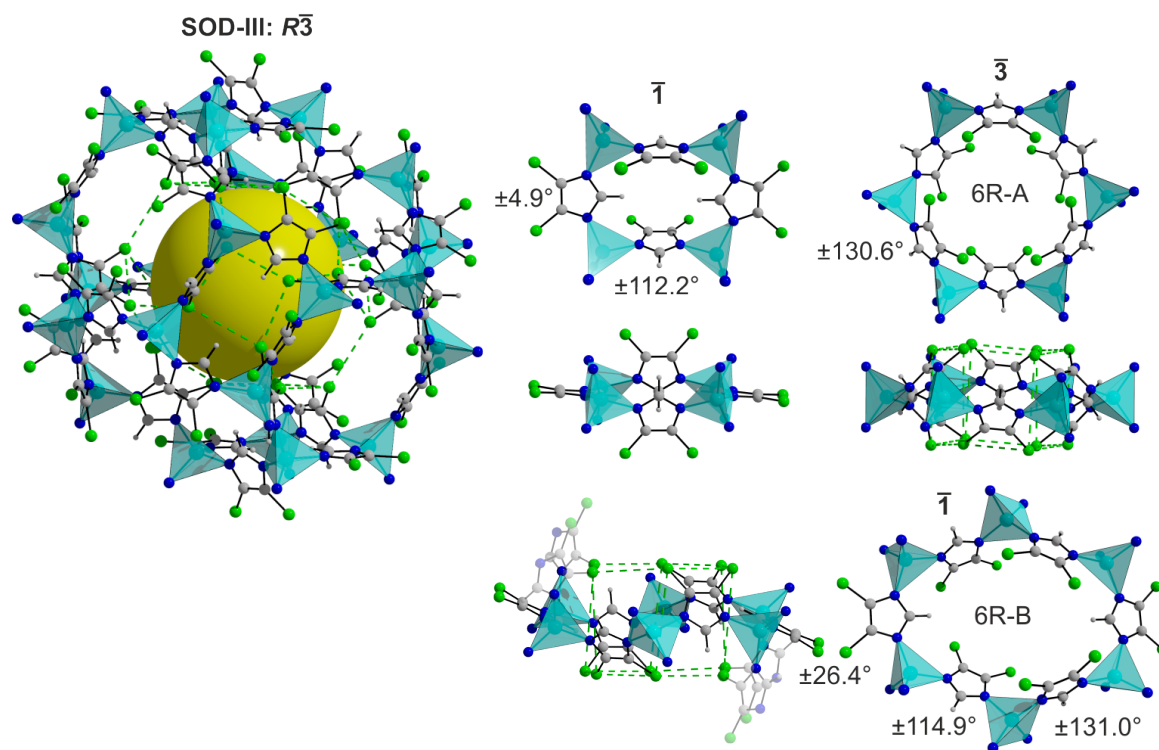


**Abbildung 11:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von SOD-II. Links:  $[4^6.6^8]$ -Käfig, in dem die nach innen gerichteten Chlorsubstituenten einen weiteren  $[4^6.6^8]$ -Käfig bilden und den freien Hohlraum (gelbe Kugel) definieren. Rechts: Vier- und Sechseringe mit Angaben zu ihrer Symmetrie und den Neigungswinkeln der Linker  $\chi$ . Die Chlorsubstituenten des Sechserings bilden mit den Linkern der benachbarten Vierer- und Sechseringe einen  $[4^6.6^2]$ -Käfig in Form eines leicht verzerrten hexagonalen Prismas (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).



von 3.85 Å darstellen. Anders als bei dem höher symmetrischen Gerüstkonformer, wird das durch die Chloratome gebildete leicht verzerrte hexagonale Prisma nicht exklusiv von den Linkern der Sechseringe, sondern in Kombination mit jeweils zwei Imidazolaten der benachbarten drei Viererlinge gebildet. Mit einem freien Durchmesser von 5.78 Å bietet dieser Hohlraum jedoch ein annähernd gleiches Platzangebot. Im Gegensatz dazu ist der durch die nach innen gerichteten Chlorsubstituenten gebildete  $[4^6 \cdot 6^8]$ -Käfig mit einem freien Durchmesser von 8.18 Å geringfügig kleiner. Die Konformation von SOD-III entspricht damit in etwa derjenigen von ZIFs mit 2-substituierten Linkern, wie den Tiefdruck- und Hochdruckphasen von ZIF-8.<sup>[85,88,93]</sup>

Das trigonale Konformationspolymorph SOD-III (Abbildung 12) stellt eine andere Verzerrungsvariante des Aristotyps dar, die nicht dem klassischen Tetraedertilt-Mechanismus folgt. Eine theoretische Deutung dieser Verzerrung ist in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.<sup>[92,94]</sup> Geometrisch ist die kubische Elementarzelle entlang einer der Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  leicht rhomboedrisch gestreckt, diese



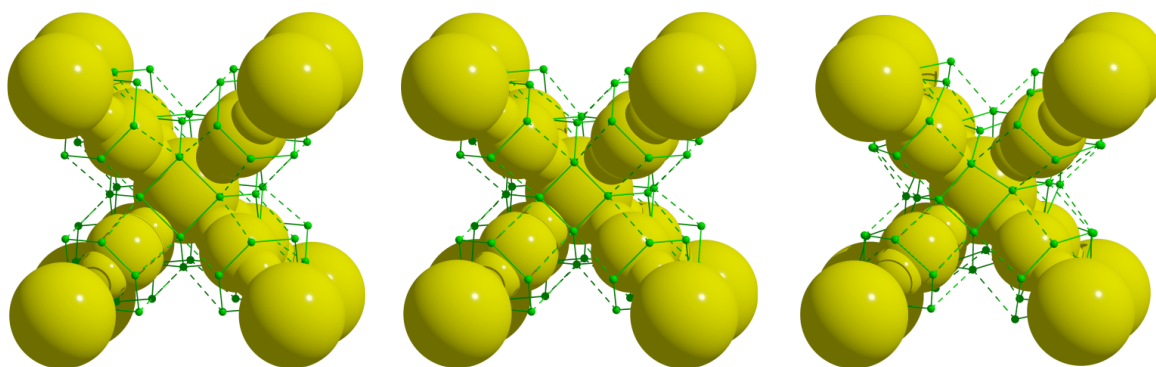
**Abbildung 12:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von SOD-III. Links:  $[4^6 \cdot 6^8]$ -Käfig, in dem die nach innen gerichteten Chlorsubstituenten einen weiteren verzerrten  $[4^6 \cdot 6^8]$ -Käfig bilden und den freien Hohlraum (gelbe Kugel) definieren. Rechts: Vierer- und Sechserring-A und -B mit Angaben zu ihren Symmetrien und den Neigungswinkeln der Linker  $\chi$ . Die Chlorsubstituenten der Sechserringe bilden jeweils einen  $[4^6 \cdot 6^2]$ -Käfig in Form eines leicht verzerrten hexagonalen Prismas (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

Richtung entspricht in hexagonaler Aufstellung der  $c$ -Achse ( $c_h$ ). Die entlang dieser Richtung gedehnten  $[4^6.6^8]$ -Käfige weisen neben den Viererringen zwei nicht symmetrieäquivalente Arten von Sechseringen (6R-A und 6R-B) im Verhältnis von 1:3 auf. Zwei symmetrieäquivalente Sechseringe-A liegen senkrecht auf der  $c_h$ -Achse. Sechs weitere, untereinander symmetrieäquivalente, Sechseringe-B liegen leicht verkippt gegen die  $c_h$ -Achse vor. In der hexagonalen Elementarzelle des hexagonal rhomboedrisch-zentrierten  $hR$  Gitters liegen  $8/8$  Käfige auf allen Ecken, zwei weitere liegen in Höhe  $1/3c_h$  sowie  $2/3c_h$  mit den Zentren auf den beiden 3-zähligen Drehinversionsachsen (Abbildung 9, rechts).

Das Elementarzellvolumen ( $V_{\text{rhom}} = 2342.59 \text{ \AA}^3$ ) ist unter den drei Gerüstkonformeren das geringste und die Gerüstichte ( $\rho = 1.435 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) damit die höchste. Die  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder sind im Vergleich zu den kubischen Gerüstkonformeren etwas stärker verzerrt ( $d(\text{Zn-N}) = 1.994 - 2.013 \text{ \AA}$  und  $\sphericalangle(\text{N-Zn-N}) = 102.98 - 119.57^\circ$ ) und es liegen im Gegensatz zu diesen zwei kristallographisch unabhängige Linker in der asymmetrischen Einheit und damit auch zwei voneinander abweichende  $\text{Zn-dcim-Zn}$ -Brückenwinkel von  $135.23^\circ$  und  $143.78^\circ$  vor. In den Viererringen mit  $\bar{1}$ -Symmetrie befinden sich jeweils zwei symmetrieäquivalente Linker auf gegenüberliegenden Kanten. Ein Linkerpaar liegt mit  $\chi = \pm 4.9^\circ$  annähernd vollständig in der Ringebene, während das zweite Linkerpaar einen Neigungswinkel von  $\pm 112.2^\circ$  aufweist. Dadurch sind alternierend C-H-Vektoren sowie Chlorsubstituenten in Richtung der  $\bar{1}$ -Achse orientiert, sodass ein niedriger symmetrisches Porenfenster mit einem freien Durchmesser von  $\approx 2.82 \text{ \AA}$  entsteht. Die senkrecht zur  $c_h$ -Achse stehenden höher symmetrischen Sechseringe-A entsprechen konformativ jenen von SOD-I. Der Neigungswinkel der sechs symmetrieäquivalenten Linker ist mit  $\pm 130.6^\circ$  vergleichsweise größer, wodurch die freien Durchmesser der Porenöffnung und des Hohlraums im  $[4^6.6^2]$ -Käfig mit  $3.82$  bzw.  $5.33 \text{ \AA}$  geringfügig kleiner ausfallen. Ferner führt die Verzerrung zum Verlust der durch die  $\text{Zn(II)}$ -Kationen aufgespannten Spiegelebene, sodass lediglich  $\bar{3}$ -Symmetrie vorliegt. Die leicht verkippt entlang der  $c_h$ -Achse liegenden niedriger symmetrischen Sechseringe-B haben  $\bar{1}$ -Symmetrie. Darin befinden sich wiederum nichtsymmetrieäquivalente Linker im Verhältnis 1:2. Zwei symmetrieäquivalente Linker liegen mit  $\chi = \pm 26.4^\circ$  ungefähr in der Sechseringebene und zeigen mit den C-H-Vektoren ins Ringzentrum. Die vier restlichen symmetrieäquivalenten Linker liegen stark geneigt gegen die Sechseringebene, wobei jeweils zwei gegenüberliegende mit  $\chi = \pm 114.9^\circ$  und  $\pm 131.0^\circ$  nach unten bzw. oben aus ihr herausragen. Deren Chlorsubstituenten zeigen zur  $\bar{1}$ -Achse und bilden zusammen mit jeweils zwei Imidazolaten der benachbarten Sechseringe-A eben-

falls einen  $[4^6.6^2]$ -Käfig. Die geometrisch nicht leicht zu definierenden Porenfenster und der Hohlraum haben einen freien Durchmesser von  $\approx 2.89$  bzw.  $\approx 4.22$  Å. Entsprechend den anderen beiden Strukturmodellen wird der freie Durchmesser des  $[4^6.6^8]$ -Käfigs durch die nach innen gerichteten Chlorsubstituenten definiert und beträgt in diesem Fall 6.65 Å. Das trigonale Strukturmodell SOD-III ist konformativ verwandt mit den gashaltigen bzw. gasfreien Formen vom ZIF-7.<sup>[14,83,84,95]</sup>

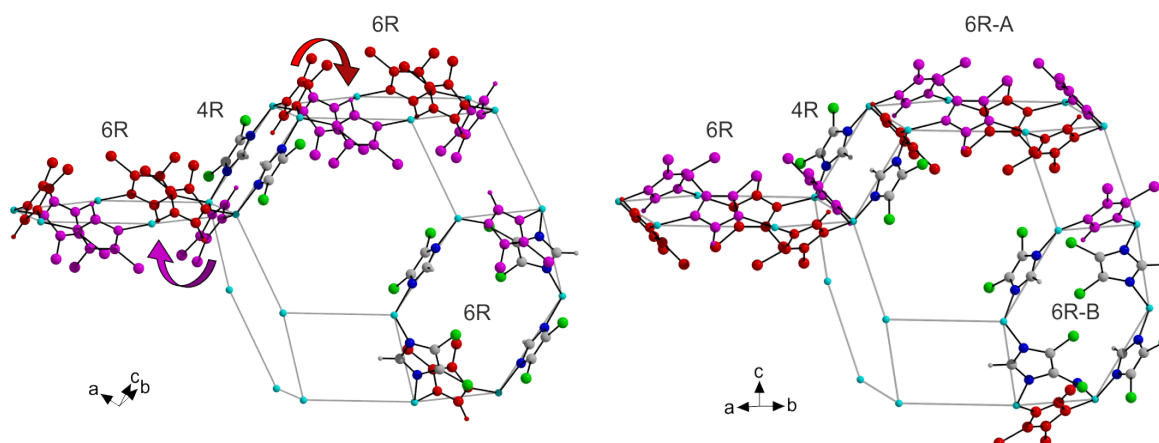
Ungeachtet der wesentlichen konformativen Unterschiede geht aus der strukturellen Betrachtung hervor, dass die hauptsächlich aus den Chloratomen gebildeten inneren Oberflächen sowie die Porensysteme aus über  $[4^6.6^2]$ - verbundenen  $[4^6.6^8]$ -Käfigen der drei Konformationspolymorphe sehr ähnlich sind (Abbildung 13). Dies resultiert aus den Positionen der Chlorsubstituenten, die aufgrund ihres hohen sterischen Anspruchs, trotz stark unterschiedlicher Linkerorientierungen für die drei Strukturen, nur geringfügig voneinander abweichen. Ebenso ist dieser sterische Anspruch dafür verantwortlich, dass eine Transformation der drei Strukturen ineinander nicht über displazive Mechanismen mit geringen Energiebarrieren zu erreichen sein wird. Derartige Mechanismen müssten ein konzertiertes Umklappen der Linker durch die relativ kleinen Sechseringe erfordern, wodurch sehr kurze und damit verbotene Cl...Cl-Abstände auftreten würden. Dies setzt vielmehr den Bruch und die Bildung neuer Bindungen im Sinne einer rekonstruktiven Phasenumwandlung voraus. In der Energielandschaft von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  sollten die drei hypothetischen Konformationspolymorphe somit lokale energetische Minima darstellen, die durch hohe Energiebarrieren voneinander getrennt sind.



**Abbildung 13:** Vergleich der aus den Chloratomen gebildeten Porensysteme der drei Konformationspolymorphen SOD-I (links), SOD-II (Mitte) und SOD-III (rechts). Die Chloratome (grüne Kugeln) bilden über  $[4^6.6^2]$ - (gestrichelte grüne Linien) miteinander verbundene  $[4^6.6^8]$ -Käfige (durchgezogene grüne Linien). Die gelben Kugeln symbolisieren die freien Hohlräume.

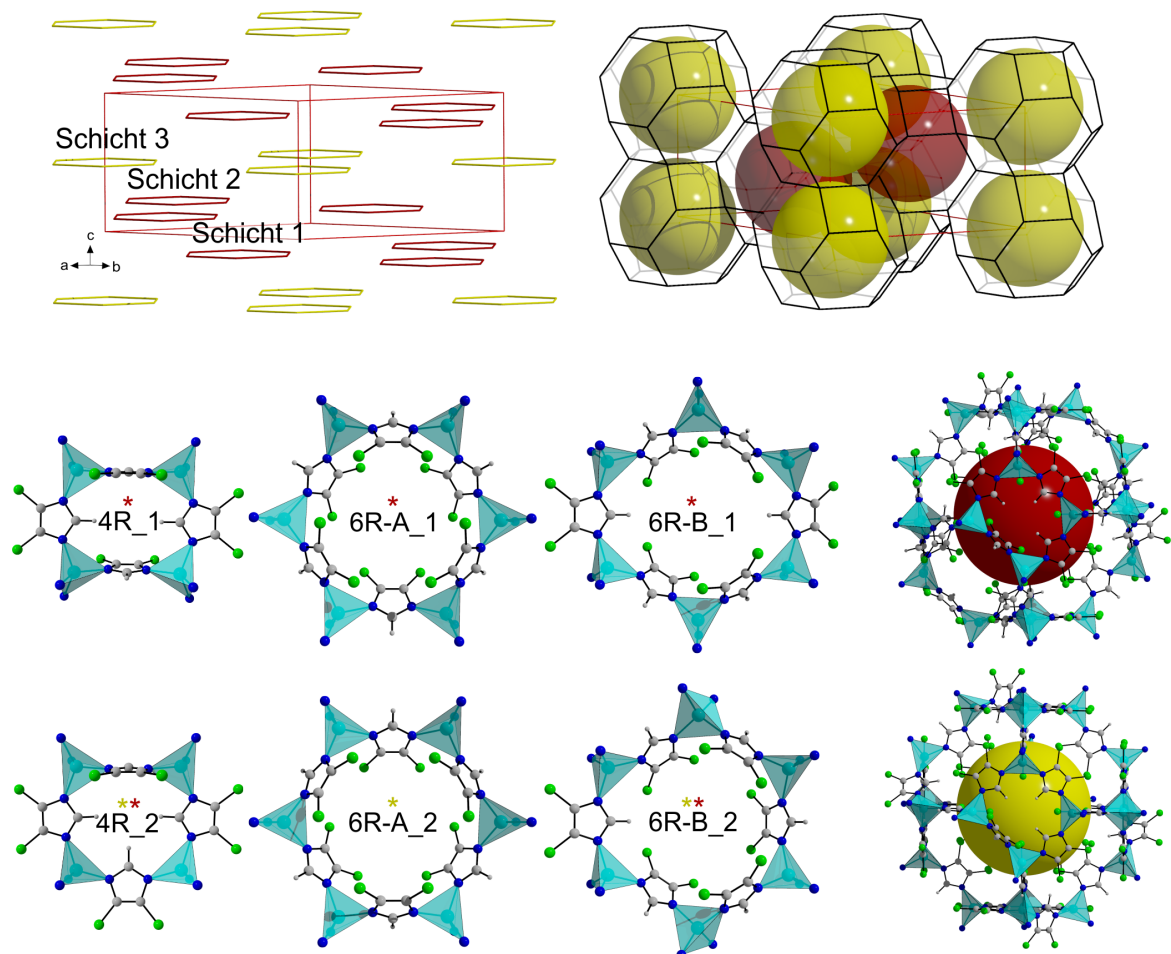
Formal stehen die beiden Konformationspolymorphe SOD-I und SOD-III über einen einfachen „Linkerumklapp“-Mechanismus miteinander in Beziehung. Wie in Abbildung 14 gezeigt, werden dazu ausgehend von Gerüstkonformer SOD-I innerhalb der Viererringe (4R) die zwei farblich markierten Linker umgeklappt, während die anderen beiden in ihren Positionen unverändert bleiben. Unter Vernachlässigung verbotener Cl···Cl-Abstände in den Sechseringen erfolgt das Umklappen dann in der Art, sodass alle violett gefärbten Linker von unten nach oben und alle rot gefärbten Linker von oben nach unten durch den Sechsering (6R) hindurch wandern. Die Umorientierung der Hälfte aller Linker führt nun dazu, dass innerhalb der Viererringe zwei Linker annähernd in der Ringebene liegen und zwei weitere nach oben bzw. unten aus ihr heraus geneigt sind. Zusätzlich entstehen zu den in Gerüstkonformer SOD-I ausschließlich vorhandenen höher symmetrischen Sechseringen-A die niedriger symmetrischen Sechseringe-B, sodass die Konformation von SOD-III ohne verboten kurze *inter*-Linker-Abstände sowie übermäßig stark verzerrte ZnN<sub>4</sub>-Tetraeder erhalten wird.

Während der Strukturmodellbetrachtungen stellte sich heraus, dass dieser Vorgang für alle Sechseringe-A senkrecht zur  $c_h$ -Achse unabhängig voneinander durchgeführt werden kann, sodass sich unendlich viele hypothetische Strukturen als Intermediate der Gerüstkonformere SOD-I und SOD-III konstruieren lassen. Darin würden umorientierte Linker in vereinzelt Sechseringen-A lokale „Punktdefekte“ oder einzelne Linien von umorientierten Sechseringen-A lokale „Liniendefekte“ ergeben und Umorientierungen aller Sechseringe-A in einzelnen Schichten würden zu periodischen oder nicht-periodischen *intergrowth*-Strukturen führen.



**Abbildung 14:** Schematischer „Linkerumklapp“-Mechanismus zur formalen, reversiblen Überführung des Gerüstkonformers SOD-I in das Gerüstkonformer SOD-III durch Rotation der zwei farblich markierten Linker innerhalb der Viererringe. Entsprechend den Pfeilen wandert der violett gefärbte Linker von unten nach oben und der rot gefärbte Linker von oben nach unten durch den Sechsering. Die Orientierung der farblich nicht markierten Linker bleibt unverändert.

Für eine dieser unendlich vielen hypothetischen Strukturen wurde ein vollständiges Strukturmodell entwickelt (SOD-IV), das in Abbildung 15 gezeigt ist. Ausgehend vom trigonalen Gerüstkonformer SOD-III wurde in jeder dritten Schicht von Sechseringen-A durch Umorientierungen der Linker die Konformation von SOD-I erzeugt und anschließend mittels DFT-Rechnung optimiert. Diese Struktur ist trigonal mit der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  und enthält zwei unabhängige  $[4^6.6^8]$ -Käfige. Neben den von Gerüstkonformer SOD-III bekannten symmetrieunabhängigen Ringen (4R\_1, 6R-A\_1 und 6R-B\_1) treten jeweils ein weiterer Viererring (4R\_2) sowie ein Sechsering-A (6R-A\_2) und -B (6R-B\_2) auf. Im zusätzlichen Viererring liegen drei Linker in der Ringebene, ein weiterer Linker ist stark gegen die Ringebene geneigt. Die zwei Sechseringe-A sind mit einem Winkel von  $60^\circ$  um die  $c_h$ -Achse gegeneinander verdreht. In den Sechseringen-B\_2 nimmt einer der ursprünglich



**Abbildung 15:** Hypothetisches Strukturmodell SOD-IV. Oben links: ABC-Stapelung der Sechseringe entlang der  $c_h$ -Achse mit Schichten von Sechseringen-A in der Konformation von SOD-I (gelb) und SOD-III (rot). Oben und unten rechts: Symmetrieunabhängige  $[4^6.6^8]$ -Käfige. Unten links: Symmetrieunabhängige Vier- und Sechseringe. Die farbigen Sterne symbolisieren die Zuordnung der Ringe zu den jeweiligen  $[4^6.6^8]$ -Käfigen (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

leicht aus der Ringebene geneigten Linker einen stärkeren Neigungswinkel ein. Die DFT-Rechnung dieses Strukturmodells ergab eine Differenz von  $23.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bezüglich des Grundzustandes ZIF-72 und nur  $7.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bezüglich SOD-III. Damit ist SOD-IV annähernd isoenergetisch zu ZIF-71 ( $22.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und folglich energetisch günstiger als SOD-I und SOD-II. Ebenso liegt die theoretisch berechnete Dichte des Gerüstkonformers mit  $\rho = 1.315 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  zwischen jenen des experimentellen Polymorphen ZIF-71 ( $\rho = 1.155 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[53]</sup> und SOD-III ( $\rho = 1.435 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Somit kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche intermediäre Strukturen im Allgemeinen energetisch relativ günstig sind und einige von ihnen aufgrund der aufgezeigten konformativen Vielfalt der hypothetischen SOD-Konformationspolymorphe experimentell herstellbar sein könnten. Diese konformative Vielfalt sollte jedoch aufgrund der erläuterten sterischen Aspekte rein statischer Natur sein und ist folglich von dynamischen Mechanismen flexibler Gerüststrukturen, wie etwa einer Gast-induzierten Phasenumwandlung, zu unterscheiden.

## 2.4 Synthesestrategien zur kontrollierten Darstellung von ZIFs

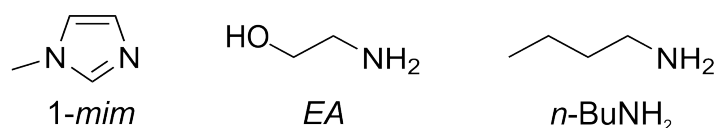
Die Herstellung von ZIFs erfolgt üblicherweise mittels solvothermaler Synthesen<sup>[14]</sup>, Raumtemperatursynthesen<sup>[15]</sup> sowie auch mechanochemisch<sup>[96]</sup> oder aus ionischen Flüssigkeiten<sup>[97]</sup>. Die Kontrolle der Reaktion hinsichtlich der gezielten Darstellung eines Produktes mit definierten strukturellen und funktionellen Merkmalen, wie einer bestimmten Realstruktur und Partikelgröße, ist dabei häufig mit Schwierigkeiten verbunden und nicht immer gewährleistet. Darüber hinaus werden in Systemen mit mehreren auftretenden Polymorphen oft thermodynamisch begünstigte Phasen erhalten, welche wiederum nur geringe oder keine Porosität aufweisen. Ein wichtiger Aspekt ist somit die Entwicklung von systemübertragbaren synthetischen Methoden mit denen gezielt Materialien mit definierten Eigenschaften erhalten werden können. Im Folgenden werden zwei in dieser Arbeit angewandte Methoden vorgestellt, die eine Kontrolle der Partikelgröße sowie den selektiven Zugang zu schwer herstellbaren Phasen ermöglichen.

### 2.4.1 Synthesekontrolle durch Verwendung von Modulatoren

Eine effektive Methode zur phasen- und größenselektiven Synthese von ZIFs bietet die Verwendung von Modulatoren. Dabei handelt es sich um einzähnige organische

Moleküle, die üblicherweise die gleiche funktionelle Gruppe wie die Linker selbst aufweisen. Während für die Herstellung von Carboxylat-MOFs überwiegend Monocarbonsäuren verwendet werden, eignen sich für ZIF-Synthesen nicht-verbrückende *N*-Heterocyclen oder Amine (Abbildung 16). Abhängig vom betrachteten System und dem verwendeten Modulator können dabei unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. Die Modulatoren können bei ausreichend hoher Lewis-Basizität während der Nukleations- und Wachstumsphase von Partikeln/Kristallen in Konkurrenz mit den Linkern um potenzielle Verbrückungspositionen am Metallkation treten und somit die Reaktionskinetik (und -thermodynamik) beeinflussen. Bei hohen Konzentrationen werden die Metallkationen überwiegend von Modulatoren koordiniert. Durch dieses Maskieren der Reaktanden wird die Übersättigung der Lösung gering gehalten. Infolge der reduzierten Nukleationsrate entstehen nur wenige Keime. Im Laufe der Reaktion werden die Modulatoren schrittweise durch verbrückende Linker verdrängt. Die wenigen entstandenen Keime können folglich zu Mikro- bis hin zu Einkristallen wachsen. Die langsame Ausdehnung der Struktur ist zudem häufig mit einer erhöhten Kristallinität (geringere Zahl an Defekten) verbunden.<sup>[98]</sup> Wird im Gegensatz dazu nur wenig oder gar kein Modulator eingesetzt, erfolgt die Koordination der Metalle (überwiegend) durch die verbrückenden Linker. Infolgedessen ist die Nukleationsrate hoch. Es entstehen gleichzeitig viele Keime, die nur wenig wachsen. Dieser unter anderem von KITAGAWA und Mitarbeitern auf MOFs übertragene Ansatz wurde aufgrund der Wirkungsweise der Modulatoren als Koordinationsmodulation bezeichnet.<sup>[31]</sup>

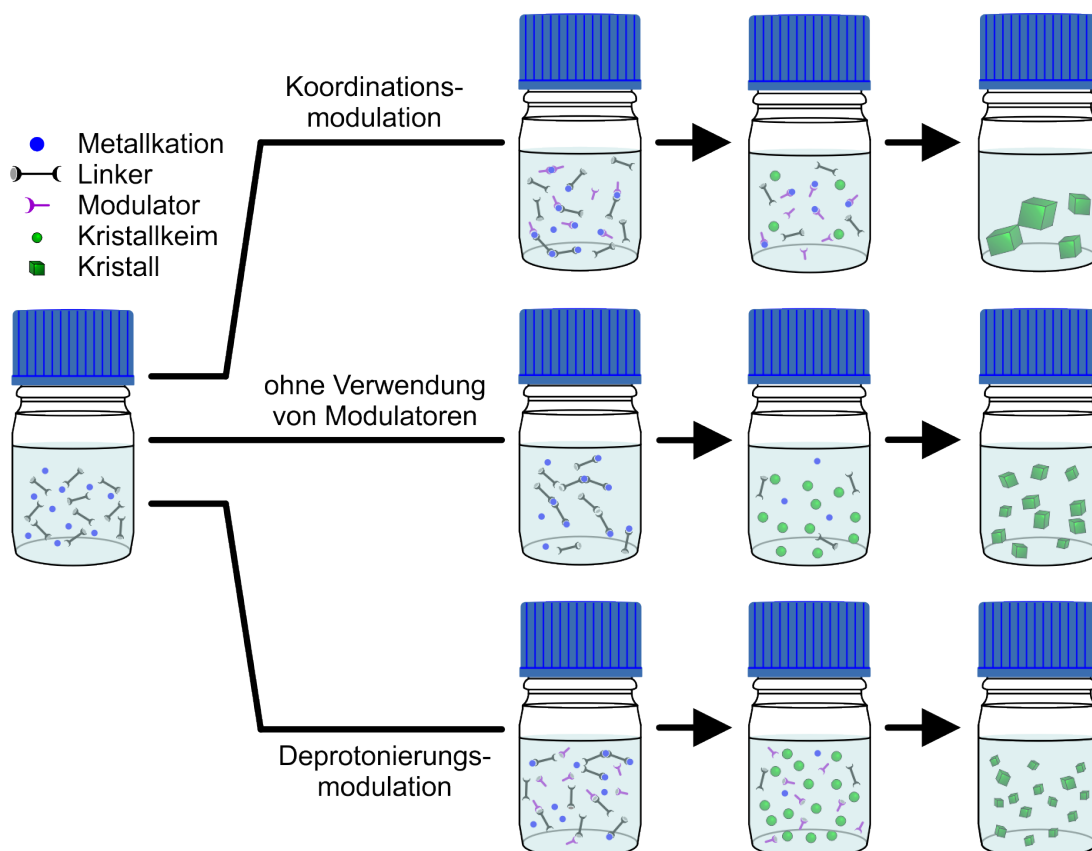
Ferner lässt sich die Größe der resultierenden Partikel durch eine Verstärkung der Linker-Deprotonierung beeinflussen. Dies kann durch die Verwendung von Modulatoren ausreichend hoher Brønsted-Basizität erreicht werden, die aufgrund dessen weniger an Metallkationen koordinieren, sondern vorwiegend an der Deprotonierung der Linker beteiligt sind. Die dadurch erhöhte Linker-Nukleophilie führt zu einer Beschleunigung der Verbrückung von Metallkationen und damit auch der Reaktionskinetik. Durch die schnelle Ausbildung von Monomeren erfolgt eine schlagartige Übersättigung der Lösung, verbunden mit einer spontanen Keimbildung. Aufgrund der hohen Nukleationsrate wird dem System in kurzer



**Abbildung 16:** Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Modulatoren: 1-Methylimidazol (1-*mim*), Ethanolamin (EA) und *n*-Butylamin (*n*-BuNH<sub>2</sub>).

Zeit eine große Menge an Nährstoff entzogen, sodass die simultan entstandenen Keime nur wenig wachsen können. Erstmals wurde die Deprotonierungsmodulation von CRAVILLON *et al.* bei der Raumtemperatursynthese von ZIF-8 beschrieben. Durch die Verwendung von Natriumformiat und 1-Methylimidazol (1-*mim*), die in diesem System als Koordinationsmodulatoren wirken, konnten Kristalle mit einem Durchmesser von bis 1  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Mittels der starken Brønsted-Base *n*-Butylamin (*n*-BuNH<sub>2</sub>) konnte deren Durchmesser hingegen auf ca. 10 nm reduziert werden.<sup>[20]</sup> Eine schematische Darstellung zur Wirkungsweise von Modulatoren bei der Koordinations-/Deprotonierungsmodulation im Vergleich zu einer nicht-modulierten Synthese befindet sich in Abbildung 17.

In Systemen mit mehreren Polymorphen können Modulatoren zudem phasenselektiv wirken und die gezielte Synthese einer metastabilen Phase ermöglichen. So konnte die von SCHWEINEFUSS entdeckte **SOD**-Verbindung im [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-System



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung zur Wirkungsweise von Modulatoren. Durch die Koordination der Metallkationen können Modulatoren die Nukleationsrate herabsetzen. Es entstehen nur wenige Keime, die zu großen Kristallen wachsen (Koordinationsmodulation). Eine Deprotonierung der Linker durch die Modulatoren bewirkt eine Erhöhung der Nukleationsrate und die Ausbildung kleiner Kristalle (Deprotonierungsmodulation). Angepasst nach [99].

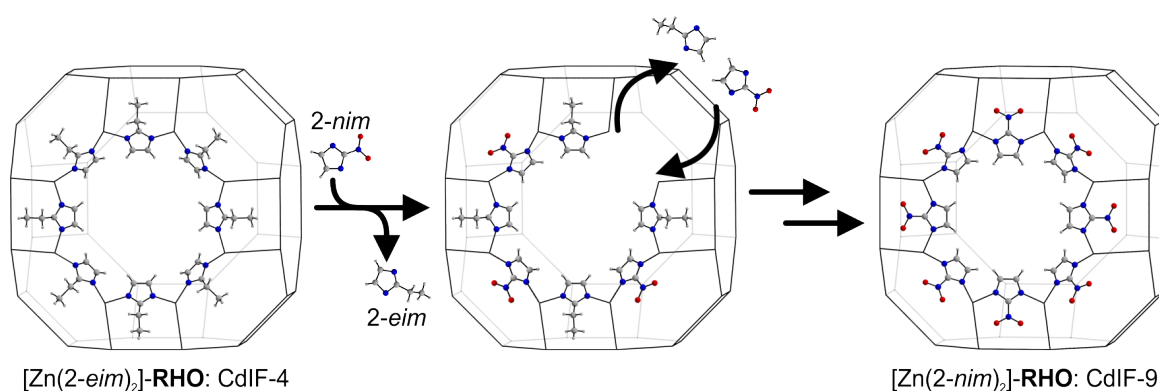


phasenrein innerhalb von 24 h durch den Einsatz des Modulators 1-Methylimidazol hergestellt werden. Durch eine Koordinationsmodulation bewirkt der einzähnige Ligand vermutlich, dass die Konzentration der Monomere unterhalb der Keimbildungskonzentration der kinetisch bevorzugten **RHO**-Phase bleibt. Deren Bildung wird infolgedessen wahrscheinlich vollständig unterdrückt und es bildet sich das ihr gegenüber thermodynamisch stabilere **SOD**.<sup>[32]</sup>

## 2.4.2 Postsynthetischer lösungsvermittelter Linkeraustausch

Eine Strategie zur Herstellung schwer zugänglicher ZIF-Strukturen bietet der von KARAGIARIDI *et al.* entwickelte postsynthetische lösungsvermittelte Linkeraustausch (*solvent-assisted linker exchange*, SALE; *postsynthetic exchange*, PSE). Hintergrund dieser Methode ist die Tatsache, dass direkte nasschemische Synthesen, welche im Allgemeinen den Einsatz eines Zinksalzes und eines bestimmten Linkers beinhalten, häufig keinen Zugang zu theoretisch vorhergesagten, potenziell existierenden Phasen ermöglichen.<sup>[22,71]</sup> Die gezielte Darstellung von Verbindungen mit gewünschter Gerüsttopologie ist somit oft über konventionelle Vorgehensweisen nicht zu erreichen. Im Gegensatz dazu beruht dieses indirekte Syntheseverfahren auf der Idee ZIFs als Vorläuferverbindungen zu verwenden und den neuen Linker in einer lösungsvermittelten Austauschreaktion, unter Erhalt der gewünschten Topologie, einzusetzen.<sup>[100–103]</sup>

Erstmals erfolgreich durchgeführt wurde die Methode an einem ZIF mit **RHO**-Topologie basierend auf Cd(II)-Kationen und 2-Ethylimidazolat (*2-eim*) als Linker (CdIF-4). Die experimentelle Vorgehensweise bestand in der Suspension des Materials in einer Lösung aus 2-Nitroimidazol (*2-Hnim*) in DMF mit anschließender solvothermaler Behandlung. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt, betrug der Linkeraustausch bereits nach 24 h 85 %. Nach 48 h deutete das Fehlen sämtlicher Signale von *2-eim* auf einen vollständigen Austausch. Röntgenographische Untersuchungen belegten die Retention der ursprünglichen **RHO**-Topologie und die erfolgreiche Umsetzung von CdIF-4 zu dem bekannten Cadmium(II)-2-nitroimidazolat CdIF-9 (Abbildung 18). In analoger Weise wurde aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Austausch von *2-eim* durch *2-mim* ein Cd-ZIF mit **RHO**-Topologie (SALEM-1) erhalten, das durch direkte Synthesen bis dahin nicht zugänglich war. Zur Untersuchung des vorliegenden Mechanismus wurden Experimente an CdIF-4-Einkristallen durchgeführt und deren Struktur und optisches Erscheinungsbild vor und nach dem Linkeraustausch mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und Lichtmikroskopie verglichen. Die Analysemethoden bestätigten das Vorliegen einer



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung zum Prinzip des postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausches am Beispiel von CdIF-4 und CdIF-9. Unter Erhalt der **RHO**-Topologie wird der Linker des Zink(II)-2-ethylimidazolats schrittweise durch 2-Nitroimidazolat ausgetauscht (blau: N, grau: C, hellgrau: H, rot: O).

zu CdIF-4 isoretikulären Struktur und gaben keinen Hinweis auf eine Änderung der Größe oder Morphologie der Einkristalle. Den Ergebnissen zufolge wurde der vorliegende Mechanismus als eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung interpretiert, in der die Linker schrittweise unter Erhalt der Topologie ausgetauscht wurden.<sup>[104]</sup>

Ebenso gelang der gleichen Arbeitsgruppe die Herstellung eines Zn-ZIFs mit **SOD**-Topologie und dem unsubstituierten *im*-Linker (SALEM-2). Als Ausgangsmaterial diente dabei ZIF-8, dessen 2-*mim*-Linker zu 85 % ausgetauscht werden konnte. Zwar handelt es sich hierbei um eine theoretisch vorhergesagte<sup>[22]</sup> und bislang nicht über direkte Methoden synthetisierbare Gerüstverbindung, jedoch wurde nicht vollständig geklärt, ob die Struktur lediglich durch den Restanteil von 15 % an 2-*mim* stabilisiert wird. Zudem legten die Ergebnisse offen, dass sowohl die Wahl des Lösungsmittels, die Reaktionszeit als auch das Verhältnis von einzubringendem Linker zu Ausgangsmaterial entscheidende Faktoren dieser Methode darstellen. So führte die Verwendung von DMF (sowie auch *N,N*-Dimethylacetamid) im Gegensatz zu der Synthese des Cd-ZIFs zu einem Auflösen von ZIF-8 und die Verwendung von MeOH lediglich zu einem Austausch von 10 bis 20 %. Ein befriedigendes Resultat wurde hingegen bei einer Synthese in 1-BuOH erzielt. Ferner war im Vergleich zu der Cd-ZIF-Synthese eine Verlängerung der Reaktionszeit auf sieben Tage erforderlich. Ein höherer Umsatz wurde auch nach längeren Reaktionszeiten nicht erreicht. Ebenso musste das Verhältnis von einzubringendem Linker und Ausgangsmaterial angepasst werden. Während für die Herstellung des Cd-ZIFs SALEM-1 ein Verhältnis von ca. 3:1 für einen vollständigen Austausch ausreichend war, musste dieses bei der Synthese von SALEM-2 auf ca. 7:1 erhöht werden.<sup>[100]</sup>

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Analytische Methoden

#### 3.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie und temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen diente ein STADI-P Transmissionsdiffraktometer der Firma STOE mit einem linearen positionsempfindlichen Detektor (*positional sensitive detector*, PSD). Die verwendete  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540594 \text{ \AA}$ ) wurde mit Hilfe eines gebogenen Ge(111)-Monochromators erzeugt. Für Raumtemperaturmessungen im  $\omega/2\theta$ -Verfahren wurden feste Proben gemörsert und zwischen zwei röntgenamorphen Folien fixiert. Die Aufnahme der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte in Debye-Scherrer-Geometrie ( $\omega = 0^\circ$ ) an gemörserten festen Proben. Diese befanden sich dicht gepackt in rotierenden und nicht verschlossenen Kapillaren aus Borosilicat-Glas mit einem Außendurchmesser von 0.5 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm. Die Ermittlung der Kristallinität der ZIF-71-Nanomaterialien erfolgte an einem  $\theta/\theta$ -Reflexionsdiffraktometer der Firma STOE in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem Graphit-Sekundärmonochromator. Für Aufnahmen von temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wurde das Transmissionsdiffraktometer mit einem Hochtemperaturofen der Firma STOE ausgestattet. Die Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur in einem Temperaturbereich von 50 bis 300 bzw. 375 °C in Intervallen von 25 °C. Zur Auswertung der Diffraktogramme diente die Software WINXPow 1.08 der Firma STOE.

Die röntgenographische Abschätzung der mittleren Größen kristalliner Domänen  $D$  erfolgte entsprechend der Methode nach SCHERRER<sup>[105]</sup> über eine Auswertung der Reflexverbreiterung und Anwendung der Scherrer-Gleichung:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_K \cos \theta} \quad (4)$$

Darin beschreibt  $K$  einen Faktor, der die Kristallform berücksichtigt und für annähernd sphärische Kristalle bei 0.9 liegt.  $\lambda$  und  $\theta$  sind die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung bzw. der Beugungswinkel in Bogenmaß.  $\beta_K$  ist die ermittelte Reflexhalbwidthsbreite in Bogenmaß, korrigiert um die gerätespezifische

Reflexverbreiterung. Zur Modellierung der betrachteten Reflexe und Ermittlung der Halbwertsbreiten diente im Allgemeinen eine Lorentz-Funktion. Für die Korrektur der gerätespezifischen Reflexverbreiterung wurde ein hochkristalliner Si-Standard unter gleichen Bedingungen gemessen und die ermittelte Halbwertsbreite des 111-Reflexes von jener des auszuwertenden Reflexes subtrahiert.

Zusätzlich wurde bei der Untersuchung von SOD-1 (vgl. Kapitel 4.2.1 und Anhang, Kapitel 7.3) der Einfluss von Mikrospannungen auf die Reflexverbreiterung in Betracht gezogen. Der Zusammenhang zwischen Mikrospannung  $\epsilon$  und der daraus resultierenden Zunahme der Reflexhalbwidthbreite  $\beta_M$  ergibt sich nach STOKES und WILSON<sup>[106]</sup> zu:

$$\epsilon = \frac{\beta_M}{4 \tan \theta} \quad (5)$$

Den Gleichungen 4 und 5 zufolge zeigen Kristallitgrößen- und Mikrospannungseffekte unterschiedliche Abhängigkeiten vom Beugungswinkel und können daher separiert werden. Entsprechend der Methoden nach WILLIAMSON und HALL<sup>[107]</sup> wird dazu die Reflexverbreiterung als Summe beider Effekte angenommen:

$$\beta = \beta_K + \beta_M \quad (6)$$

$$= \frac{K \lambda}{D \cos \theta} + \epsilon 4 \tan \theta \quad (7)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K \lambda}{D} + \epsilon 4 \sin \theta \quad (8)$$

Durch Auftragung von  $\beta \cos \theta$  gegen  $4 \sin \theta$  (Williamson-Hall-Diagramm) kann nach linearer Regression der Anteil der Mikrospannung  $\epsilon$  aus der Steigung der Geraden und die Kristallitgröße durch Umrechnung von  $K\lambda/D$  aus dem  $y$ -Achsenabschnitt erhalten werden. Die Ermittlung der Halbwertsbreiten erfolgte in diesem Fall durch Modellierung der Reflexe mit einer split pseudo-Voigt Profilform-Funktion. Für die Korrektur der gerätespezifischen Reflexverbreiterung dienten die Röntgen-Pulverdaten einer aktivierten, hochkristallinen SOD-2-Probe.

Die Bestimmungen der Kristallstrukturen von ZIF-25, SOD-1 und SOD-2 erfolgten durch Modellbetrachtungen und anschließender Verfeinerung mit Hilfe der Rietveld-Methode gegen Röntgen-Pulverdaten. Als Ausgangsstrukturmodell für ZIF-25 diente die bekannte Kristallstruktur von ZIF-71<sup>[35]</sup>, in der die Chlorsubstituenten entfernt und mit Hilfe der Software WINGX 2013.3 ideale Methylgruppen an allen symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatomen in 4- bzw. 5-Position in einem Abstand von 1.45 Å erzeugt wurden. Die jeweiligen Röntgen-Pulverdiffraktogramme

wurden basierend auf einem kubisch-primitiven, kubisch-innenzentrierten bzw. hexagonal rhomboedrisch-zentrierten Bravais-Gitter indiziert und die Ausgangsstrukturmodelle mit Hilfe der Software TOPAS der Firma BRUKER verfeinert. Zur Modellierung der Röntgenprofile wurde eine Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Profilform-Funktion sowie eine polynomische Chebychev Untergrund-Funktion verwendet. Ein einfaches Axialmodell diente zur Berücksichtigung von Reflexasymmetrien. Während der Verfeinerungen wurden die *dmim*- bzw. *dcim*-Einheiten als starre Körper mit vorgegebener Geometrie behandelt. Zu Beginn definierte *restraints* für die Zn–N-Bindungslängen wurden zur endgültigen Verfeinerung vollständig aufgehoben. Insgesamt zwei isotrope Verschiebungsparameter wurden für das Zn(II)-Kation bzw. alle Linkeratome definiert und verfeinert.

Zur Beschreibung der lösungsmittelhaltigen Strukturen wurden zusätzlich Kraftfeld basierende Molekulardynamik(MD)-Simulationen hinzugezogen, in denen die Positionen der Lösungsmittelmoleküle optimiert und für weiterführende Verfeinerungen der Ausgangsstrukturen verwendet wurden. Ausgehend von den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten, hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-I und SOD-III erfolgte dazu eine schrittweise Beladung der  $[4^6.6^8]$ -Käfige mit Solvenzmolekülen (THF bzw. DMF) und eine anschließende zweistufige Strukturoptimierung in der Raumgruppe *P1* mit fixiertem Wirt-Gerüst über die Software MATERIALS STUDIO 7.0 der Firma BIOVIA. Als Simulationszelle wurde für SOD-I die kubische Elementarzelle mit zwei  $[4^6.6^8]$ -Käfigen gewählt. Die Struktur von SOD-III wurde zunächst in die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  transformiert und anschließend in der rhomboedrisch primitiven Aufstellung dargestellt. Die Simulationszelle wurde so gewählt, dass der  $[4^6.6^8]$ -Käfig vollständig erfasst war. Nach der Platzierung des Solvenzmoleküls im Käfigzentrum wurde über eine Geometrieoptimierung mit dem Algorithmus SMART die Startstruktur für die Quenched-Dynamics Simulation erhalten. Anschließend wurde die Struktur über  $10^5$  Schritte optimiert und die energetisch günstigste Variante für die Beladung des nächsten Moleküls gewählt. Eine Zusammenfassung der für die Strukturoptimierung verwendeten Parameter ist in Tabelle 3 angegeben.

Aus den jeweils energetisch günstigsten Strukturen wurden die Positionen der THF- bzw. DMF-Moleküle ermittelt und so Modelle in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  für SOD-1 bzw.  $R\bar{3}$  für SOD-2 mit orientierungsfehlgeordneten Solvenzmolekülen als starre Körper generiert. Für die Rietveld-Verfeinerungen der Struktur von SOD-1 wurden die Positionen der THF-Moleküle fixiert und die Besetzungsfaktoren sowie Verschiebungsparameter alternierend freigegeben. Im Falle der Struktur von SOD-2 wurden zusätzlich die Positionen der DMF Moleküle verfeinert.

**Tabelle 3:** Bei den Quenched-Dynamics Simulationen verwendete Parameter.

Parameter	Wert
Ensemble	NVT
Temperatur	450 K
Thermostat	VELOCITY-SCALING
Simulationszeit	100 ps
Schrittweite	1 fs
Anzahl Optimierungsschritte	$10^5$
Ausgabe der opt. Struktur	alle 5000 Schritte

### 3.1.2 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgten an einem JSM-6700F Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma JEOL. Als Elektronenquelle diente eine Kaltkathoden-Elektronenkanone mit einer Wolframspitze, die mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und einer Stromstärke von 10  $\mu$ A betrieben wurde. Zur Anfertigung von Übersichtsaufnahmen wurde ein LEI-Detektor (*lower electron image*) mit einem Arbeitsabstand von ca. 8 mm und bei hohen Vergrößerungen ein SEI-Detektor (*secondary electron image*) bei einem Arbeitsabstand von ca. 3 mm verwendet. Aufnahmen bei niedrigeren Vergrößerungen wurden von BASTIAN HOPPE an einem JSM-6610LV Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL angefertigt, das mit einer Wolfram-Haarnadelkathode ausgestattet und mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben wurde. Der Arbeitsabstand des SEI-Detektors betrug ca. 12 mm.

Wenn nicht explizit angegeben, wurden zur Präparation geringe Mengen der Proben nach dem letzten Zentrifugationsschritt bei der Aufarbeitung in EtOH dispergiert, in verdünnter Form jeweils auf einen Graphitblock getropft und diese anschließend bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck getrocknet.

### 3.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von ALEXANDRA SATALOV im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering an einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs Tecnai G2 F20 TMP der Firma FEI angefertigt. Das Mikroskop wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Für die Präparation wurden methanolische Suspensionen, geringer Mengen nicht getrockneter Proben auf ein Cu-Gitter mit der Maschenweite 400 getropft und diese anschließend bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck getrocknet.

### 3.1.4 Simultane Thermoanalyse

Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen erfolgten simultan mit Differenz-Thermoanalysen (DTA) an einem STA 429 Thermoanalysator der Firma NETZSCH. Feste Proben wurden dazu in einem Korund-Tiegel von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Heizrate von  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  unter dynamischer Luftatmosphäre erhitzt. Zur Messkorrektur wurde ein leerer Korund-Tiegel einem identischen Heizprogramm unterzogen. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm PROTEUS THERMAL ANALYSIS 4.3.1 der Firma NETZSCH.

### 3.1.5 Physisorptionsmessungen

Die Physisorptionsisothermen wurden von JANN LIPPKE, NATALJA WENDT, ALEXANDER MOHMEYER und NADESCHDA SCHMIDT an einem Sorptionsgerät vom Typ Autosorb-1-MP der Firma QUANTACHROME aufgenommen. Als Adsorptive dienten Argon (87 K), Stickstoff (77 K) sowie Kohlenstoffdioxid (273 K). Zur Entfernung möglicher Lösungsmittelrückstände in den Gerüststrukturen wurden die Proben vor den jeweiligen Messungen bei 70 °C für ca. 48 h im Hochvakuum erhitzt. Um eventuelle durch die Messungen induzierte strukturelle Änderungen auszuschließen, wurden die Proben im Anschluss röntgenographisch untersucht.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächen aus der Adsorptionsisotherme wurde die linearisierte Form der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Gleichung<sup>[108]</sup> angewandt:

$$\frac{1}{V_{\text{ads}} \left( \frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} C} \frac{p}{p_0}$$

Darin beschreiben  $V_{\text{ads}}$  und  $V_{\text{mono}}$  das gesamte bzw. auf einer Monolage adsorbierete Volumen des Gases.  $p$  und  $p_0$  geben den Gleichgewichtsdampfdruck zwischen Adsorbat und Adsorptiv bzw. den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs wieder.  $C$  entspricht dem BET-Parameter, der als Maß für die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens gilt. Durch Auftragung von  $1/(V_{\text{ads}} (p_0/p - 1))$  gegen  $p/p_0$  werden aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung der Regressionsgeraden  $C$  bzw.  $V_{\text{mono}}$  erhalten. Letztere Größe liefert über den Querschnitt des Adsorbatatoms bzw. -moleküls und der Avogadrokonstante  $N_A$  die spezifische BET-Oberfläche. Die Ermittlung des dafür geeigneten Relativedruckbereichs erfolgte unter Einhaltung der Kriterien nach ROUQUEROL<sup>[109]</sup> mit Hilfe des MICROPORRE BET ASSISTENT, welcher in der Software ASIQWIN 2.0 der Firma QUANTACHROME implementiert ist.

Die Auswertungen der Porenweitenverteilungen erfolgten mit Hilfe der Barrett-Joyner-Halenda(BJH)-Methode sowie einer Modellierung der Isotherme mittels der nicht-lokalen-Dichtefunktionaltheorie(NLDFT)-Methode.<sup>[110,111]</sup>

### 3.1.6 Kernspinresonanzspektroskopie

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR(*nuclear magnetic resonance*)-Spektren von flüssigen Proben wurden von Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover an einem DPX400 Avance Spektrometer der Firma BRUKER bei einer Frequenz von 400 MHz aufgenommen. Zur Präparation wurden die festen Proben in 0.75 mL eines Gemisches aus 35 Gew% DCl und D<sub>2</sub>O (1:2 v/v) gelöst und mit einer geringen Menge an Natriumtrimethylsilylpropionat-d<sub>4</sub> als Referenzmittel versetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software ACD/NMR PROCESSOR ACADEMIC EDITION der Firma ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT INC.

Die Untersuchung der festen Proben wurden am Institut für Physik der Universität Augsburg von JAN GERRIT SCHIFFMANN aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. LEO VAN WÜLLEN durchgeführt. Die Aufnahmen der <sup>1</sup>H-MAS(*magic angle spinning*)- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP/MAS(*cross polarization magic angle spinning*)-NMR-Spektren erfolgten bei einer Frequenz von 300 MHz an einem Avance III 300 Spektrometer der Firma BRUKER. Für die Aufnahmen wurden Rotoren aus Zirkoniumdioxid mit einem Durchmesser von 1.3 mm (<sup>1</sup>H) bzw. 4.0 mm (<sup>13</sup>C) verwendet und mit einer Frequenz von 30.0 kHz (<sup>1</sup>H) bzw. 8.9 kHz (<sup>13</sup>C) im magischen Winkel von  $\theta \approx 54.74^\circ$  rotiert. Die Kontaktzeit der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Kreuzpolarisation betrug 3 ms. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm TOPSPIN 3.5 der Firma BRUKER verwendet.

### 3.1.7 Infrarotspektroskopie

Die Anfertigung der Infrarot(IR)-Spektren erfolgte an einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer vom Typ Tensor 27 der Firma BRUKER, ausgestattet mit einer ATR(abgeschwächte Totalreflexion)-Einheit. Dazu wurden geringe Mengen der Probe mit der Anpressvorrichtung auf dem Diamantkristall fixiert. Zur Untergrundkorrektur erfolgte eine Messung gegen Luft. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OPUS der Firma BRUKER.



### 3.1.8 Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung (DLS)-Experimente wurden an einem Zetasizer NanoZS Partikelgrößenmessgerät der Firma MALVERN INSTRUMENTS durchgeführt. Dazu wurden geringe Mengen der festen Proben in MeOH bzw. DMF dispergiert und ca. 30 min mit einem Ultraschallbad der Firma VWR mit einer Frequenz von 45 kHz und einer Leistung von 60 W behandelt. Die verdünnten Suspensionen wurden in Polystyrol- (MeOH) bzw. Quarzküvetten (DMF) überführt und bei einer konstanten Temperatur von 25 °C untersucht. Für die disperse Phase wurde der Brechungsindex von ZIF-8 (1.39)<sup>[27]</sup> angenommen. Zur Auswertung diente das Programm ZETASIZER 7.11 der Firma MALVERN INSTRUMENTS.

## 3.2 Synthesen

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen anhand repräsentativer oder optimierter Protokolle vorgestellt. Die Darstellungsmethode der im ersten Abschnitt beschriebenen Nanokristalle und Nanomaterialien von ZIF-71 basiert auf einer Raumtemperatursynthese<sup>[32,37]</sup> und wird auf die Präparation der isoretikulären 4,5-disubstituierten Zink(II)-Imidazolat-Gerüste ZIF-93, -97 und -25 übertragen. Nanokristalle des in diesem Zusammenhang untersuchten ZIF-25 können ferner über die Abwandlung einer aus der Literatur<sup>[112]</sup> bekannten Vorschrift durch die Umsetzung von Zinkoxid (ZnO) erhalten werden.<sup>[38]</sup> Der dafür benötigte *Hdmim*-Linker lässt sich über eine zweistufige Synthese herstellen.<sup>[113,114]</sup> Die in dem letzten Abschnitt diskutierten experimentellen Gerüstverbindungen mit SOD-Topologie im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System lassen sich gezielt über eine indirekte (SOD-1) bzw. direkte (SOD-1 und SOD-2) Solvothermalsynthese herstellen. Mit Ausnahme des Linkers *Hdmim* wurden alle Chemikalien kommerziell erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 3.2.1 Synthese von ZIF-71-Nanokristallen und -Nanomaterialien

Die Darstellungen der ZIF-71-Nanokristalle und -Nanomaterialien sowie der isoretikulären 4,5-disubstituierten Zink(II)-Imidazolat-Gerüste wird anhand des Protokolls einer repräsentativen Synthese erläutert. Dazu werden in einem Borosilicatglas 119.4 mg (0.401 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 15 mL (200.665 mmol) 1-PrOH gelöst und unter Rühren mit einer zuvor angesetzten Lösung aus 219.9 mg (1.605 mmol) *Hdcim* und 39.7  $\mu\text{L}$  (0.401 mmol) *n*-BuNH<sub>2</sub> in 15 mL 1-PrOH versetzt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / n\text{-BuNH}_2 / 1\text{-PrOH} = 1:4:1:1000$ ). Nach beendeter Zusammengabe wird das Gefäß verschlossen und der milchig trübe Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für 1 h ungerührt stehengelassen. Anschließend wird das Rohprodukt durch Zentrifugation von der Mutterlösung abgetrennt und zweimal mit frischem 1-PrOH sowie einmal mit MeOH gewaschen. Die Waschprozedur beinhaltet das Redispergieren der Probe in dem jeweiligen Lösungsmittel mit anschließendem Zentrifugieren und Abdekantieren des Überstandes. Die Trocknung erfolgt bei 70 °C unter reduziertem Druck und führt zu einem Produkt mit einer Ausbeute von 48 % bezogen auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ .

Das ZIF-71-Referenzmaterial kann über eine nicht-modulierte Solvothermalsynthese bei 120 °C über 24 h durch Verwendung von Zink(II)acetat-Dihydrat ( $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) anstelle von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Dazu wird in

einem Schraubgefäß aus Borosilicatglas eine Lösung aus 88.1 mg (0.401 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 15 mL (200.665 mmol) 1-PrOH vorgelegt und mit einer zweiten Lösung aus 219.9 mg (1.605 mmol) *Hdcim* in 15 mL 1-PrOH unter Rühren versetzt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ ). Das verschlossene Gefäß wird für 24 h bei 120 °C in einem Umluftofen ungerührt erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zentrifugation geborgen und zur Aufreinigung zweimal in frischem 1-PrOH und einmal in MeOH gewaschen. Durch Trocknung unter reduziertem Druck bei 70 °C wird das Produkt mit einer Ausbeute von 78 % berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  erhalten.

### 3.2.2 Synthese von ZIF-25-Nanokristallen

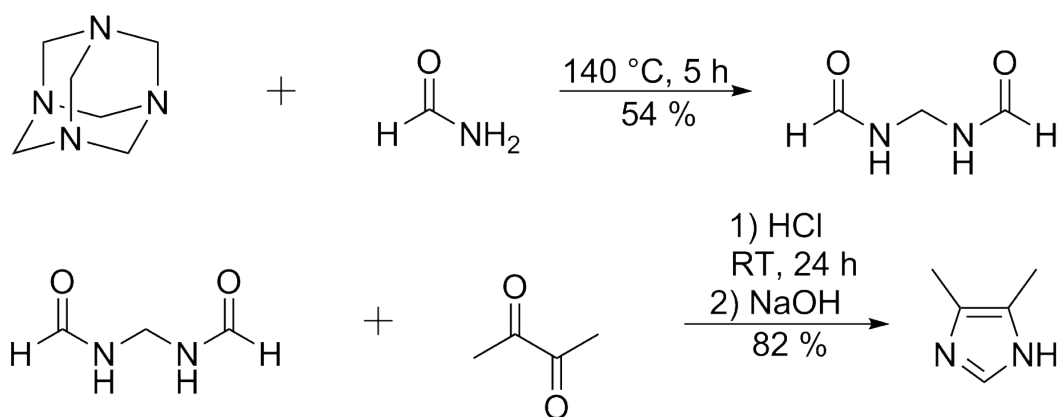
Die Herstellung der ZIF-25-Nanokristalle erfolgt mittels einer Raumtemperatursynthese über 24 h durch die Umsetzung von ZnO mit *Hdmim* in einem Gemisch aus MeOH und einer wässrigen Ammoniaklösung ( $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ , 28 – 30 Gew%  $\text{NH}_3$ ). Dazu werden in einem Schraubgefäß aus Borosilicatglas 120.4 mg (1.479 mmol) ZnO in 57.61 mL (1.479 mol)  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  unter Rühren gelöst und mit einer zuvor angesetzten Lösung aus 284.4 mg (2.959 mmol) *Hdmim* in 30 mL (739.7 mmol) MeOH versetzt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{ZnO}/\text{Hdmim}/\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})/\text{MeOH} = 1:2:1000:500$ ). Der sofort milchig trüb werdende Reaktionsansatz wird für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation der Suspension und Dekantieren des Überstandes. Anschließend wird der weiße Feststoff dreimal mit MeOH gewaschen und unter reduziertem Druck bei 70 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 % berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dmim})_2]$ .

#### Synthese von 4,5-Dimethylimidazol (*Hdmim*)

Zur Darstellung von *N,N'*-Methylendiformamid werden 50 mL (1.254 mol) Formamid (FA) mit 7.326 g (52.268 mmol) Hexamethylentetramin unter Rühren versetzt und anschließend auf 140 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wird die orange Lösung auf 0 °C abgekühlt und das weiße Präzipitat durch Filtration abgetrennt, mit frischem FA gewaschen und aus EtOH rekristallisiert. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 54 % bezogen auf die eingesetzte Menge Hexamethylentetramin erhalten. Zur Synthese von 4,5-Dimethylimidazol werden 8.98 mL (102.850 mmol) Diacetyl in 66.65 mL HCl (6N) vorgelegt und innerhalb von 10 min mit 10.0 g (97.953 mmol) *N,N'*-Methylendiformamid unter Rühren versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur wird das Hydrochlorid durch Entfernen des

Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter reduziertem Druck erhalten. Der Feststoff wird bis zum vollständigen Auflösen tropfenweise mit konzentrierter Natronlauge versetzt und die freie Base durch eine Lösungsmittlextraktion mit Essigsäureethylester erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels beträgt die Ausbeute 82 % bezogen auf die eingesetzte Menge an *N,N'*-Methyldiformamid. <sup>1</sup>H-NMR (*N,N'*-Methyldiformamid, DMSO):  $\delta$  4.43, t, 2H; 8.01, d, 2H. <sup>1</sup>H-NMR (*Hdmim*, DMSO):  $\delta$  2.04, s, 6H; 7.33, s, 1H.

**Schema 1:** Reaktionsschema der zweistufigen Synthese von 4,5-Dimethylimidazol (*Hdmim*) über *N,N'*-Methyldiformamid.



### 3.2.3 Synthese von SOD-1

#### Indirekte Synthese über einen postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch

Für den postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch werden in einem Schraubgefäß aus Borosilicatglas 50 mg (0.22 mmol) aktiviertes nanokristallines ZIF-8 (nano-ZIF-8) in 20 mL (267.244 mmol) 1-PrOH mit 5 eq (150.5 mg, 1.10 mmol) *Hdcim* bezogen auf 1 eq ZIF-8 unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades dispergiert. Anschließend wird das verschlossene Reaktionsgefäß für fünf Tage bei 100 °C in einem Umluftofen unter statischen Bedingungen erhitzt. Nach jeweils 24 h wird der Feststoff von der Reaktionslösung durch Zentrifugation abgetrennt, einmal mit 1-PrOH gewaschen und einer frischen 1-propanolischen *Hdcim*-Lösung der gleichen Konzentration (5 eq bezogen auf ZIF-8) redispersiert. Nach Beenden der Reaktion und Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird der Überstand dekantiert und der Feststoff in frischem 1-PrOH redispersiert. Das aufgereinigte Produkt wird durch Zentrifugation abgetrennt und bei 50 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

### Synthese des ZIF-8-Ausgangsmaterials

Die Präparation des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials gelingt mittels einer modulierten Raumtemperatursynthese über 24 h.<sup>[20]</sup> Dazu wird in einem Schraubgefäß aus Borosilicatglas eine klare Syntheselösung bestehend aus 733.5 mg (2.466 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 mL (1232.834 mmol) MeOH mit einer zweiten Lösung aus 809.8 mg (9.863 mmol) 2-Methylimidazol (2-*Hmim*) und 0.975 mL (9.863 mmol) *n*-BuNH<sub>2</sub> in 50 mL MeOH unter Rühren versetzt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/2\text{-Hmim}/n\text{-BuNH}_2/\text{MeOH} = 1:4:4:1000$ ). Anschließend wird der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für 24 h ohne Rühren stengelassen und das Produkt durch Zentrifugation geborgen. Die Aufarbeitung erfolgt durch fünfmaliges waschen in MeOH sowie durch Trocknung bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck.

### Direkte modulierte Synthese aus THF als Lösungsmittel

Die Darstellung von nanokristallinem SOD-1 erfolgt mittels einer modulierten Solvothermalsynthese bei 120 °C über 24 h. Dazu wird eine Lösung aus 108.4 mg (0.494 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 10 mL (123.423 mmol) Tetrahydrofuran (THF) mit einer zuvor angesetzten Lösung aus 405.7 mg (2.962 mmol) *Hdcim* und 196.8 µL (2.469 mmol) 1-*mim* in 10 mL THF versetzt und das verschlossene Reaktionsgefäß zur Homogenisierung der Edukte geschwenkt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-mim}/\text{THF} = 1:6:5:500$ ). Der noch während der Zusammengabe milchig trüb werdende Reaktionsansatz wird anschließend für 24 h bei 120 °C in einem Umluftofen ungerührt erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Suspension zentrifugiert und das Produkt dreimal mit THF gewaschen. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck wird der weiße Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  erhalten. Zur Aktivierung wird das Material für 24 h mit EtOH extrahiert und bei 70 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

Zur Präparation von mikrokristallinem SOD-1 empfiehlt sich die Veränderung der molare Eduktzusammensetzung zu  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-mim}/\text{THF} = 1:6:18:2000$ . Mit einer analogen Durchführung und Aufarbeitung wird das Produkt mit einer Ausbeute von 57 % berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  erhalten.

### 3.2.4 Synthese von SOD-2

Für die Herstellung von SOD-2 hat sich eine modulierte Solvothermalsynthese bei 120 °C über 24 h in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) etabliert. Dazu werden in einem Schraubgefäß aus Borosilicatglas 113.4 mg (0.517 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 10 mL (129.138 mmol) DMF vorgelegt und mit einer Lösung aus 424.5 mg (3.099 mmol) *Hdcim* sowie 205.0 µL (2.583 mmol) 1-*mim* in 10 mL DMF versetzt (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{DMF} = 1:6:5:500$ ). Anschließend wird das verschlossene Reaktionsgefäß mit der klaren Lösung für 24 h bei 120 °C in einem Umluftofen unter statischen Bedingungen erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation des abgekühlten Reaktionsgemisches sowie durch dreimaliges Waschen des Feststoffes in frischem DMF. Die Ausbeute des bei Raumtemperatur und unter reduziertem Druck getrockneten Produktes beträgt 44 % berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ . Zur Aktivierung wird das Material für 24 h mit EtOH extrahiert und bei 70 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern und RHO-Topologie

Eine effektive Synthesestrategie zur schnellen Präparation von nanokristallinen ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern bei Raumtemperatur bietet der Ansatz von CRAVILLON *et al.*, welcher 2009 für das prototypische Zink(II)-2-methylimidazolat (ZIF-8) entwickelt wurde. Dieser Ansatz basiert auf einem im Verhältnis zum Metallkation hohen Linkerüberschuss und lieferte aus methanolischer Lösung innerhalb 1 h  $\approx 40$  nm große, monodisperse Nanokristalle.<sup>[24]</sup> Eine Übertragung dieser Methode auf das  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System zur Herstellung der **RHO**-Phase (ZIF-71) führte zwar unter Verwendung des weniger polaren Lösungsmittels 1-PrOH zur gewünschten Partikelgröße im Bereich von  $\approx 40$  nm, jedoch konnte die geringe Ausbeute von 12 % nicht weiter erhöht werden. Des Weiteren erfolgte bei Lagerung der Nanokristalle in der Mutterlösung innerhalb ca. 1 h eine schwer kontrollierbare Umwandlung in eine stabilere Verbindung mit **SOD**-Topologie (SOD-1, vgl. Kapitel 4.2).<sup>[32,37]</sup> Ein Ziel dieser Arbeit war die weiterführende Erforschung der modulierten Synthese von ZIF-71. In diesem Zusammenhang wurde die Verwendung der Modulatoren *n*-BuNH<sub>2</sub> und 1-*mim* sowie der Zink-Gegenionen Nitrat und Acetat untersucht. Im Vordergrund stand die Verständnisvertiefung hinsichtlich deren Wirkungsweise in Abhängigkeit von den physikochemischen Eigenschaften und der molaren Eduktzusammensetzung sowie deren Einfluss auf die Kinetik und Thermodynamik der Reaktion. Dadurch sollte eine Methode zur größenkontrollierten Darstellung von nanokristallinem ZIF-71 bei Raumtemperatur entwickelt werden, mit der das Material in hohen Ausbeuten unter gleichzeitiger Unterdrückung der Phasenumwandlung erhalten werden kann. Aufgrund der hydrophoben Gerüststruktur ist ZIF-71 potenziell interessant für Anwendungen zur Trennung von organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen.

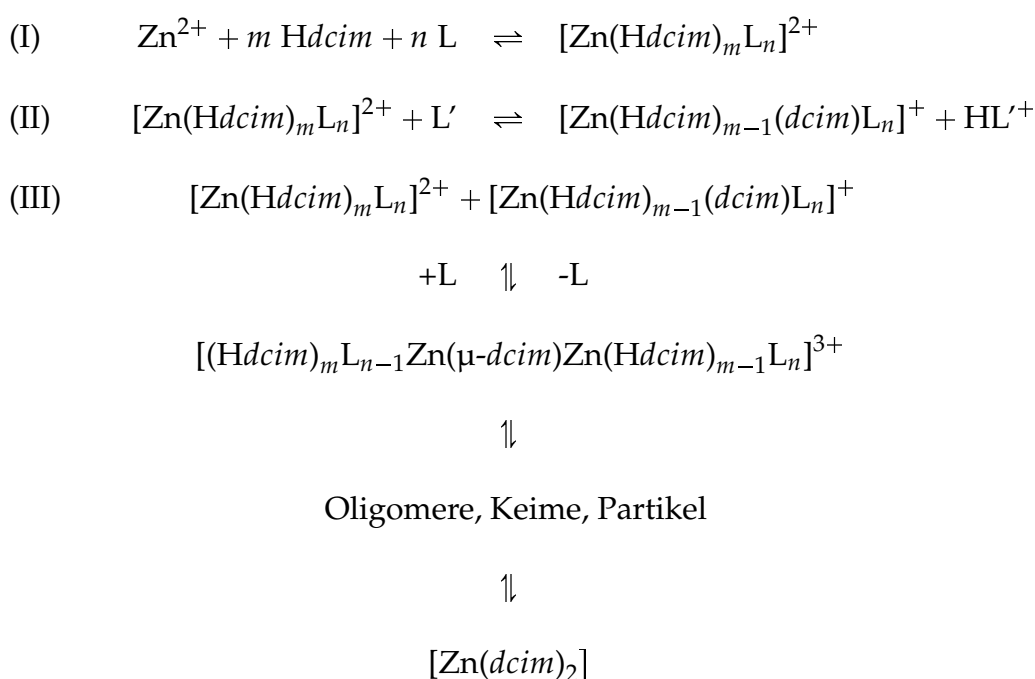
Für die Untersuchung der allgemeinen Anwendbarkeit zur Präparation anderer 4,5-disubstituierter ZIFs mit **RHO**-Topologie wurde versucht, die entwickelte Methode auf die Herstellung der isoretikulären Zn-ZIFs mit den Linkern 4-Formyl-5-methylimidazolat (*fmim*, ZIF-93), 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hmim*, ZIF-97) und 4,5-Dimethylimidazolat (*dmim*, ZIF-25) zu übertragen.

Für ZIF-25 wurden in der Literatur neben einer experimentellen Arbeit<sup>[36]</sup> bislang lediglich theoretische Studien<sup>[33,34]</sup> zu dessen Eigenschaften aufgezeigt. Mit dem Ziel zur Charakterisierung der Porosität, thermischen Beständigkeit und Durchführung erster Untersuchungen zur Wasserstabilität sollten ergiebige Syntheseprotokolle zur Herstellung des benötigten *Hdmim*-Linkers sowie der Gerüstverbindung selbst erarbeitet werden. Ein wesentliches Ziel war dabei die Synthese von Nanokristallen, die zur Einarbeitung in Mixed-Matrix-Membranen geeignet wären.

#### 4.1.1 Synthese von ZIF-71-Nanokristallen und -Nanomaterialien

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von Nanokristallen und Nanomaterialien beschrieben, die auf der Koordinations-/Deprotonierungsmodulation beruht. Diese gilt bereits als etablierte Methode zur phasen- und gröÙenselektiven Synthese Metall-organischer Gerüste.<sup>[20,31,98,99]</sup> Sie beinhaltet den Zusatz einzähniger, nicht verbrückender Liganden, die während der Nukleations- und Wachstumsphase von Partikeln und/oder Kristallen die dynamischen Gleichgewichte der gekoppelten Bildungsreaktionen beeinflussen (Schema 2). Dadurch sind sie in der Lage, eine Reaktion entweder durch eine kompetitive Koordination der Metallkationen zu verlangsamen und/oder durch eine Deprotonierung der Linker zu beschleunigen

**Schema 2:** Grundlegende Reaktionsgleichgewichte während der Bildung zeolithischer Imidazolat-Gerüste übertragen auf das  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. Die Gleichgewichte beinhalten: (I) Komplexbildung, (II) Deprotonierung und (III) Ligandenaustausch. L und L' repräsentieren an der Reaktion teilnehmende Liganden (Modulator, Metall-Gegenion, Lösungsmittel). Angepasst nach [20].





(vgl. Kapitel 2.4.1). Frühere Untersuchungen zur Verwendung von Modulatoren konnten einen Zusammenhang zwischen der Wirkungsweise und ihrer Brønsted-Acidität bzw. Lewis-Basizität einerseits und ihrer Konzentration im Vergleich zu dem Linker andererseits herstellen.<sup>[20,32]</sup> Demnach wird die bei der Komplexbildung (I) entstandene Spezies  $[\text{Zn}(\text{Hdcim})_m\text{L}_n]^{2+}$  durch einen Modulator (L') in (II) dann bevorzugt deprotoniert, wenn dieser eine höhere Brønsted-Basizität als der Zn(II)-Linker-Komplex aufweist. Folglich kommt es zu einer Verschiebung aller Reaktionsgleichgewichte auf die Produktseite und zu einer Erhöhung der Ausbeute. Ferner kann der partiell deprotonierte Komplex  $[\text{Zn}(\text{Hdcim})_{m-1}(\text{dcim})\text{L}_n]^+$  als Nukleophil agieren und somit die nachfolgenden Ligandenaustauschreaktionen (III) beschleunigen. Die infolgedessen erhöhte Nukleationsrate führt schließlich zur simultanen Bildung vieler Keime, die dann nur wenig wachsen können, da in einem kurzen Zeitraum ein großer Teil der Nährstoffe verbraucht wird. Ist hingegen die Brønsted-Basizität des Modulators klein im Vergleich zu  $[\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+}$ , kann keine effektive Deprotonierung erfolgen. Stattdessen koordiniert der Modulator in (I) bei ausreichend hoher Lewis-Basizität kompetitiv mit dem Linker an das Metallkation und blockiert so potenzielle Verbrückungspositionen. Folglich werden alle Reaktionsgleichgewichte auf die Seite der Edukte verschoben, wodurch sich die Ausbeute und die Nukleationsrate verringern. Es bilden sich nur wenige Keime, welche wiederum die Möglichkeit haben größer zu wachsen. Werden sterische Aspekte vernachlässigt und eine ausreichende Lewis-Basizität des Modulators (Komplexbildungskonstante) vorausgesetzt und weiter nicht mehr explizit betrachtet, kann zur ersten Abschätzung der Modulatorwirkung ein simples Konzept basierend auf den Basen- bzw. Säurekonstanten der beteiligten Spezies herangezogen werden. Aus dem Vergleich der Säurekonstante des Zn(II)-Linker-Komplexes ( $\text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+})$ )<sup>a</sup> mit der ersten Säurekonstante des Modulators ( $\text{p}K_{\text{S1}}(\text{Mod})$ )<sup>b</sup> können im Wesentlichen zwei Möglichkeiten prognostiziert werden:

- $\text{p}K_{\text{S1}}(\text{Mod}) > \text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+})$ : Deprotonierung bevorzugt
- $\text{p}K_{\text{S1}}(\text{Mod}) < \text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+})$ : Koordination bevorzugt

Da in der Literatur weder für  $\text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+})$  noch  $\text{p}K_{\text{S2}}(\text{Hdcim})$  Werte vorhanden sind, erfolgt eine Abschätzung auf Grundlage bekannter Werte von anderen Linkern in Wasser und unter Vernachlässigung der Effekte des verwendeten Lösungsmittels.

<sup>a</sup> $[\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+} \xrightleftharpoons{\text{p}K_{\text{S}}} [\text{Zn}(\text{dcim})_m]^{2-m}$

<sup>b</sup> $\text{HMod}^+ \xrightleftharpoons{\text{p}K_{\text{S1}}} \text{Mod}$

Die Brønsted-Basizität von Imidazolen und deren Metallkomplexen wird maßgeblich durch elektronische Effekte der Substituenten beeinflusst. Chlor kann diesbezüglich nach steigendem negativen induktiven Effekt ( $-I$ -Effekt) in die Reihe  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{NO}_2$  eingegliedert werden, sodass schlussfolgernd reziprok proportional dazu die Brønsted-Basizität von  $\text{Br}^-$  über  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{NO}_2$ -substituierten Imidazolen abnehmen müsste. Folglich kann die erste Säurekonstante  $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{Hdcim})$  zwischen  $\text{p}K_{\text{S}1}(4\text{-Bromimidazol}) = 3.7^{[115]}$  und  $\text{p}K_{\text{S}1}(4\text{-Nitroimidazol}) = -0.1^{[116]}$  eingeordnet werden. Zur Einschätzung der zweiten Säurekonstante  $\text{p}K_{\text{S}2}(\text{Hdcim})$  können die Differenzbeträge aus  $\text{p}K_{\text{S}2}$  und  $\text{p}K_{\text{S}1}$  von Imidazol (7.1)<sup>[115]</sup>, 2-Methylimidazol (7.5)<sup>[116]</sup> sowie 4-Nitroimidazol (9.4)<sup>[116]</sup> hinzugezogen werden. Diesen zwei Annahmen zufolge, kann  $\text{p}K_{\text{S}2}(\text{Hdcim})$  auf 8 – 10 approximiert werden. Ferner erfolgt bei der Koordination eines freien Linkers durch den pyridinischen Stickstoff an ein Metallkation eine Verschiebung der Elektronendichte aus dem Imidazol-Ring in Richtung des Kations. Dadurch steigt die Acidität des Protons am pyrrolischen Stickstoff (Verringerung der Brønsted-Basizität), sodass die Säurekonstante für den Metall-Linker-Komplex geringer ausfällt als die zweite Säurekonstante für den freien Linker. So führt die Koordination des unsubstituierten Imidazols an ein  $\text{Zn}(\text{II})$ -Kation zu einer Reduzierung der Säurekonstante von  $\text{p}K_{\text{S}2}(\text{Him}) = 14.2^{[117]}$  auf  $\text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Him})_m]^{2+}) = 10.3^c$ . Daraus geht hervor, dass  $\text{p}K_{\text{S}}([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+}) \approx 5 - 7$  beträgt und ein Modulator mit  $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{Mod}) \gtrsim 5$  in der Lage sein sollte eine effektive Deprotonierung durchzuführen.

Mit steigendem Modulatoranteil in der Syntheselösung erfolgt jedoch neben der Deprotonierung, weitestgehend unabhängig von der Brønsted-Basizität des Modulators, auch zunehmend die Koordination am Metallkation. Dieser konzentrationsabhängige Zusammenhang konnte sowohl für ZIF-8 mit  $n\text{-BuNH}_2$  als auch für die Synthese von SOD-1 mit 1-*mim* als Modulator hergestellt werden.<sup>[20,32]</sup> Die progressive Steigerung der Konzentration eines Modulators ausreichend hoher Brønsted-Basizität führt somit nicht zwangsläufig zu einer stetigen Erhöhung von Nukleationsrate und Ausbeute, sondern nach Erreichen des jeweiligen Maximums erneut zu einer Abnahme beider (Koordinationsmodulation).

Basierend auf diesen Überlegungen beschäftigt sich die erste Syntheserieihe mit der Untersuchung von  $n\text{-BuNH}_2$  als Modulator ( $\text{p}K_{\text{S}1} = 10.54$ )<sup>[119]</sup>, dessen Einsatz zu einer Erhöhung der Ausbeute sowie Nukleationsrate und somit zu einer Reduzierung der Partikelgröße führen sollte. Dazu wurde in Anlehnung an die nicht-modulierte Synthese von ZIF-71<sup>[37]</sup> in 1-propanolischer Lösung mit der molaren

---

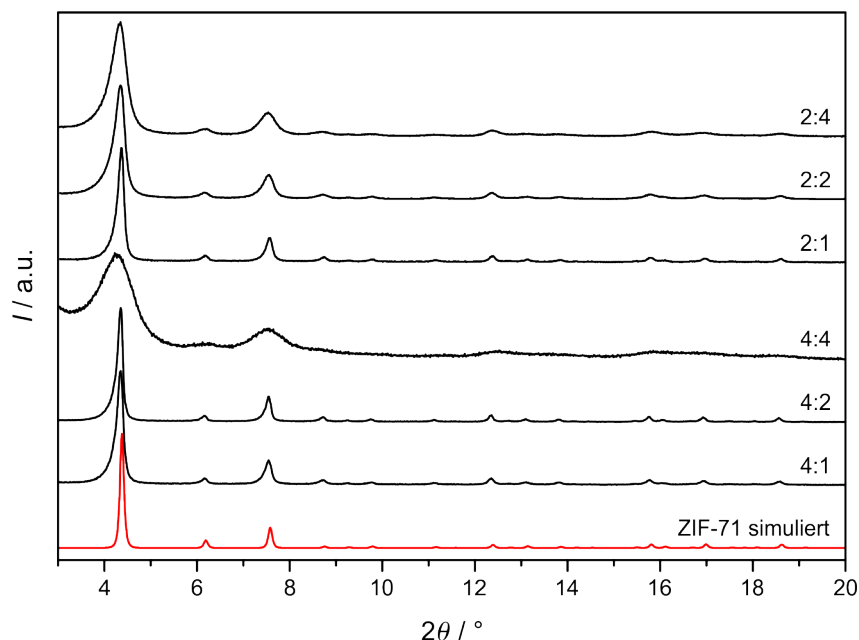
<sup>c</sup>Bezogen auf eine makrocyclische  $\text{Zn}(\text{II})$ -*Him* Verbindung.<sup>[118]</sup>

Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / n\text{-BuNH}_2 / 1\text{-PrOH} = 1:x:y:1000$  das Verhältnis von Linker ( $x$ ) zu Modulator ( $y$ ) variiert. Die Größe der erhaltenen Partikel wurde zum einen röntgenographisch abgeschätzt und zum anderen elektronenmikroskopisch bestimmt. Erstgenannte Methode beinhaltet die Ermittlung der Halbwertsbreiten der Reflexe 100 (wenn möglich 200) und 211 bei  $4.3^\circ$  ( $6.1^\circ$ ) bzw.  $7.5^\circ$   $2\theta$  durch eine Modellierung der Reflexform und anschließende Anwendung der Scherrer-Gleichung (vgl. Kapitel 3.1.1). Zu beachten ist dabei, dass mit zunehmender Verbreiterung eine Überlagerung der Reflexe eintritt, wodurch Reflexbeginn und -ende nicht mehr auf der eigentlichen Untergrundlinie des Diffraktogramms liegen. Folglich wird die Halbwertsbreite bei zu hohen Intensitäten abgelesen, was zu einer systematischen Überschätzung der Kristallitgrößen führt. Die zweite Methode basiert auf der Ausmessung von 100 Partikeln aus den erhaltenen REM-Aufnahmen. Die für diese Versuchsreihe verwendeten Zusammensetzungen sowie Ausbeuten und erhaltenen Partikelgrößen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Tabelle 4:** Übersicht der durchgeführten Experimente mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / n\text{-BuNH}_2 / 1\text{-PrOH} = 1:x:y:1000$  mit Angaben zu den Ausbeuten berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  sowie den röntgenographisch ( $d_{\text{Scherrer}}$ ) und elektronenmikroskopisch ( $d_{\text{REM}}$ ) ermittelten, mittleren Partikeldurchmessern.

$\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2$	Ausbeute / %	$d_{\text{Scherrer}} / \text{nm}$	$d_{\text{REM}} / \text{nm}$
4:1	48	98	100
4:2	87	79	100 – 1000
4:4	82	11	15
2:1	46	94	90
2:2	89	44	30
2:4	91	24	25

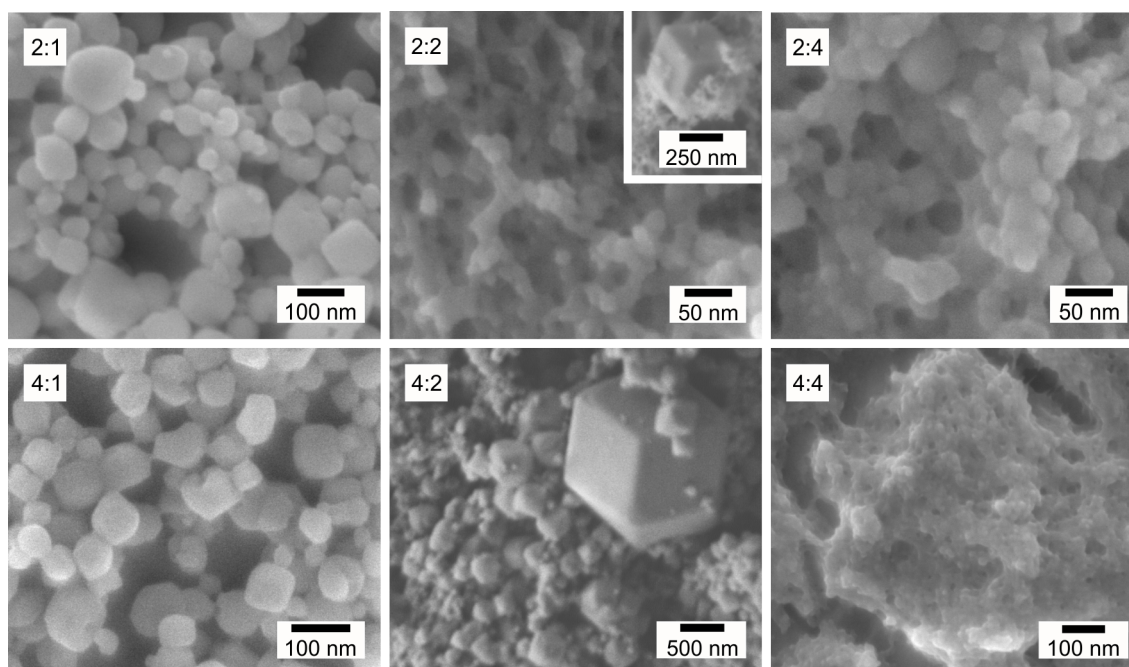
Entsprechend den Erwartungen führte die Zugabe von  $n\text{-BuNH}_2$  zu einer Steigerung der Produktausbeute mit zunehmendem Modulatoranteil von 48 und 46 % bei  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:1$  bzw.  $2:1$  bis hin zu 82 und 91 % bei  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:4$  bzw.  $2:4$ . Ferner konnte der Partikeldurchmesser von 100 nm bis auf 11 nm reduziert werden. Die Identifizierung der erhaltenen Phasen erfolgte röntgenographisch über einen Vergleich der experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit einem aus Kristallstrukturdaten simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ZIF-71 (Abbildung 19). Eine Übereinstimmung der Reflexpositionen und -intensitäten mit denjenigen im simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm besteht bei allen Phasen über den gesamten Messbereich mit Ausnahme des Produktes aus der Synthese mit einem Verhältnis von  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:4$ . Der hohe Linker- sowie Modulator-



**Abbildung 19:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2/1\text{-PrOH} = 1:x:y:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71<sup>[35]</sup> (rot). Das molare Verhältnis von Hdcim zu  $n\text{-BuNH}_2$  ( $x:y$ ) ist jeweils angegeben.

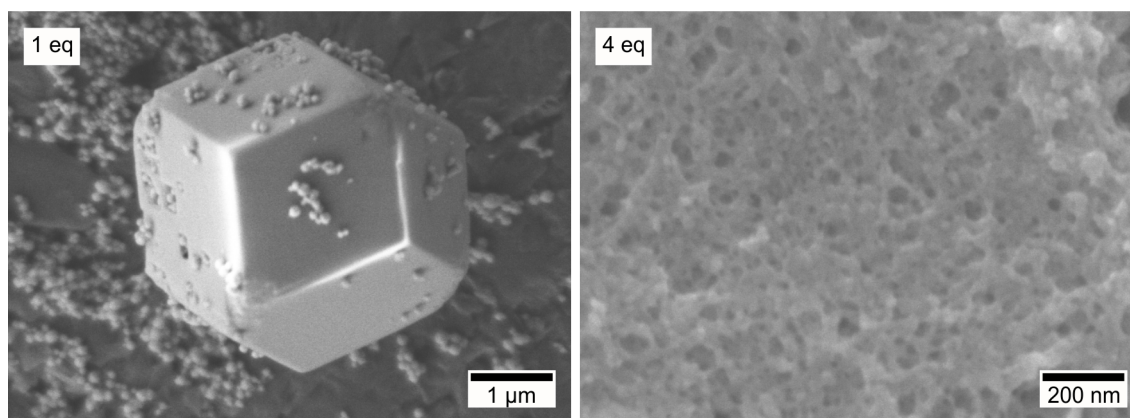
anteil in der Synthese führte insbesondere in diesem Fall zur Ausbildung sehr kleiner Kristallite bzw. kristalliner Domänen, welche im Röntgen-Pulverdiffraktogramm eine ausgeprägte Reflexverbreiterung hervorrufen. Die daraus resultierende Überlagerung, vorwiegend nah beieinanderliegender, wenig intensiver Reflexe ließ eine positive Übereinstimmung der Phase ausschließlich über die drei intensivsten Reflexe 110, 200 und 211 bei  $4.3^\circ$ ,  $6.1^\circ$  und  $7.5^\circ$   $2\theta$  zu. Für die Indizierung der restlichen Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden im Durchschnitt 10 bis 15 Reflexe verwendet.

Entsprechend den REM-Aufnahmen in Abbildung 20 lassen sich die synthetisierten Produkte in zwei Kategorien unterteilen. Mit Ausnahme des Materials aus der Synthese mit einem Verhältnis von  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:4$  kann eine erfolgreiche Synthese von Nanokristallen bestätigt werden. Deren, aus den REM-Aufnahmen ermittelte, Größen liegen vorwiegend in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten, mittleren Kristallitdurchmessern. Im Gegensatz dazu lässt die Bildung einer ausgeprägten nicht-partikulären, amorphen Matrix in der erstgenannten Probe keine eindeutige Identifizierung von Kristallen zu. Vielmehr lassen sich diese als eingebettete Nanopartikel bezeichnen, deren Größe näherungsweise dem röntgenographisch ermittelten, mittleren Durchmesser der Kristallite bzw. kristallinen Domänen entspricht. Eine vollständige Unterdrückung der Phasenumwandlung



**Abbildung 20:** REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2/1\text{-PrOH} = 1:x:y:1000$ . Das molare Verhältnis von *Hdcim* zu *n*-BuNH<sub>2</sub> (*x*:*y*) ist jeweils angegeben.

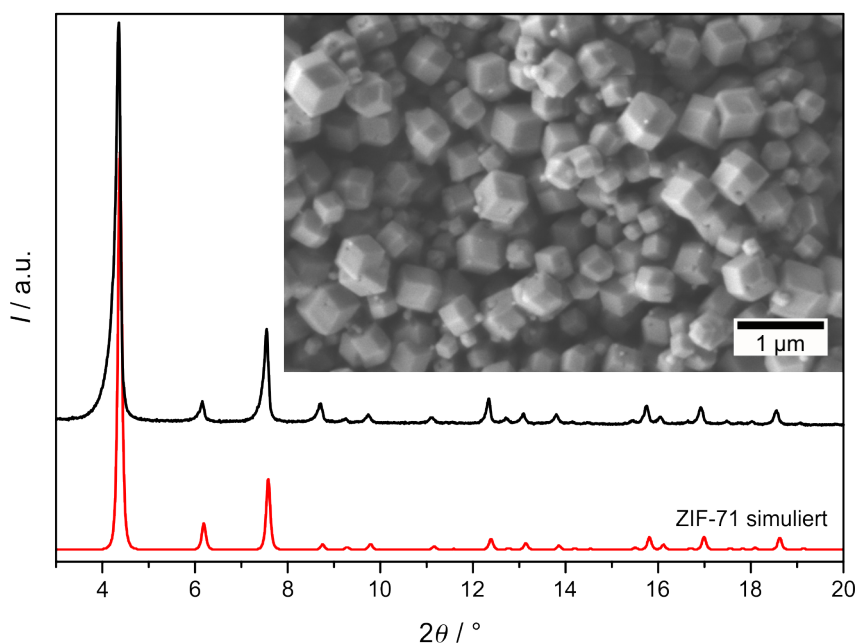
im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel in das thermodynamisch stabilere SOD-1 kann für die Synthesen mit 1 bzw. 4 eq Modulator ( $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 2:1, 4:1, 2:4$  und  $4:4$ ) im betrachteten Reaktionszeitraum von 1 h bestätigt werden. Durch die Zugabe der starken Base wird in einem kurzen Intervall ein großer Anteil an Edukten verbraucht, was sich in den hohen Ausbeuten und kleinen Partikelgrößen der **RHO**-Phase widerspiegelt. Die Übersättigung der Lösung wird somit schnell herabgesetzt, sodass folglich nur noch wenige Nährstoffe für die Bildung vom thermodynamisch günstigeren SOD-1 vorhanden sind. Für die beiden Synthesen mit 2 eq Modulator ( $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 2:2$  und  $4:2$ ) kann dieser Sachverhalt nicht bestätigt werden. In den REM-Aufnahmen lassen sich neben den hauptsächlich vorliegenden isometrischen Nanokristallen der **RHO**-Phase zusätzlich wenige Rhombendodekaeder mit Durchmessern von bis zu  $1.5 \mu\text{m}$  erkennen, welche entsprechend vorhergehenden Arbeiten<sup>[32]</sup> als SOD-1 identifiziert werden können. Deren Anteil ist jedoch so gering, dass im Röntgen-Pulverdiffraktogramm keine Reflexe dieser Nebenphase auftreten bzw. zu erkennen sind. Bei einem Verhältnis von  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:1$  erfolgt diese Phasenumwandlung erst nach ca. 7 Tagen, wie sich durch das Vorhandensein von größeren Mikrokristallen in den REM-Aufnahmen zeigt (Abbildung 21). Dem gegenüber kann bei einem Verhältnis von  $\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2 = 4:4$  auch nach diesem Zeitraum keine Phasenumwandlung festgestellt werden.



**Abbildung 21:** REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/n\text{-BuNH}_2/1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$  nach 7 Tagen mit einem molaren Anteil an  $n\text{-BuNH}_2$  ( $y$ ) von 1 eq und 4 eq.

Im Fokus der zweiten Versuchsreihe steht die Verwendung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Kationenquelle. Im Vergleich zu dem Nitrat-Anion ( $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HNO}_3) = -1.38$ )<sup>[120]</sup> könnte das schwach basische Acetat-Anion ( $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HOAc}) = 4.76$ )<sup>[120]</sup> bereits in der Lage sein deprotonierungsmodulierend zu wirken und folglich eine Erhöhung der Ausbeute sowie der Nukleationsrate bewirken. Als Kontrollexperiment erfolgte eine nicht-modulierte Synthese unter Einhaltung der sonstigen Reaktionsbedingungen (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-PrOH} = 1:4:1000$ ). Nach einer Reaktionszeit von 1 h lieferte die Raumtemperatursynthese phasenreines ZIF-71 mit einer Ausbeute von 76 %. Die rhombendodekaedrischen Kristalle haben eine mittlere Größe von 500 nm und weisen eine breite Partikelgrößenverteilung auf (Abbildung 22). Eine Umwandlung zu SOD-1 konnte (röntgenographisch) innerhalb von 7 Tagen nicht beobachtet werden.

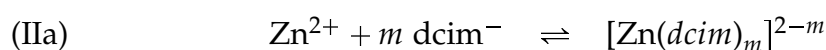
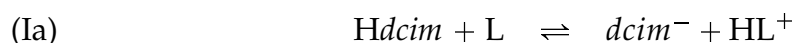
Sowohl die hohe Ausbeute als auch die Unterdrückung der Phasenumwandlung bestätigen die deprotonierungsmodulierende Wirkung des Acetat-Anions. Die hohe durchschnittliche Partikelgröße lässt jedoch darauf schließen, dass die schwache Base weniger Einfluss auf die Nukleationsrate, sondern vorwiegend auf das Partikelwachstum nimmt. Wie auch bei der nicht-modulierten Synthese unter Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  führt vermutlich in erster Linie der hohe Linkeranteil zur schnellen Bildung der ersten Keime.<sup>[32]</sup> Die Deprotonierung des Komplexes  $[\text{Zn}(\text{Hdcim})_m\text{L}_n]^{2+}$  durch das Acetat ( $\text{L}' = \text{OAc}^-$ ) bewirkt anschließend gemäß Schema 2 durch eine Verschiebung des Gleichgewichts (II) auf die Produktseite ein weitergehendes Partikelwachstum. Dabei wird dem System ein großer Anteil der Edukte entzogen, sodass auch hier die Übersättigung in Lösung für die Bildung von SOD-1 zu gering ist (thermodynamischer Effekt). Im Gegensatz dazu



**Abbildung 22:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der nicht-modulierten Synthese mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot) und die zur Synthese zugehörige REM-Aufnahme.

sollten stärker basische Modulatoren mit  $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{L}) > \text{p}K_{\text{S}2}(\text{Hdcim})$ , zumindest partiell, in der Lage sein, bereits den freien Linker zu deprotonieren. Ist dieses Kriterium, wie im Falle der *n*-BuNH<sub>2</sub>-modulierten Synthese, erfüllt, müssen beim postulierten Reaktionsmechanismus in Schema 2 zwei weitere Gleichgewichte in Betracht gezogen werden (Schema 3). Diese beinhalten zunächst die Deprotonierung des freien Linkers durch den Modulator (Ia) und die anschließende Komplexbildung mit dem deprotonierten Linker zu  $[\text{Zn}(\text{dcim})_m]^{2-m}$  (IIa). Aufgrund der hohen Nukleophilie des anionischen Linkers  $\text{dcim}^-$  ist davon auszugehen, dass das Gleichgewicht (IIa) überwiegend auf der Produktseite liegt. Folglich werden die Edukte vermehrt für die schnelle und gleichzeitige Bildung vieler Keime verbraucht, die anschließend nur wenig wachsen (kinetischer Effekt).

**Schema 3:** Alternative Reaktionsgleichgewichte bei der Bildung von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ : (Ia) Deprotonierung des freien Linkers *Hdcim* durch einen Modulator *L* mit  $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{L}) > \text{p}K_{\text{S}2}(\text{Hdcim})$  und (IIa) Komplexbildung mit dem deprotonierten Linker  $\text{dcim}^-$ .



Für die Erhöhung der Nukleationsrate ist die Brønsted-Basizität des Acetat-Anions demnach nicht ausreichend, sodass in den folgenden Synthesen der konzentra-

tionsabhängige Zusatz der mittelstarken Base 1-*mim* untersucht wird. Diese wirkt zwar bei der Synthese von ZIF-8 koordinationsmodulierend, dies kann jedoch mit der relativ hohen Brønsted-Basizität des dort eingesetzten 2-*Hmim* als Linker erklärt werden ( $pK_{S2}(2\text{-Hmim}) = 15.1$ ).<sup>[20]</sup> Bei der Verwendung von *Hdcim* könnte der kinetische Effekt aufgrund der ähnlichen Säurekonstanten ( $pK_S(1\text{-mim}) = 7.21$ <sup>[121]</sup>,  $pK_{S2}(\text{Hdcim}) \approx 8 - 10$ ,  $pK_S([\text{Zn}(\text{Hdcim})_m]^{2+}) \approx 5 - 7$ ) überwiegen und neben der hohen Ausbeute auch eine Erhöhung der Nukleationsrate erzielt werden.

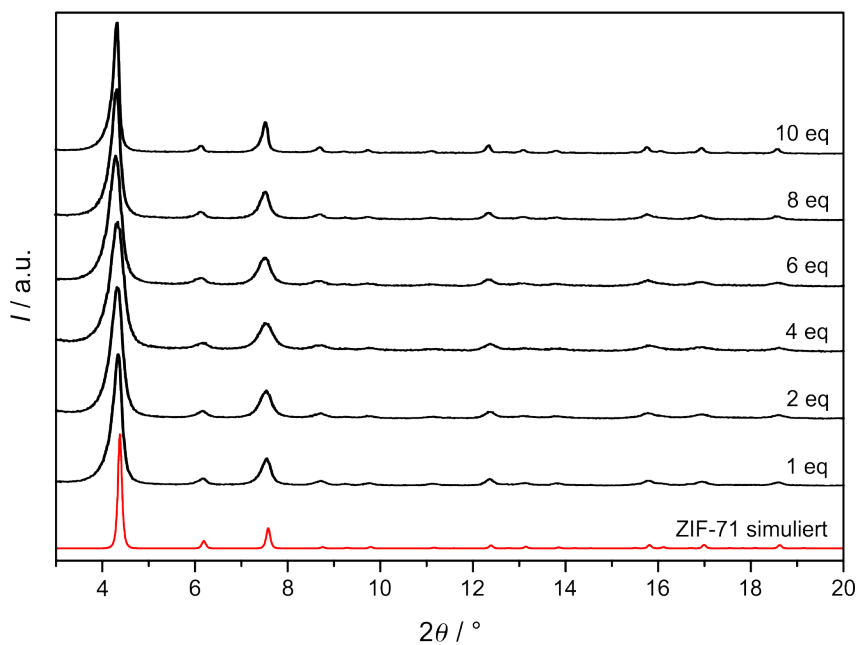
Ausgehend von der additivfreien Raumtemperatursynthese mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde dazu der Modulator mit einem molaren Anteil von 1, 2, 4, 6, 8 und 10 eq, bezogen auf das Metallkation, hinzugegeben und die Reaktionsansätze nach 1 h aufgearbeitet. Die verwendeten Zusammensetzungen sowie Ausbeuten und ermittelten, mittleren Partikeldurchmesser sind in Tabelle 5 angegeben.

**Tabelle 5:** Übersicht der durchgeführten Experimente mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / 1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$  mit Angaben zu den Ausbeuten berechnet auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  sowie den röntgenographisch ( $d_{\text{Scherrer}}$ ) und elektronenmikroskopisch ( $d_{\text{REM}}$ ) ermittelten, mittleren Partikeldurchmessern.

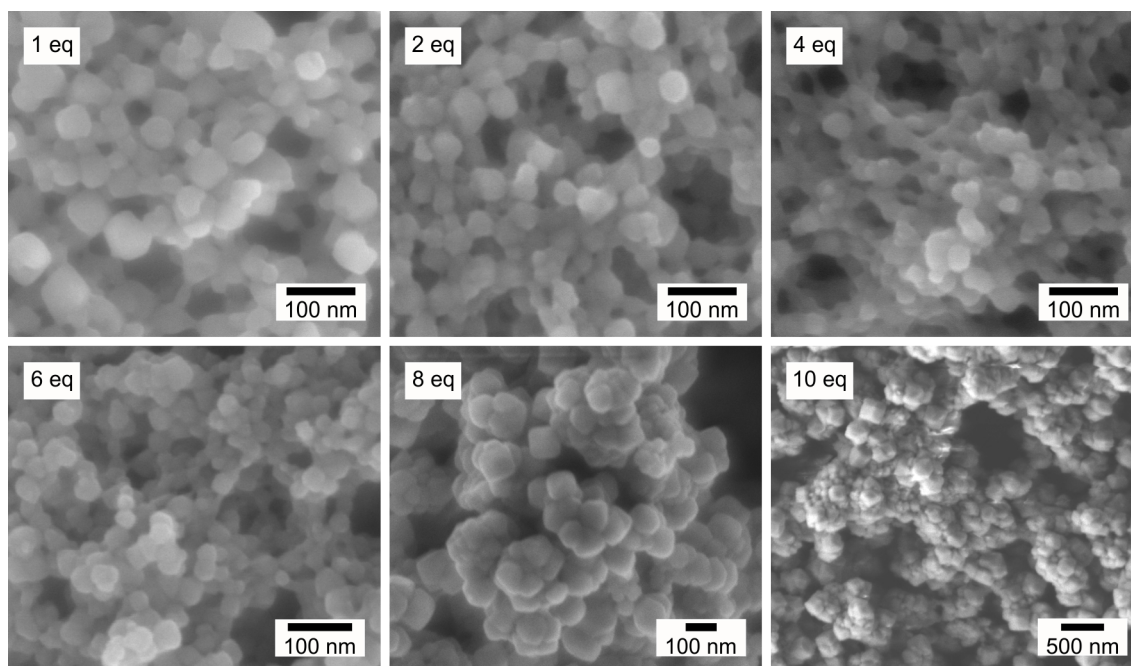
1- <i>mim</i> (y)	Ausbeute / %	$d_{\text{Scherrer}}$ / nm	$d_{\text{REM}}$ / nm
1	86	54	50
2	81	38	40
4	64	30	30
6	44	34	35
8	33	53	65
10	15	>100	100 – 300

Entsprechend den Ergebnissen aus Tabelle 5 konnte durch Zugabe von 1-*mim* eine Erhöhung der Nukleationsrate und somit eine Verringerung der Partikelgröße auf bis zu 30 nm erzielt werden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Abbildung 23 belegen, dass es sich bei den synthetisierten Materialien um hochkristallines und phasenreines ZIF-71 handelt. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den Proben (Abbildung 24) belegen für alle Synthesen die erfolgreiche Präparation von gut definierten Nanokristallen. Bis zu einem Zusatz von 8 eq 1-*mim* weisen die Kristalle eine sphärische Morphologie auf, bei 10 eq 1-*mim* lassen sich bereits ausgeprägte Kanten und Flächen sowie vereinzelt eindeutige Rhombendodekaeder identifizieren. Für das untersuchte Zeitintervall konnte bei den Proben weder röntgenographisch noch durch das Vorhandensein von größeren Rhombendodekaedern eine Phasenumwandlung in die thermodynamisch stabilere **SOD**-Verbindung festgestellt werden.





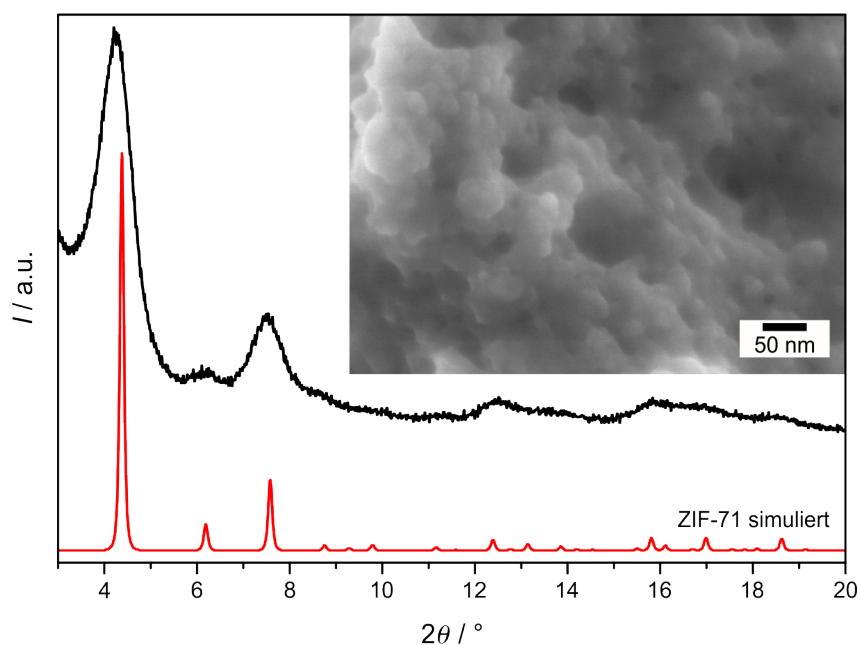
**Abbildung 23:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / 1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot). Der molare Anteil von 1-*mim* ( $y$ ) ist jeweils angegeben.



**Abbildung 24:** REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / 1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$ . Der molare Anteil von 1-*mim* ( $y$ ) ist jeweils angegeben.

Im Vergleich zu der nicht-modulierten Synthese mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgt bei einer Zugabe von 1 eq 1-*mim* eine Verringerung der Partikelgröße auf  $\approx 50$  nm unter gleichzeitiger Beibehaltung einer hohen Ausbeute von 86 %. Demzufolge ist die Basizität von 1-*mim* ausreichend hoch, um die Bildungsgleichgewichte (Ia) und (IIa) auf die Produktseite zu verschieben und eine erhöhte Keimbildungsrate zu erzielen. Im Gegensatz dazu führt die weitere Erhöhung der Modulatorkonzentration zu zwei gegenläufigen Effekten. Einerseits kann bis zu einem Modulatoranteil von 4 eq eine stetige Verringerung der Partikelgröße auf bis zu 30 nm beobachtet werden, was auf die deprotonierungsmodulierende Wirkung der mittelstarken Base zurückzuführen ist. Andererseits ergibt sich bereits ab 2 eq 1-*mim* eine Abnahme der Ausbeute, sodass bei 4 eq 1-*mim* das Produkt nur noch mit einer Ausbeute von 64 % erhalten werden konnte. Dies lässt darauf schließen, dass neben der Deprotonierung eine zunehmende Koordination des Modulators an die Metallkationen stattfindet. Der für die Produktbildung vorhandene Anteil an freien  $\text{Zn}(\text{II})$ -Kationen und folglich auch die Ausbeute werden dadurch stetig reduziert. Mit weiter steigender Modulatorkonzentration werden die Deprotonierung als Mechanismus sowie der thermodynamische Effekt des Acetat-Anions zunehmend von der Koordinationsmodulation überlagert. Bei 6 eq 1-*mim* wird die Ausbeute auf 44 % im Vergleich zu der nicht-modulierten Synthese annähernd halbiert, die Partikelgröße beträgt nur noch 34 nm. Eine Erhöhung der Konzentration auf 8 bzw. 10 eq 1-*mim* zeigt eine dementsprechende Auswirkung, es werden Partikel mit einem Durchmesser von  $\approx 60$  nm bzw. 100 – 300 nm mit einer Ausbeute von 33 bzw. 15 % erhalten.

Als Kombination der ersten und zweiten Syntheserieihe wurde der Zusatz von 4 eq der starken Brønsted-Base *n*- $\text{BuNH}_2$  in einer Raumtemperatursynthese mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Zinkquelle untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 87 % erhalten. Entsprechend der analogen Synthese mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lässt sich in dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des synthetisierten Materials in Abbildung 25 eine ausgeprägte Reflexverbreiterung erkennen, sodass auch hier eine Identifizierung der **RHO**-Phase nur über die drei intensivsten Reflexe 110, 200 und 211 bei  $4.3^\circ$ ,  $6.1^\circ$  und  $7.5^\circ$   $2\theta$  erfolgen konnte. Neben dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm weist auch die Materialtextur der synthetisierten Probe große Ähnlichkeiten zu dem unter Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und *n*- $\text{BuNH}_2$  erhaltenen Produkt auf. Die REM-Aufnahme zeigt Nanopartikel umschlossen von einem interpartikulären, amorphen Netzwerk, deren Durchmesser mit der röntgenographisch abgeschätzten Größe der kristallinen Domänen von 10 nm ungefähr übereinstimmt.



**Abbildung 25:** REM-Aufnahme sowie Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der *n*-BuNH<sub>2</sub>-modulierten Synthese mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/*Hdcim*/*n*-BuNH<sub>2</sub>/1-PrOH = 1:4:4:1000 (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Difraktogramm von ZIF-71 (rot).

#### 4.1.2 Charakterisierung der ZIF-71-Nanokristalle und -Nanomaterialien

Eine detaillierte Charakterisierung erfolgte anhand von drei repräsentativen Proben mit möglichst kleinen Nanokristallen bzw. kristallinen Domänen im Vergleich zu einem hochkristallinen ZIF-71-Referenzmaterial. Die Proben wurden so ausgewählt, dass diese aus Synthesen unter Verwendung entweder von Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O oder Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und jeweils einem der beiden Modulatoren, *n*-BuNH<sub>2</sub> oder 1-*mim*, stammten. Die Präparation des Referenzmaterials erfolgte über eine nicht-modulierte Solvothermalsynthese bei 120 °C für 24 h mit Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und der molaren Eduktzusammensetzung Zn/*Hdcim*/1-PrOH = 1:4:1000 (vgl. Anhang, Kapitel 7.2). Eine zusammengefasste Übersicht der Proben und des Referenzmaterials mit den im Folgenden verwendeten Bezeichnungen kann Tabelle 6 entnommen werden.

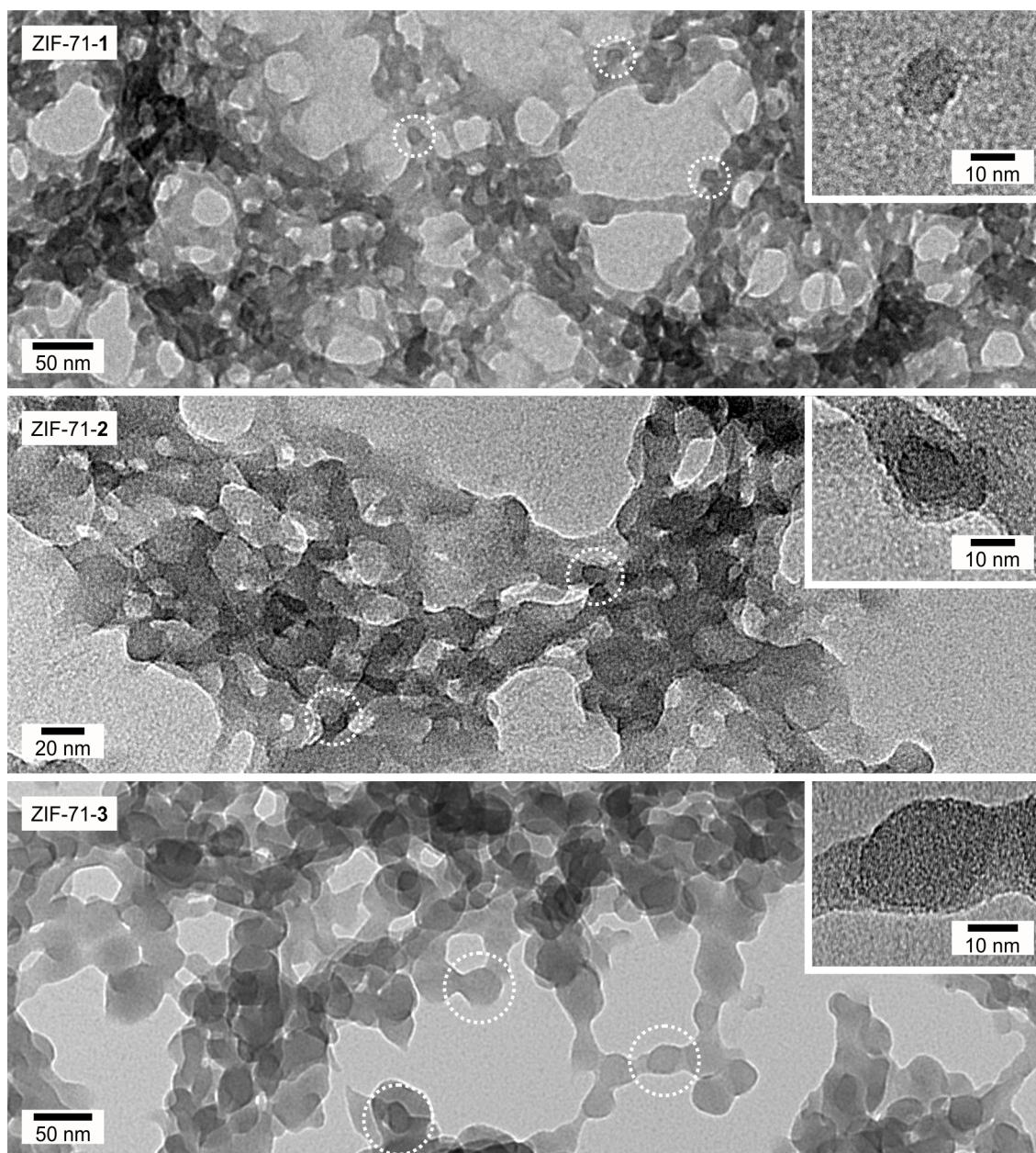
Eine bereits in den REM-Aufnahmen beobachtete Charakteristik der Materialien ist der zunehmende amorphe Anteil der Proben mit abnehmender Partikelgröße. Zusätzliche TEM-Untersuchungen an Proben, welche bei der Trocknung keiner thermischen Behandlung unterzogen wurden, lieferten detailliertere Ansichten der Textur und bestätigten diesen Zusammenhang. Die Aufnahmen von ZIF-71-1,

**Tabelle 6:** Zusammengefasste Übersicht der für die Charakterisierung verwendeten Proben mit Angaben zu dem bei der Synthese jeweils verwendeten Zinksalz und dem Modulator sowie den röntgenographisch ( $d_{\text{Scherrer}}$ ) und über REM-Aufnahmen ( $d_{\text{REM}}$ ) ermittelten, mittleren Partikeldurchmessern.

Bezeichnung	Zinksalz	Modulator	$d_{\text{Scherrer}} / \text{nm}$	$d_{\text{REM}} / \text{nm}$
ZIF-71-1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	11	15
ZIF-71-2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	10	≈ 10
ZIF-71-3	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1- <i>mim</i>	30	30
ZIF-71-Ref	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	600

ZIF-71-2 und ZIF-71-3 sind in Abbildung 26 dargestellt und zeigen, dass die drei Materialien von einer nicht-partikulären Phase durchzogen sind. Während der Anteil dieser amorphen Phase bei ZIF-71-3 noch relativ gering ist und sich die ≈ 30 nm großen Kristalle eindeutig von der Matrix differenzieren lassen, ist in den Aufnahmen von ZIF-71-1 und ZIF-71-2 eine eindeutige Unterscheidung von partikulärer und nicht-partikulärer Phase erschwert. Die Oberflächen der ≈ 10 nm großen Partikel dieser beiden Proben scheinen annähernd vollständig von dem amorphen Netzwerk bedeckt zu sein, sodass sich nur vereinzelt identifizierbare oder isolierte Nanopartikel vorfinden. Exemplarisch sind einige Nanopartikel in den TEM-Aufnahmen markiert. Höher aufgelöste Aufnahmen, welche in den Einsätzen von Abbildung 26 abgebildet sind, ermöglichten eine Vermessung. Die erhaltenen Partikeldurchmesser stehen im guten Einklang mit den röntgenographisch ermittelten Größen der Kristallite bzw. kristallinen Domänen.

Der Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsgrad, d. h. dem Verhältnis von kristallinen zu amorphen Anteilen, und der Partikelgröße lässt sich auf die modulator- sowie konzentrationsabhängige Reaktionskinetik (Bildungskinetik) zurückführen und kann basierend auf dem postulierten Bildungsmechanismus von ZIF-71 erklärt werden. Untersuchungen dazu wurden im Rahmen einer Kooperation der Arbeitsgruppen von Dr. MICHAEL WIEBCKE und von Prof. Dr. KLAUS HUBER anhand zeitaufgelöster *in-situ*-Lichtstreuexperimente sowie kombinierter Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuexperimente an nicht-modulierten (verdünnten) ZIF-71-Synthesen in 1-PrOH durchgeführt. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass zu Reaktionsbeginn die in Lösung vorliegenden Metallkationen und Linker über Koagulationsprozesse zunächst amorphe Cluster bilden, welche anschließend zugunsten der schrittweisen Bildung größerer amorpher Partikel über einen Monomer-Additionsmechanismus verbraucht werden. Die Kristallisation

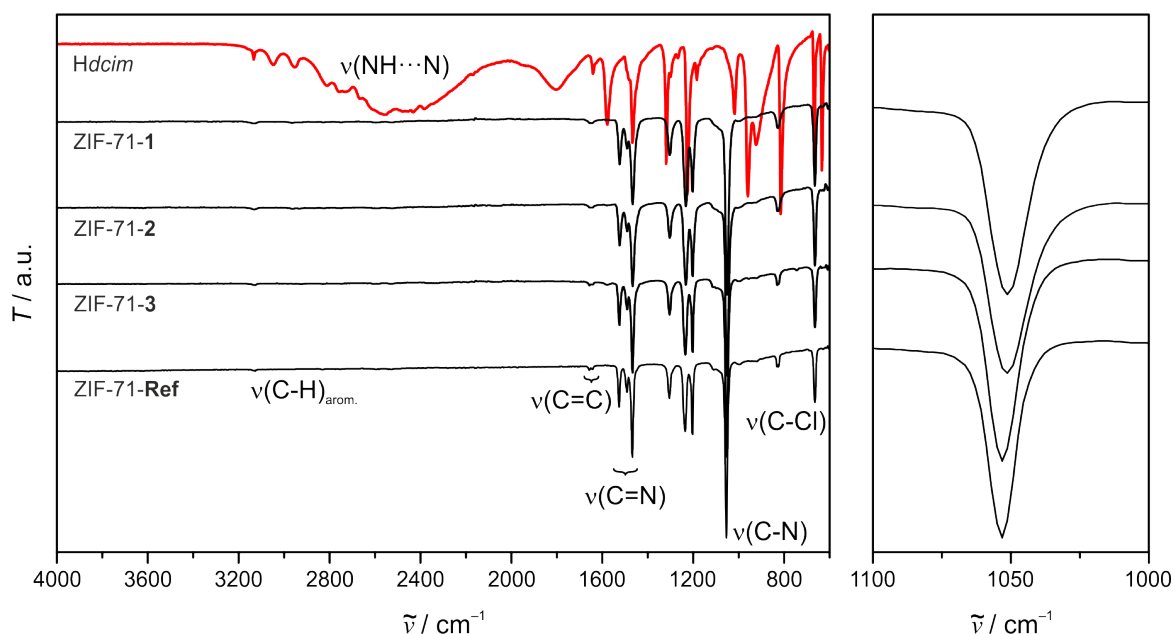


**Abbildung 26:** TEM-Aufnahmen von ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3, welche die Ausbildung einer nicht-partikulären amorphen Phase neben den eingebetteten Nanokristallen bzw. -partikeln verdeutlichen. Exemplarisch sind einige von ihnen markiert. Die Abbildungseinsätze zeigen isolierte bzw. gut identifizierbare Partikel mit Durchmessern, die in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten Größen der kristallinen Domänen liegen. Um mögliche Aggregations- oder Agglomerationsprozesse zu vermeiden, erfolgte die Trocknung der Proben bei Raumtemperatur.

erfolgt nach einer Induktionsperiode vermutlich langsam heterogen in der Nähe der Lösungsgrenze über die Reorganisation der amorphen Partikel zu periodisch geordnetem ZIF-71.<sup>[122]</sup> Wird die Reaktionskinetik durch eine Deprotonierungsmodulation mit einer starken Brønsted-Base in ausreichend hoher Konzentration

beschleunigt, entsteht möglicherweise in einem kurzen Intervall auf einer Subsekundenskala eine sehr hohe Anzahl amorpher Cluster, deren Aggregation weitestgehend ungeordnet verläuft. Folglich wachsen die amorphen Partikel nicht wesentlich, stattdessen bildet sich ein interpartikuläres Gel-artiges Netzwerk. Gleichzeitig ist die Lösung durch den schnellen Verbrauch der Reaktanden nicht mehr übersättigt, sodass die lösungsvermittelte Reorganisation der amorphen Spezies nur noch sehr ineffektiv stattfindet und nur vereinzelt kristalline Domänen entstehen. Mit abnehmender Modulatorbasizität (und -konzentration) verläuft die Umsetzung der Edukte wahrscheinlich vermehrt langsamer und die Lösung bleibt länger übersättigt. Die vergleichsweise geordnetere Monomer-Addition sowie die Möglichkeit zu einer lösungsvermittelten Kristallisation senken den amorphen Anteil der Probe, womit die Partikelgröße zunimmt.

Eine qualitative Bewertung der Materialkristallinität konnte über die Aufnahme von FT-IR-Spektren gemacht werden. Diese sind für ZIF-71-1, -2 und -3 im Vergleich zu ZIF-71-Ref und dem freien Linker *Hdcim* in Abbildung 27 dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Bandenlagen und relativen Intensitäten bekräftigt die strukturelle Analogie zwischen den Nanokristallen bzw. -partikeln und der Referenzprobe. Charakteristische Banden für die C–Cl-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 665 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Valenzschwingungen der aromatischen Molekülgruppen C–H und C–N bei  $\tilde{\nu} = 3131$  bzw.  $1051 \text{ cm}^{-1}$  können in allen Spektren identifiziert werden und stehen im Einklang mit in der Literatur vergleichbaren Messergebnissen.<sup>[57,58,123]</sup> Ferner überwiegen im *fingerprint*-Bereich Banden der Gerüstschwingungen des Imidazolol-Rings, welche unter anderem den C=N-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 1490 \text{ cm}^{-1}$  und  $1466 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen sind.<sup>[124]</sup> Auffallend ist im Spektrum des reinen *Hdcim* die breite Bandengruppe im Bereich  $\tilde{\nu} \approx 3050 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , welche auf das supramolekulare Verknüpfungsmotiv der Moleküle im kristallinen Feststoff zurückgeführt werden kann. Die Banden resultieren aus N–H-Streckschwingungen sekundärer Amine, die über starke N–H···N-Wasserstoffbrücken zu unendlichen Molekülketten miteinander verbunden sind.<sup>[125]</sup> Das Fehlen dieser Banden sowie jener der Schwingungen nicht Wasserstoff-verbrückter Amine ( $> 3200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[124]</sup> in den Spektren von ZIF-71-1, -2 und -3 wie auch bei ZIF-71-Ref lässt den Schluss zu, dass der wesentliche Anteil der Linker an der Ausbildung von Zn–*dcim*–Zn-Brücken beteiligt ist und terminales, nicht verbrückendes *Hdcim* lediglich in geringem Ausmaß vorhanden sein kann. Folglich liegt nahe, dass die amorphe Matrix aus einem naheordneten Netzwerk von eckenverknüpften, tetraedrischen  $[\text{Zn}(\textit{dcim})_4]$ -Einheiten aufgebaut ist. In diesem Netzwerk liegen unregelmäßig verteilt kristalline Domänen



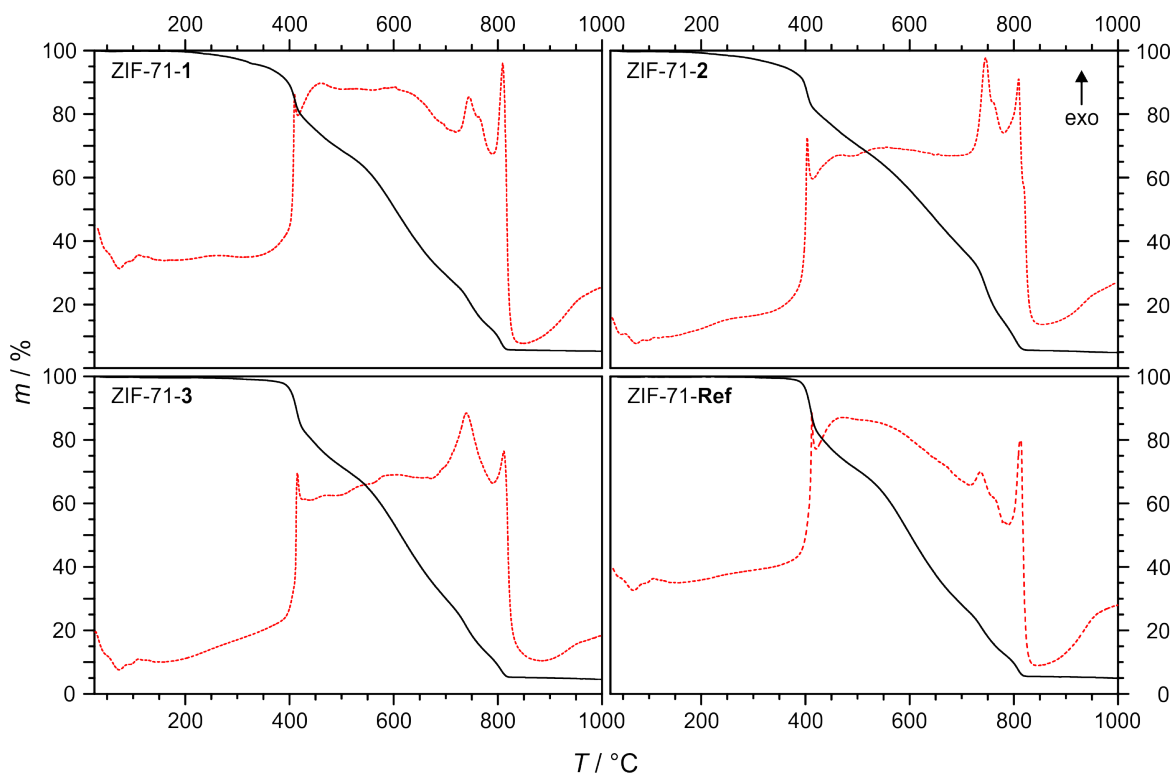
**Abbildung 27:** FT-IR-Spektren von ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3 im Vergleich zu ZIF-71-Ref und dem freien Hdcim. Zur Veranschaulichung der Bandenverbreiterung mit abnehmender Kristallitgröße ist der Bereich von 1000 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  zusätzlich vergrößert abgebildet.

vor. Mit abnehmender Anzahl und/oder Größe der kristallinen Domänen kann in den Spektren zunehmend eine leichte Verbreiterung der Banden von ZIF-71-3 zu ZIF-71-1 festgestellt werden.

Eine quantitative Abschätzung der relativen Kristallinität erfolgte über die Analyse von in  $\theta/\theta$ -Reflexionsgeometrie aufgenommenen Röntgen-Pulverdaten. Es wurden die integralen Intensitäten der stärksten Reflexe bei  $4.3^\circ$  und  $7.5^\circ 2\theta$  miteinander verglichen. Wird davon ausgegangen, dass ZIF-71-Ref zu 100 % kristallin ist, so lässt sich durch Relation eine Abnahme der Kristallinität auf 75 % bei ZIF-71-3, 38 % bei ZIF-71-2 und 33 % bei ZIF-71-1 feststellen. Die Auswertung der Daten unterliegt jedoch demselben systematischen Fehler wie die röntgenographische Kristallitgrößenbestimmung, welcher in diesem Fall zu einer Unterschätzung der Kristallinität führt. Aufgrund der enormen Verbreiterung und der damit verbundenen, teilweisen Überlagerung der Reflexe, liegen Signalbeginn und -ende über der tatsächlichen Untergrundlinie des Diffraktogramms. Folglich wird die Regression der Reflexe zu hoch angesetzt und ein undefinierter Anteil des Integrals nicht berücksichtigt. Diese Abweichung wirkt sich insbesondere auf die prozentualen Werte der Nanopartikel von ZIF-71-1 und ZIF-71-2 aus.

Im Folgenden wird die Auswirkung der Kristallinität bzw. Größe der kristallinen Domänen auf die Materialeigenschaften im Hinblick auf die thermische Stabilität diskutiert. Thermogravimetrische Messungen sowie temperaturabhängige

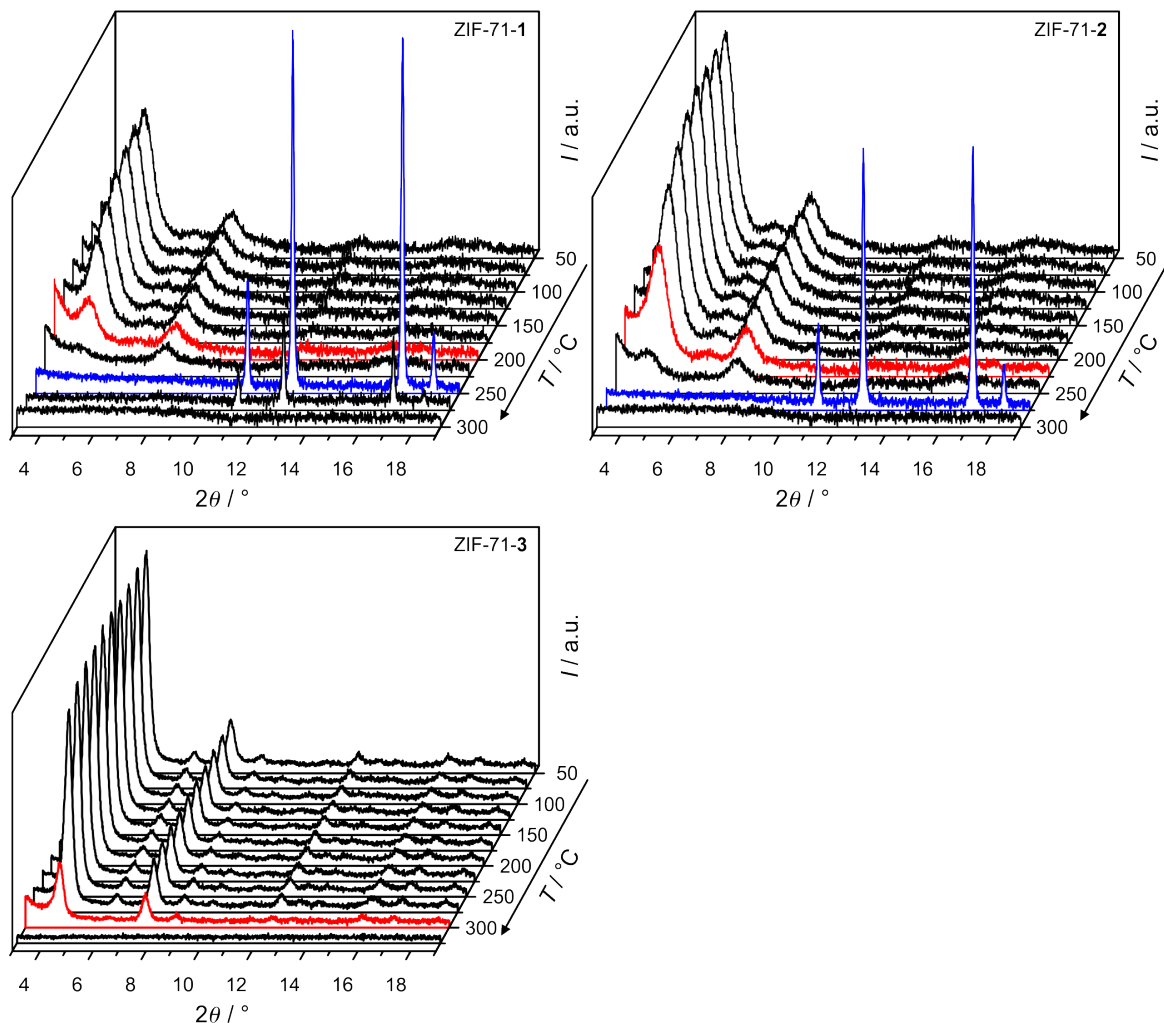
Röntgen-Pulverdiffraktogramme belegen für ZIF-71-1 und ZIF-71-2 eine thermische Stabilität an Luft bis ca. 200 °C (Abbildungen 28 und 29). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur lässt sich in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen eine starke Intensitätsabnahme des 110-Reflexes bei  $4.3^\circ 2\theta$  beobachten, welche mit dem Eintritt des Masseverlustes im Thermogramm einhergeht. Bei 250 bzw. 275 °C sind sowohl bei ZIF-71-1 als auch bei ZIF-71-2 keine Reflexe der **RHO**-Phase mehr vorhanden. Stattdessen kann durch das Auftreten der charakteristischen Reflexe von ZIF-72 bei  $11.0^\circ$  (211),  $12.7^\circ$  (220),  $16.9^\circ$  (321) und  $18^\circ 2\theta(400)$  eine thermisch induzierte Umwandlung in die thermodynamisch stabile **lcs**-Phase beobachtet werden, welche dann anschließend oberhalb von 300 °C amorph wird. Bis zu dieser Temperatur beträgt der Masseverlust 1.2 Gew% bei ZIF-71-1 bzw. 2.0 Gew% bei ZIF-71-2, was auf die Desorption von an der Oberfläche schwach gebundenem, nicht umgesetztem *Hdcim* zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu durchläuft ZIF-71-3 keine thermisch induzierte Phasenumwandlung. Die thermische Stabilität der größeren Nanokristalle ist vergleichbar mit derjenigen von ZIF-71-Ref. Entsprechend dem Thermogramm und den temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von ZIF-71-3 zeichnet sich diese durch den Eintritt der Amorphisierung bei 250 °C



**Abbildung 28:** Messkurven der simultanen Differenz-Thermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3 im Vergleich zu ZIF-71-Ref, aufgenommen unter einer dynamischen Luftatmosphäre.



bzw. 300 °C aus. Der Masseverlust beträgt bis zu dieser Temperatur 0.8 Gew%. Alle vier Thermogramme zeigen im Bereich zwischen 300 und 1000 °C einen ähnlichen mehrstufigen Kurvenverlauf infolge der Verbrennung der Linker und einen annähernd gleichen Gesamtmasseverlust von  $\approx 94$  Gew% auf. Einerseits lässt dies eine identische chemische Zusammensetzung bei allen vier Proben vermuten. Andererseits weicht dieser Wert von dem für die Verbrennung eines  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -Gerüsts in flüchtige Bestandteile unter der Bildung von ZnO erwarteten Masseverlust von 75.9 Gew% deutlich ab. Eine mögliche Ursache wäre die Bildung flüchtiger Zinkspezies, wie beispielsweise  $\text{ZnCl}_2$ , welche bei Temperaturen oberhalb von ca. 700 °C in den gasförmigen Zustand übergehen, sodass der Restzinkanteil verringert wird. Sowohl der ähnliche Verlauf der Thermogramme als auch der DTA-Kurven in die-



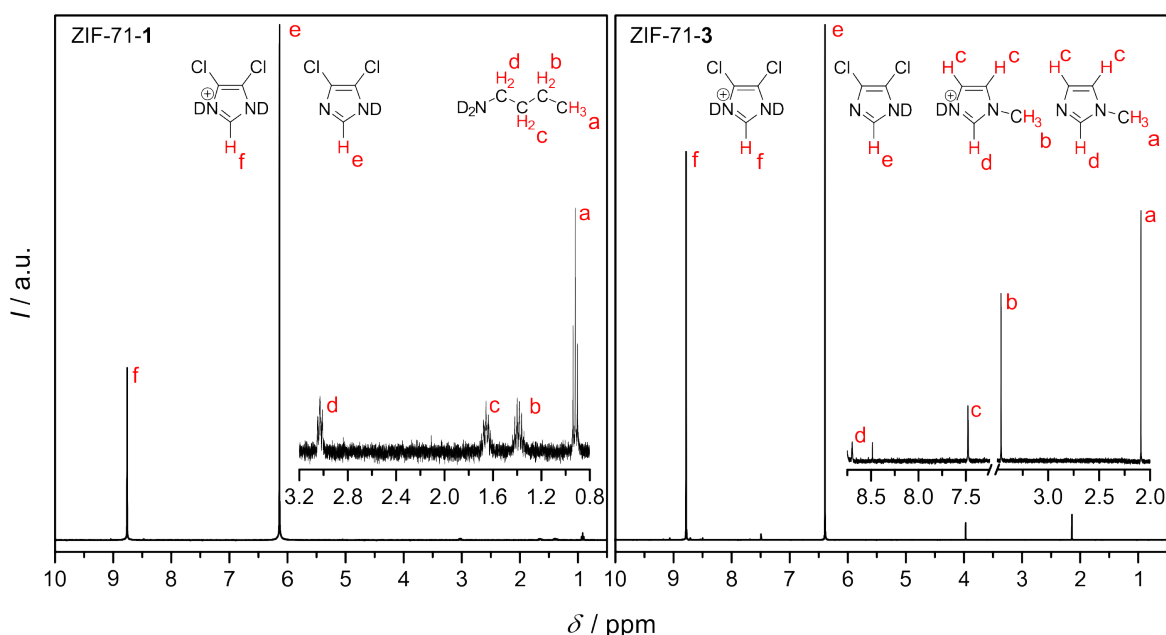
**Abbildung 29:** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme von ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3, aufgenommen an Luft. Die roten Kurven signalisieren den Eintritt der Amorphisierung, die blauen Kurven zeigen das intermediäre Auftreten der Ics-Phase.

sem Temperaturbereich deuten jedoch auf eine definierte exotherme Reaktion hin. Eine Zusammenfassung der experimentellen und theoretisch erwarteten Masseverluste ist in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tabelle 7:** Zusammengefasste Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen an ZIF-71-1, ZIF-71-2, ZIF-71-3 sowie ZIF-71-Ref im Vergleich zu dem theoretisch erwarteten Masseverlust einer Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{dcim}_2)]$ .

	$m(\text{1. St.}) / \text{Gew}\%$	$m(\text{2. St.}) / \text{Gew}\%$	$m(\text{Rest}) / \text{Gew}\%$
ZIF-71-1	1.2	93.4	5.4
ZIF-71-2	2.0	93.2	4.8
ZIF-71-3	0.8	94.7	4.5
ZIF-71-Ref	0.3	94.8	4.9
$[\text{Zn}(\text{dcim}_2)]$ (theo.)	—	75.9	24.1

Der jeweils nur geringe Masseverlust vor Eintritt des Zusammenbruchs der Gerüststruktur deutet darauf hin, dass durch die Aufreinigungs- und Trocknungsschritte nach der Synthese nicht abreagierte Reaktanden sowie Modulatoren und das Lösungsmittel annähernd vollständig entfernt wurden. Belegt werden konnte diese Vermutung durch die Aufnahme von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von ZIF-71-1 und ZIF-71-3 nach Säureaufschluss, welche in Abbildung 30 dargestellt sind. Die Identifizierung aller auftretenden Signale ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

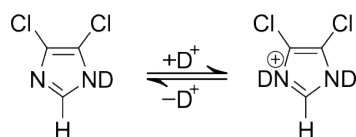


**Abbildung 30:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von ZIF-71-1 und ZIF-71-3 nach Säureaufschluss in einem Gemisch (1:2 v/v) aus 35 Gew% DCl und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen ist mit a – f gekennzeichnet.

**Tabelle 8:** Zusammenfassung sowie Zuordnung der gefundenen Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von ZIF-71-1 (oberer Tabellenabschnitt) und ZIF-71-3 (unterer Tabellenabschnitt).

$\delta$ / ppm	Multiplett	Signalzuordnung
8.76	Singulett	C2-H ( $\text{D}_2\text{dcim}^+$ )
6.14	Singulett	C2-H ( $\text{Ddcim}$ )
3.03	Triplett	C1-H <sub>2</sub> ( $n\text{-BuND}_2$ )
1.66	Multiplett	C2-H <sub>2</sub> ( $n\text{-BuND}_2$ )
1.39	Multiplett	C3-H <sub>2</sub> ( $n\text{-BuND}_2$ )
0.92	Triplett	C4-H <sub>3</sub> ( $n\text{-BuND}_2$ )
8.77	Singulett	C2-H ( $\text{D}_2\text{dcim}^+$ )
8.70	Singulett	C2-H ( $1\text{-mim}$ )
7.48	Singulett	C4-H/C5-H ( $1\text{-mim}/1\text{-mimD}^+$ )
6.38	Singulett	C2-H ( $\text{Ddcim}$ )
3.95	Singulett	C-H <sub>3</sub> ( $1\text{-mimD}^+$ )
2.12	Singulett	C-H <sub>3</sub> ( $1\text{-mim}$ )

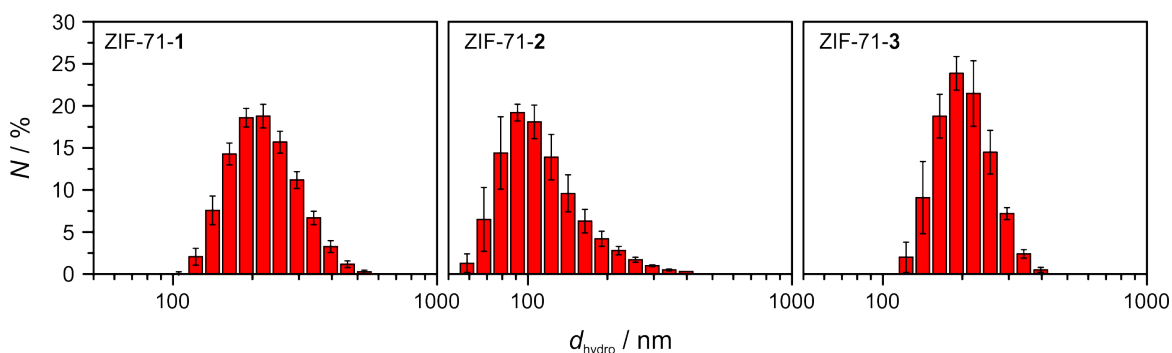
Beide Spektren weisen jeweils zwei intensive Singuletts auf, die auf nur ein Linkerproton zurückzuführen sind. Durch die Verwendung von deuterierter Salzsäure zum Aufschluss stellt sich entsprechend folgender Reaktionsgleichung



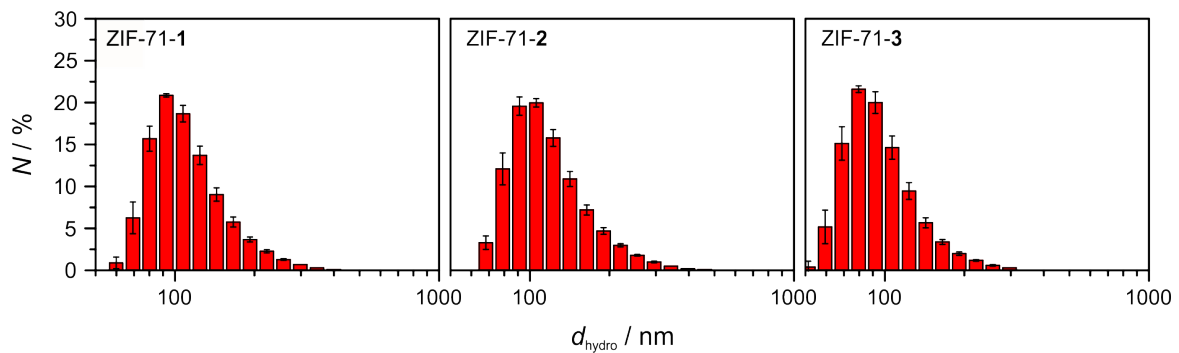
ein Deuterierungsgleichgewicht ein, sodass folglich in Lösung zwei Linkerspezies vorliegen, die jeweils eine unterschiedliche chemische Umgebung für das Proton am C2 des Imidazolrings darstellen. Die jeweils intensivsten Signale bei  $\delta$  6.14 bzw. 6.38 (e) können der einfach deuterierten Form zugesprochen werden. Die zusätzliche Deuterierung des Stickstoffatoms in 3-Position bewirkt durch den Elektronenentzug eine Entschirmung des C2-Protons, sodass jeweils ein tieffeldverschobenes Signal (f) bei  $\delta$  8.76 bzw. 8.77 resultiert. Das Intensitätsverhältnis der Signale (e) zu (f) beträgt 2.36 und 1.17 bei ZIF-71-1 bzw. ZIF-71-3. Dieses ist abhängig vom Säureanteil sowie der verwendeten Probenmenge, wobei letzteres bei der Präparation des Messröhrchens nicht einheitlich war. Des Weiteren können bei der Probe aus der  $n\text{-BuNH}_2$ -modulierten Synthese vier weitere Signale ( $\delta$  0.92, t, 3H;  $\delta$  1.39, m, 2H;  $\delta$  1.66, m, 2H;  $\delta$  3.03, t, 2H) identifiziert und sämtlichen Protonen des Modulators zugeordnet werden. Das Verhältnis der relativen Signalintegrale  $n\text{-BuND}_2/(\text{Ddcim}+\text{D}_2\text{dcim}^+)$  beträgt 0.007 und bekräftigt die Aussage, dass der Modulator annähernd vollständig

entfernt wurde. Ebenso können die vier weiteren Signale im Spektrum von ZIF-71-3 ( $\delta$  2.12, s, 3H;  $\delta$  3.95, s, 3H;  $\delta$  7.48, s, 2H;  $\delta$  8.70, s, 1H) dem Modulator 1-*mim* zugewiesen werden. Auch hier zeigt das Verhältnis der relativen Signalintegrale von Modulator zu Linker mit einem Wert von 0.008, dass vor dem Säureaufschluss ein annähernd gastreies Gerüst vorlag.

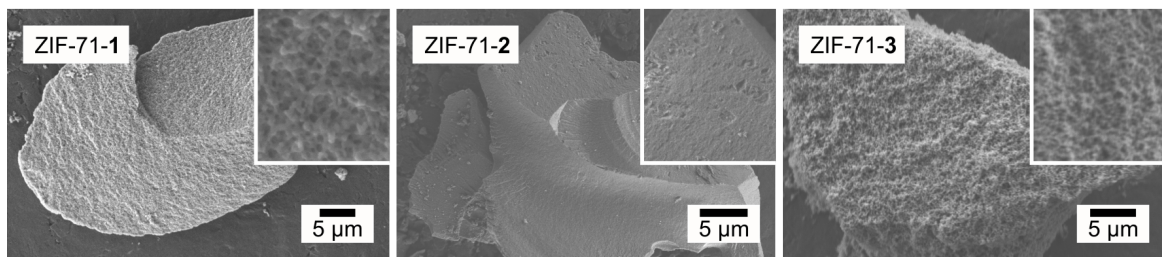
Untersuchungen zu der Redispergierbarkeit der Materialien zeigten, dass die Herstellung von stabilen Suspensionen in MeOH und DMF mit Hilfe von Ultraschall möglich ist, solange die Proben nach der Aufarbeitung nicht getrocknet wurden. DLS-Experimenten zufolge liegen die hydrodynamischen Durchmesser der suspendierten Partikel erwartungsgemäß oberhalb der elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Größen der Nanokristalle bzw. kristallinen Domänen. Die Größenverteilungen für die Suspensionen in MeOH bzw. DMF in den Abbildungen 31 und 32 lassen jedoch darauf schließen, dass es sich nicht um solvatisierte Primär- sondern um größere Sekundärpartikel handelt. Während die Größenverteilungen der Partikel von ZIF-71-1 und ZIF-71-3 in MeOH jeweils ein Maximum bei  $\approx 200$  nm aufweisen, liegen diese in DMF bei  $\approx 90$  bzw. 80 nm. Für ZIF-71-2 wird in beiden Suspensionen jeweils ein Maximum von annähernd 100 nm erhalten. Die ermittelten Werte zeigen somit keine eindeutige Abhängigkeit von der Größe der Nanokristalle bzw. kristallinen Domänen und lassen vermuten, dass eine Trennung von partikulärer und nicht-partikulärer Phase nur bedingt möglich ist. Nach der Trocknung der Proben unter vermindertem Druck und bei einer Temperatur von 70 °C für ca. 48 h konnten auch mit Hilfe von Ultraschall keine Suspensionen mehr hergestellt werden. Wie aus den REM-Aufnahmen dieser Proben in Abbildung 33 hervorgeht, resultierte die thermische Behandlung in einer Agglomeration zu Mikrometer großen Sekundärpartikeln. Diese enthalten ungeordnete Netzwerke hierarchisch strukturierter Meso- und Makroporen, wobei merkliche Unterschiede bezüglich der Agglomeratdichte festgestellt werden



**Abbildung 31:** Halblogarithmische Darstellung der mit Hilfe von DLS-Experimenten ermittelten Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser  $d_{\text{hydro}}$  von in MeOH suspendiertem ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3.



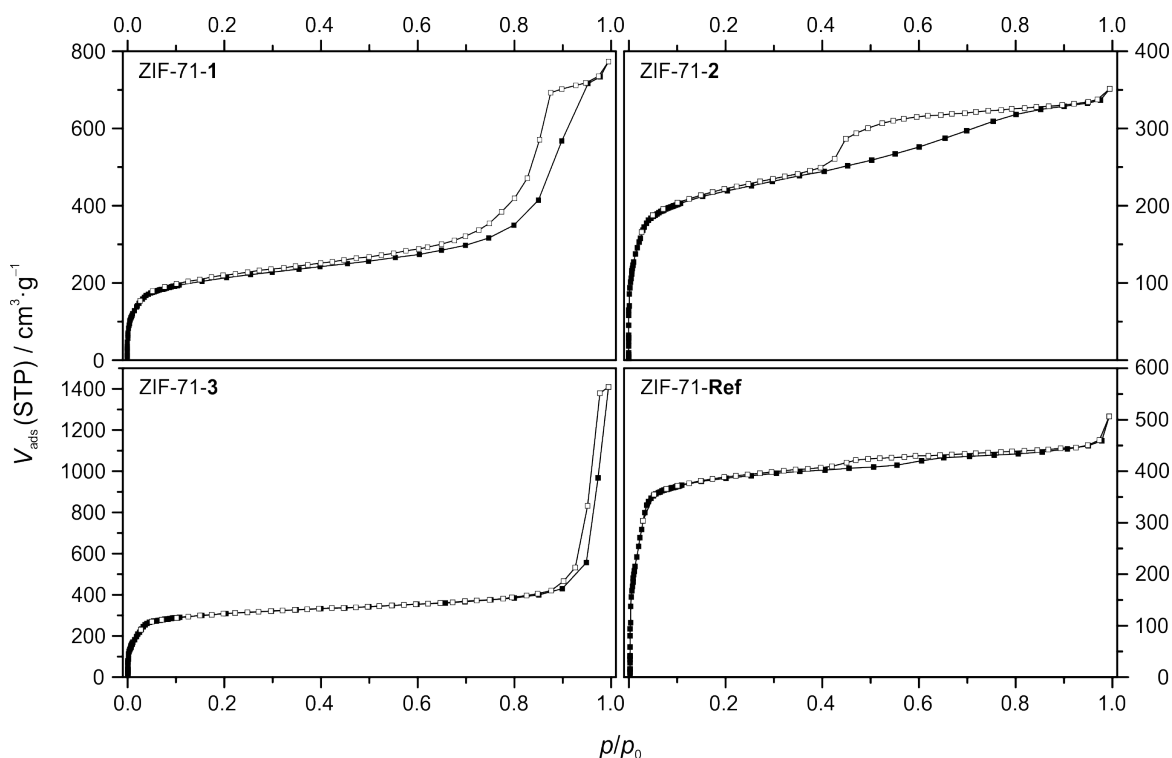
**Abbildung 32:** Halblogarithmische Darstellung der mit Hilfe von DLS-Experimenten ermittelten Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser  $d_{\text{hydro}}$  von in DMF suspendiertem ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3.



**Abbildung 33:** REM-Aufnahmen von ZIF-71-1, ZIF-71-2 und ZIF-71-3 nach Aktivierung durch Trocknung unter vermindertem Druck bei 70 °C.

können. Während bei ZIF-71-1 sowie ZIF-71-3 eine relativ offenporige Struktur mit einem schwammartigen Aufbau vorliegt, weisen die Agglomerate von ZIF-71-2 vergleichsweise glattere Oberflächen und ein kompaktes Netzwerk auf.

Eine detailliertere Charakterisierung der Porenstruktur erfolgte über die Aufnahme von Ar-Physisorptionsisothermen bei  $-186\text{ °C}$ , welche in Abbildung 34 dargestellt sind. Entsprechend der Klassifizierung nach IUPAC können alle Isothermen einer Kombination der Typen I und IV zugeordnet werden.<sup>[126]</sup> Charakteristisch ist dabei der steile Anstieg des Adsorptionsastes bei  $p/p_0 < 0.04$ , welcher anschließend in eine Sättigung einläuft und somit die mikroporöse Natur von ZIF-71 wiedergibt. Bei höheren Relativdrücken ( $p/p_0 \approx 0.4 - 1.0$ ) zeigt sich zwischen Adsorptions- und Desorptionsast jeweils eine Hysterese, die auf das zusätzliche Vorhandensein von Mesoporen hindeutet. Die Ermittlung der Mikroporen- sowie Gesamtporenvolumina ( $V_{\text{mikro}}$ ,  $V_{\text{ges}}$ ) erfolgte jeweils an einem Messpunkt bei  $p/p_0 = 0.08$  bzw. im Bereich  $p/p_0 = 0.95 - 0.99$ . Die Differenz von  $V_{\text{ges}}$  und  $V_{\text{mikro}}$  wurde als Mesoporenvolumen  $V_{\text{meso}}$  betrachtet. Die BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) wurden, unter Einhaltung der Kriterien nach ROUQUEROL<sup>[109]</sup> und abhängig von der Isotherme, in dem Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.06 - 0.11$  ermittelt. Eine zusammengefasste Übersicht der aus den Isothermen entnommenen Daten ist in Tabelle 9 angegeben.



**Abbildung 34:** Ar-Physorptionsisothermen der aktivierten Materialien ZIF-71-1, ZIF-71-2, ZIF-71-3 sowie der Referenzprobe ZIF-71-Ref, aufgenommen bei  $-186\text{ °C}$ .

**Tabelle 9:** Zusammengefasste Übersicht der spezifischen BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) sowie der Mikroporenvolumina ( $V_{\text{mikro}}$ ), der Gesamtporenvolumina ( $V_{\text{ges}}$ ) und der aus der Differenz von  $V_{\text{ges}}$  und  $V_{\text{mikro}}$  berechneten Mesoporenvolumina ( $V_{\text{meso}}$ ).

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ges}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ZIF-71-1	672	0.23	0.67	0.90
ZIF-71-2	698	0.25	0.17	0.42
ZIF-71-3	998	0.36	— <sup>a</sup>	$\approx 1.80$
ZIF-71-Ref	1300	0.47	0.12	0.59

<sup>a</sup>Aufgrund der groben Näherung von  $V_{\text{ges}}$  wird auf eine Angabe von  $V_{\text{meso}}$  verzichtet.

Für das Referenzmaterial ZIF-71-Ref ergibt sich ein Mikroporenvolumen von  $0.47\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , welches in guter Näherung einem mit der Funktion VOID der Software MERCURY für eine gastfreie Gerüststruktur berechneten Wert von  $0.43\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  entspricht.<sup>d[35]</sup> Im Gegensatz dazu übersteigt die BET-Oberfläche von  $1300\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

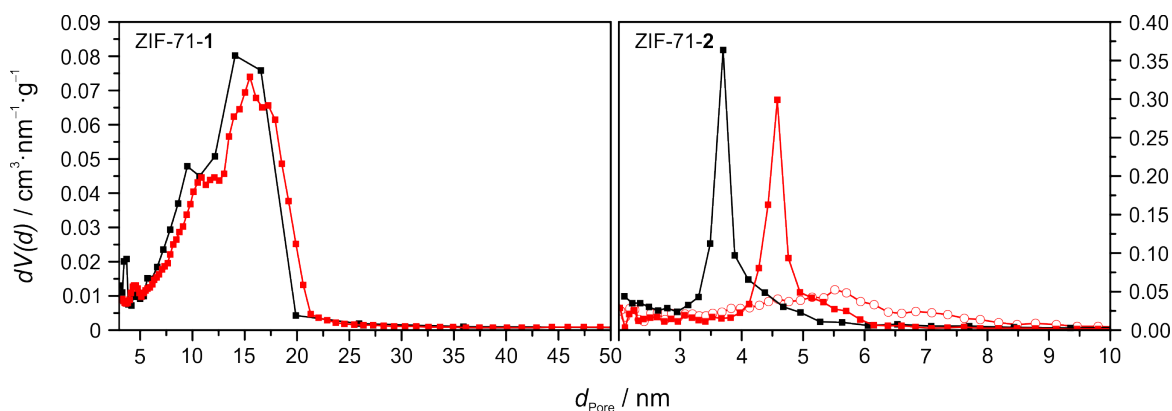
<sup>d</sup>Radius des Probenatoms:  $1.7\text{ Å}$ ; Rasterabstand:  $0.7\text{ Å}$ ; Kontaktfläche.

vergleichbare Literaturwerte von ZHANG *et al.*<sup>e</sup> sowie LIVELY *et al.*<sup>f</sup> mit 1138 bzw. 1186 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> leicht. Für die Nanomaterialien ergeben sich geringere Werte sowohl für die Mikroporenvolumina als auch die BET-Oberflächen. Die von ZIF-71-3 zu ZIF-71-1 abnehmende Tendenz der ermittelten Werte korreliert mit der röntgenographisch belegten Abnahme der Materialkristallinität. Diese kann analog durch die Relation der Mikroporenvolumina zueinander quantifiziert werden und wird im Vergleich zur Betrachtung der Reflexintegrale als weniger fehlerbehaftet eingeschätzt. Die sich daraus ergebene relative Kristallinität beträgt 77 % bei ZIF-71-3, 53 % bei ZIF-71-2 und 49 % bei ZIF-71-1 im Vergleich zu den röntgenographisch ermittelten Werten von ZIF-71-3, -2 und -1, welche sich auf 75 %, 38 % bzw. 33 % belaufen.

Entsprechend den durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 33 erhaltenen Informationen über die Agglomerattextur lassen sich für die Nanomaterialien unterschiedliche Sorptionshysteresen identifizieren. Nach IUPAC können diese für ZIF-71-1 und ZIF-71-2 als Typ H1 bzw. H2 klassifiziert werden.<sup>[126]</sup> Erstere deutet auf eine Zusammenlagerung von annähernd sphärischen Partikeln zu einem einheitlichen Mesoporennetzwerk hin. Der zweite Hysteresetyp beschreibt das Vorhandensein von kanalartigen Mesoporen, die innerhalb eines wenig geordneten Gel-ähnlichen Netzwerks miteinander verbunden sind. Ferner fällt auf, dass die Argonaufnahme in diesem Bereich unterschiedlich stark ausgeprägt ist, sodass sich für ZIF-71-1 ein Gesamtporenvolumen von 0.90 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> und für ZIF-71-2 lediglich 0.40 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> ergibt. Die Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen und werden zusätzlich durch die Ermittlung der Porenweitenverteilungen gestützt. Diese erfolgten im Gleichgewichtszustand am Desorptionsast entsprechend der BJH-Methode sowie durch eine Modellierung mit Hilfe der NLDFT-Methode (Kernel: Ar @ 87K zeolites/silica (spher./cylindr. pores, NLDFT equ.)). Die Ergebnisse sind für ZIF-71-1 und ZIF-71-2 in Abbildung 35 dargestellt und zeigen für die erstgenannte Probe, unabhängig von der Analysemethode, ein Maximum bei  $\approx 15$  nm. Im Gegensatz dazu wird bei ZIF-71-2 entsprechend der BJH-Methode ein Maximum bei 3.7 nm und durch die Modellierung ein um annähernd 20 % abweichendes Maximum von 4.6 nm erhalten. Die schmale Verteilung in dem Bereich von 3 bis 4 nm und 4 bis 5 nm bei der BJH- bzw. NLDFT-Methode kann jedoch als Analyseartefakt (*tensile strength effect*) angesehen werden, welches auf das schlagartige Schließen der Hysterese bei  $p/p_0 \approx 0.40 - 0.45$  zurückgeführt werden kann.<sup>[128]</sup> In diesem Fall wurde zusätzlich eine Auswertung des Adsorptionsastes

<sup>e</sup>N<sub>2</sub>-Physisorption an Partikeln mit einem Durchmesser von 0.5 bis 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[127]</sup>

<sup>f</sup>N<sub>2</sub>-Physisorption an Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[34]</sup>



**Abbildung 35:** Mesoporenweitenverteilungen für ZIF-71-1 und ZIF-71-2, ermittelt am Desorptionsast entsprechend der BJH- (schwarze Vierecke) sowie der NLDFT-Methode (rote Vierecke). Für ZIF-71-2 ist zusätzlich die am Adsorptionsast entsprechend der NLDFT-Methode ermittelte Mesoporenweitenverteilung gezeigt (rote, offene Kreise).

hinzugezogen (NLDFT-Methode, Kernel: Ar @ 87K zeolites/silica (spher./cylindr. pores, NLDFT ads.)), welche eine breitere, wahrscheinlich realitätsnähere, Verteilung liefert.

Eine Unterschätzung der Porenweitenverteilung durch die BJH-Methode und anderen auf der modifizierten Kelvin-Gleichung basierenden Ansätzen um bis zu 25 % wurden bereits des Öfteren bei der Analyse von porösen Materialien mit Poren < 10 nm beobachtet. Als Begründung werden von THOMMES die stark vereinfachten Annahmen bei den klassischen makroskopischen Methoden in Betracht gezogen. Diese gehen unter anderem davon aus, dass Meso- und Makroporen im betrachteten System eine zylindrische Form und die Flüssigphase innerhalb der Poren die gleichen thermophysikalischen Eigenschaften wie die reine Flüssigkeit selbst aufweisen.<sup>[129]</sup>

Die schmale und steile Hysterese der Isotherme von ZIF-71-3 erreicht bei hohen Relativdrücken keine Sättigungsgrenze und entspricht somit Typ H3.<sup>[126]</sup> Durch die vergleichsweise schwach ausgeprägte amorphe Matrix besitzen die Agglomerate eine hohe interpartikuläre Porosität, die sich durch das Vorhandensein von großen Makroporen sowie kleinen Meso- und Makroporen auszeichnet. Aufgrund des Hysteresetyps kann keine zuverlässige Aussage zu der Porenweitenverteilung getroffen und das ermittelte Gesamtporenvolumen von  $\approx 1.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  nur als grobe Näherung angesehen werden.



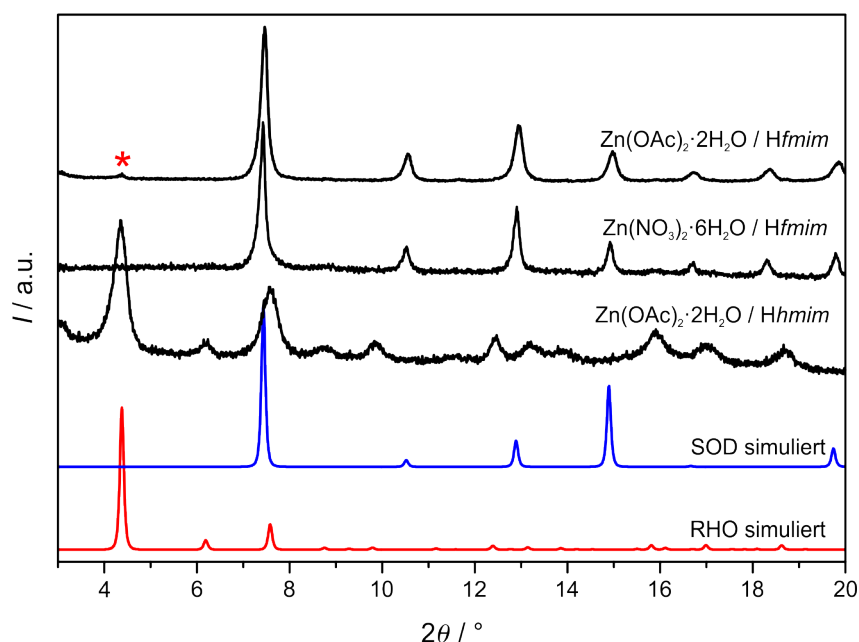
### 4.1.3 Synthese von ZIF-93-, ZIF-97- und ZIF-25-Nanomaterialien

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der erarbeiteten Methoden und Ergebnisinterpretationen auf andere ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern wurden drei weitere Systeme in analoger Weise untersucht. Ausgewählt wurden dafür die isoretikulären ZIFs -93, -97 und -25 mit **RHO**-Topologie, deren chemische Zusammensetzungen aus Zn(II)-Kationen und den Linkern 4-Formyl-5-methylimidazolat (*fmim*), 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazolat (*hmim*) und 4,5-Dimethylimidazolat (*dmim*) bestehen. Aufgrund des schwachen -I-Effektes der Carbonyl- und Hydroxygruppen sowie des +I-Effektes der Methylgruppen weisen diese Linker im Vergleich zu *Hdcim* wesentlich höhere Brønsted-Basizitäten auf. Die ersten Säurekonstanten betragen  $pK_{S1}(Hhmim) = 7.14$  und  $pK_{S1}(Hdmim) = 8.19$ .<sup>[130]</sup> Für *Hfmim* sind in der Literatur keine Werte bekannt. Dieser Linker sollte jedoch weniger basisch sein als *Hhmim* und *Hdmim*, sodass im Folgenden  $pK_{S1}(Hfmim) < pK_{S1}(Hhmim)$  angenommen wird. Eine Steigerung der Ausbeute mit Hilfe der Acetat-Modulation ist somit nur bei der Synthese von ZIF-93 unter Verwendung von *Hfmim* als Linker zu erwarten.

Als Kontrollexperiment erfolgten zunächst nicht-modulierte Synthesen bei Raumtemperatur mit  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  als Kationenquelle und der molaren Eduktzusammensetzung  $Zn/Linker/1-PrOH = 1:4:1000$ , die nach 1 h aufgearbeitet wurden. Dabei konnte lediglich bei der Synthese mit *Hfmim* ein Feststoff mit einer Ausbeute von 19 % erhalten werden. Nach Substitution der Zinkquelle durch  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  wurde zum einen bei der Synthese unter Verwendung von *Hfmim* eine Erhöhung der Ausbeute auf 92 % erzielt und zum anderen konnte jetzt auch bei der Synthese mit *Hhmim* als Linker ein Feststoff mit einer sehr geringen Ausbeute von 9 % erhalten werden. Die Synthesen mit *Hdmim* als Linker führten, unabhängig vom verwendeten Zinksalz, zu keinem Produkt.

Den Erwartungen entsprechend nimmt der Einfluss des Acetat-Anions auf die Produktausbeuten mit zunehmender Brønsted-Basizität des verwendeten Linkers ( $Hfmim < Hhmim < Hdmim$ ) ab. So konnte eine effektive Steigerung der Ausbeute durch die Substitution des Zinksalzes lediglich bei der Synthese mit *Hfmim* erzielt werden (19 % auf 92 %), was die deprotonierungsmodulierende Wirkung und den thermodynamischen Effekt des Acetat-Anions in Kombination mit dem verwendeten Linker bestätigt. Im Gegensatz dazu wurde bei der Synthese mit *Hhmim*, aufgrund der höheren Brønsted-Basizität des Linkers, auch unter Verwendung des Acetat-Anions nur eine geringe Ausbeute erhalten (9 %). Auf die Synthese mit dem am stärksten basischen Linker *Hdmim* hat das Acetat-Anion keinen Einfluss.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Materialien sind in Abbildung 36 dargestellt und zeigen, dass die reine **RHO**-Phase lediglich unter Verwendung von *Hfmim* (ZIF-97) synthetisiert werden konnte. Die Auswertung der Reflexverbreiterung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung ergab hier eine durchschnittliche Kristallitgröße von 30 nm.



**Abbildung 36:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn/Linker/1-PrOH = 1:4:1000 (schwarz) im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen der **RHO**- (rot) und **SOD**-Phase (blau) von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ . Das bei der Synthese jeweils verwendete Zinksalz sowie der Linker sind angegeben. Der mit einem Stern markierte Reflex kann dem 100-Reflex der **RHO**-Phase von  $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$  (ZIF-93) als Nebenphase zugeordnet werden.

Ferner zeigt sich, dass die Synthesen mit *Hfmim* nicht zur erwarteten **RHO**-Phase (ZIF-93) führten, sondern dass die thermodynamisch stabilere **SOD**-Phase (ZIF-94/SIM-1) gebildet wurde. Diese entstand bei Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vollständig phasenrein und bei Verwendung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit einem sehr geringen Anteil der **RHO**-Phase als Verunreinigung. Letzteres äußert sich durch das Vorhandensein des sehr schwachen 110-Reflexes bei  $4.3^\circ 2\theta$ . Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass (in 1-propanolischer Lösung) die beiden Phasen **RHO** und **SOD** im  $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System mit einer ähnlichen Kinetik kristallisieren, wie im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. Die lösungsvermittelte Phasenumwandlung scheint hingegen im  $[\text{Zn}(\text{fmim})_2]$ -System wesentlich schneller zu verlaufen, sodass bereits nach kurzer Zeit die **RHO**- in die stabilere **SOD**-Phase umgesetzt wird.

In dieser Arbeit sollte lediglich die Untersuchung zur Bildung von Phasen mit RHO-Topologie erfolgen. Somit wurde im Folgenden auf die Verwendung von *Hfmim* als Linker verzichtet und der Fokus auf die Systeme  $[\text{Zn}(\text{h}mim)_2]$  und  $[\text{Zn}(\text{d}mim)_2]$  gelegt, in denen keine Phasenumwandlungen bekannt sind.

Neben der Variation der beiden Zinkquellen  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beinhaltete die folgende Syntheseriehe den Zusatz von Modulatoren. Wie bereits am Anfang des Kapitels ausführlich erläutert, wird ein signifikanter Effekt des Modulators hinsichtlich der Erhöhung der Produktausbeute und Nukleationsrate lediglich dann erwartet, wenn dessen Brønsted-Basizität ungefähr gleich oder höher ist als die des Linkers, sodass  $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{Mod}) \gtrsim \text{p}K_{\text{S}2}(\text{Linker})$  gegeben ist. Um sicherzustellen, dass dieses Kriterium erfüllt ist, wurde als Modulator *n*-BuNH<sub>2</sub> ( $\text{p}K_{\text{S}1} = 10.54$ ) und bei Verwendung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich Ethanolamin (*EA*,  $\text{p}K_{\text{S}1} = 9.5$ )<sup>[131]</sup> gewählt. Die Synthesen erfolgten in analoger Weise mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}/\text{Linker}/\text{Mod}/1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$ , wobei die Modulatorkonzentration (*y*) auf 1 eq und 4 eq festgesetzt wurde.

Bei Verwendung von *Hhmim* als Linker kam es mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Kationenquelle lediglich bei einem Zusatz von 4 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> zu einer Trübung der Lösung, sodass ein Feststoff erhalten werden konnte. Die Substitution des Zinksalzes durch  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  führte hingegen, unabhängig von dem zugesetzten Modulator und seiner Konzentration, in allen Fällen zu einer Produktbildung. Eine Übersicht der für das  $[\text{Zn}(\text{h}mim)_2]$ -System durchgeführten Synthesen mit dem jeweils verwendeten Zinksalz und Modulator sowie der Modulatorkonzentration, der Ausbeute und der röntgenographisch ermittelten, mittleren Kristallitgröße befindet sich in Tabelle 10.

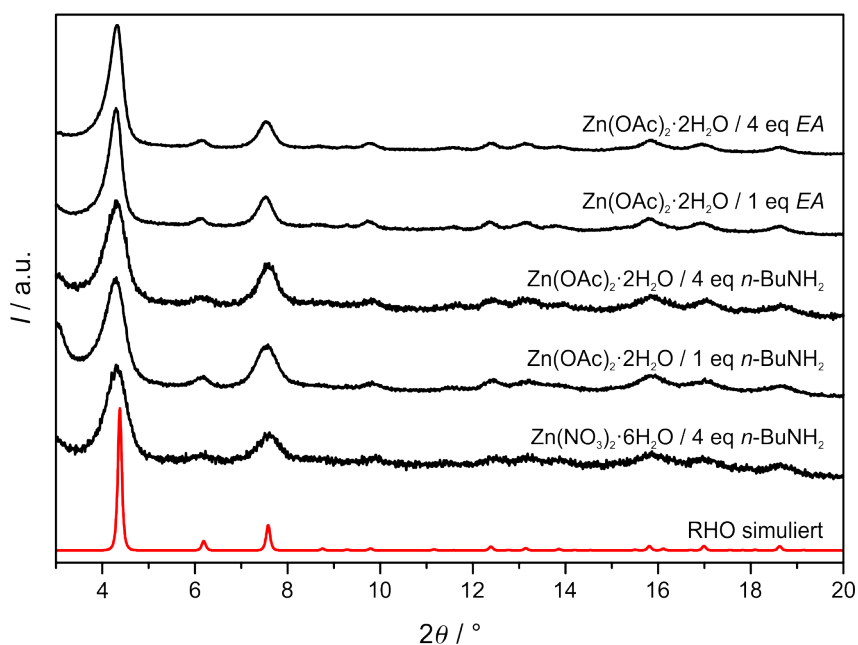
**Tabelle 10:** Übersicht der für das  $[\text{Zn}(\text{h}mim)_2]$ -System durchgeführten Experimente mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}/\text{Hhmim}/\text{Mod}/1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$ . Angegeben sind jeweils das verwendete Zinksalz, der Modulator sowie die Modulatorkonzentration (*y*), die erhaltene Ausbeute und der röntgenographisch ermittelte, mittlere Kristallitdurchmesser ( $d_{\text{Scherrer}}$ ).

Zinksalz	Modulator	<i>y</i>	Ausbeute / %	$d_{\text{Scherrer}}$ / nm
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	0	—	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	1	—	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	4	88	17
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	0	9	30
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	1	49	16
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	4	79	18
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>EA</i>	1	85	30
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>EA</i>	4	86	28

Wie der Tabelle entnommen werden kann, korrelieren die Ausbeuten sowie Kristallitdurchmesser mit den Interpretationen der vorhergehenden Untersuchungen am  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. So konnte unter Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach einer Zugabe von 4 eq  $n\text{-BuNH}_2$ , im Gegensatz zu der nicht-modulierten und der mit 1 eq  $n\text{-BuNH}_2$  modulierten Synthese, ein Produkt mit einer sehr hohen Ausbeute von 88 % erhalten werden. Die röntgenographisch ermittelte, durchschnittliche Größe kristalliner Domänen liegt bei 17 nm. Bei den Synthesen mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde die Ausbeute durch Zugabe von 1 bzw. 4 eq  $n\text{-BuNH}_2$  auf 49 bzw. 79 % erhöht. Die ermittelten Kristallitgrößen liegen hingegen, unabhängig von der Modulatorkonzentration, im gleichen Bereich und betragen 16 und 18 nm. Der Zusatz von *EA* anstelle von  $n\text{-BuNH}_2$  lieferte in beiden Synthesen mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnliche Ergebnisse. Sowohl die Ausbeuten von 85 und 86 % als auch die Kristallitdurchmesser von 30 und 28 nm lassen auf eine konzentrationsunabhängige Verschiebung der Bildungsgleichgewichte schließen.

Den Erwartungen entsprechend, deutet die nicht-modulierte Synthese unter Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf eine im Vergleich zu  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  wesentlich langsamere Bildungskinetik im  $[\text{Zn}(\text{hmim})_2]$ -System hin. Verantwortlich dafür ist die hohe Brønsted-Basizität von *Hhmim* (geringere Brønsted-Acidität von N1-H), sodass die Umsetzung des Linkers nur sehr langsam verläuft und innerhalb 1 h noch kein Produkt gebildet wurde. Ebenso entspricht der geringe Einfluss des Acetat-Anions bezüglich der Erhöhung der Produktausbeute den Erwartungen. Die geringe Ausbeute und die kleinen kristallinen Domänen können somit der Kombination aus langsamer Bildungskinetik und kurzer Reaktionszeit zugesprochen werden. Frühere Untersuchungen am  $[\text{Zn}(\text{hmim})_2]$ -System ergaben, dass analoge Synthesen innerhalb von 24 h bzw. 8 Tagen zu 1 bis 2  $\mu\text{m}$  großen Kristallen mit einer Ausbeute von 45 bzw. 61 % führen.<sup>[32]</sup>

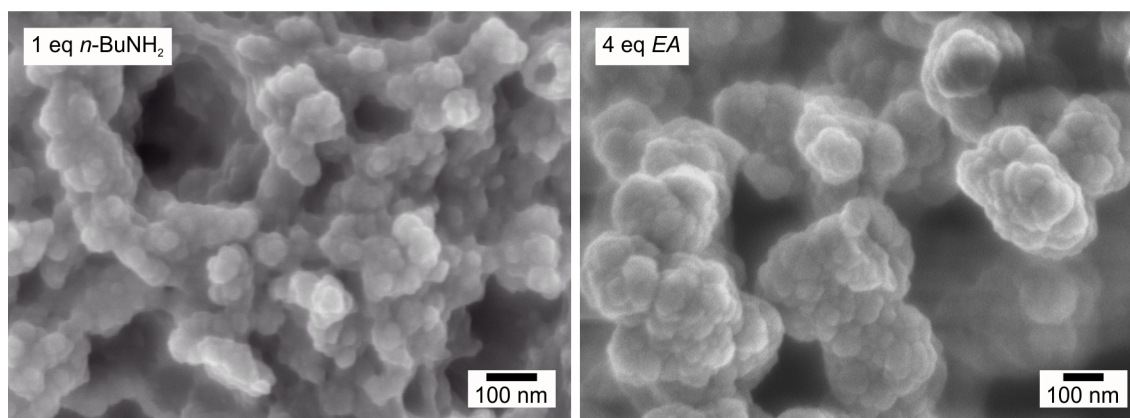
Die verwendeten Modulatoren  $n\text{-BuNH}_2$  und *EA* führten beide zu einer Erhöhung der Ausbeute, jedoch konnte nur bei dem stärker basischen  $n\text{-BuNH}_2$  aufgrund von  $\text{p}K_{\text{S}1}(n\text{-BuNH}_2) > \text{p}K_{\text{S}1}(\text{EA})$  eine Verringerung der Kristallitgröße gegenüber der nicht-modulierten Synthese erzielt werden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte sind in Abbildung 37 dargestellt und belegen durch einen Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (Strukturdaten von ZIF-97 sind in der Literatur nicht vorhanden) die erfolgreiche Synthese von ZIF-97.



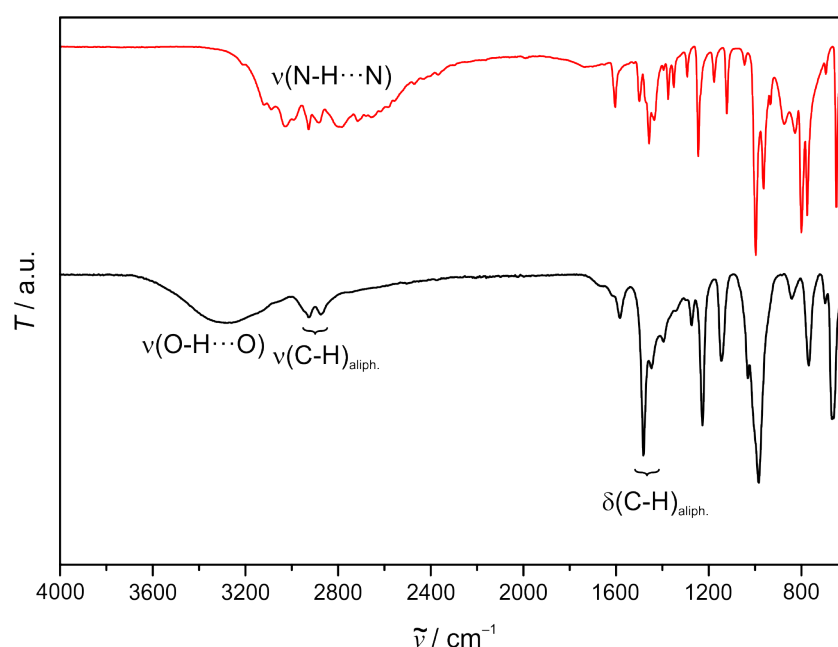
**Abbildung 37:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen mit *Hhmim* als Linker und *n*-BuNH<sub>2</sub> sowie *EA* als Modulatoren mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn/*Hhmim*/Mod/1-PrOH = 1:4:*y*:1000 (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm der **RHO**-Phase ZIF-71 (rot). Das bei der Synthese jeweils verwendete Zinksalz sowie der Modulator und die Modulatorkonzentration sind angegeben.

Exemplarisch sind die REM-Aufnahmen der Produkte aus den modulierten Synthesen mit Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 1 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> sowie 4 eq *EA* in Abbildung 38 dargestellt. Das Produkt aus der erstgenannten Synthese besteht aus Nanopartikeln, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Deren mittlerer Durchmesser beträgt 28 nm und überschreitet geringfügig die röntgenographisch ermittelte Größe der kristallinen Domänen. Im Gegensatz dazu kann das Produkt aus der *EA*-modulierten Synthese als Ansammlung von Agglomeraten dicht gepackter, ca. 40 nm großer, Primärpartikel beschrieben werden.

IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die strukturelle Ähnlichkeit zu kristallinem ZIF-97.<sup>[36]</sup> So zeigt das IR-Spektrum des Produktes aus der mit 4 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> modulierten Synthese und Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in Abbildung 39 sämtliche charakteristische Banden der Verbindung. Eindeutig identifiziert werden können dabei die Banden der Methyl- und Methylen-C-H-Streck- und Deformationsschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2927$  und  $2873 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1481$  und  $1447 \text{ cm}^{-1}$ . Ferner deutet die breite Bande im Bereich  $\tilde{\nu} = 3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  auf über Wasserstoffbrücken gebundene Hydroxygruppen des Linkers hin.



**Abbildung 38:** REM-Aufnahmen der Produkte aus Experimenten mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hhmim}/\text{Mod}/1\text{-PrOH} = 1:4:y:1000$ . Als Modulatoren wurden  $n\text{-BuNH}_2$  mit einer Konzentration ( $y$ ) von 1 eq sowie  $\text{EA}$  mit 4 eq verwendet.



**Abbildung 39:** IR-Spektrum des Produktes aus der Synthese mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Hhmim}/n\text{-BuNH}_2/1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem IR-Spektrum von reinem  $\text{Hhmim}$  (rot).

In Bezug auf die Experimente zur Darstellung von ZIF-25 kann, aufgrund der ausgebliebenen Produktbildung bei der nicht-modulierten Synthese unter Verwendung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , davon ausgegangen werden, dass die Bildungskinetik der **RHO**-Phase im  $[\text{Zn}(\text{dmim})_2]$ -ähnlich langsam abläuft wie im  $[\text{Zn}(\text{hmim})_2]$ -System. Ferner konnte auch durch die Verwendung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine sichtbare Nukleation induziert werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Brønsted-Basizität des Linkers ( $\text{p}K_{\text{S}1}(\text{Hdmim}) = 8.19$ ) zu hoch ist, als dass eine effektive Deprotonierung durch das Acetat-Anion ( $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HOAc}) = 4.76$ ) erfolgen kann.

Die Differenz der Säurekonstanten lässt hingegen vielmehr eine Koordinationsmodulation durch das Zink-Gegenion vermuten. Synthesen mit den Modulatoren *n*-BuNH<sub>2</sub> und *EA* zeigen jedoch auch in diesem System, dass durch deren Einsatz die Bildungsgleichgewichte beeinflusst werden können. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente kann Tabelle 11 entnommen werden.

**Tabelle 11:** Übersicht der für das [Zn(*dmim*)<sub>2</sub>]-System durchgeführten Experimente mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn/*Hdmim*/Mod/1-PrOH = 1:4:*y*:1000. Angegeben sind jeweils das bei der Synthese verwendete Zinksalz, der Modulator sowie die Modulatorkonzentration (*y*), die erhaltene Ausbeute und der röntgenographisch ermittelte, mittlere Kristallitdurchmesser (*d*<sub>Scherrer</sub>).

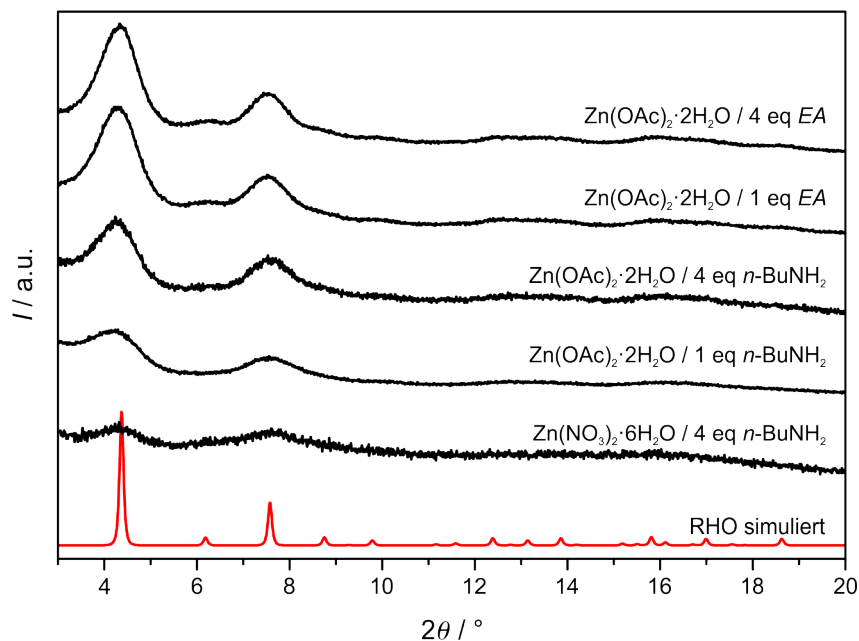
Zinksalz	Modulator	<i>y</i>	Ausbeute / %	<i>d</i> <sub>Scherrer</sub> / nm
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	0	—	—
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	1	—	—
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	4	98	— <sup>a</sup>
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	0	—	—
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	1	19	— <sup>a</sup>
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	4	90	9
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>EA</i>	1	59	8
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>EA</i>	4	97	8

<sup>a</sup>Größenbestimmung aufgrund der starken Reflexverbreiterung nicht möglich.

Während die Zugabe von 1 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> bei der Verwendung von Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O für die Bildung eines Produktes nicht ausreicht, bewirkt die Modulation mit 4 eq der starken Base unabhängig vom verwendeten Zinksalz einen annähernd vollständigen Umsatz der Zn(II)-Kationen. Die Synthesen lieferten Produktausbeuten von 98 und 90 % mit Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O bzw. Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Den Erwartungen entsprechend fällt die Ausbeute bei einem Zusatz von lediglich 1 eq *n*-BuNH<sub>2</sub>, unter Verwendung von Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, mit 19 % geringer aus. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Modulation mit dem schwächer basischen *EA* in Kombination mit Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O als Kationenquelle erhalten. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 59 und 97 % bei einer Konzentration von 1 bzw. 4 eq erhalten werden.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Phasen in Abbildung 40 belegen durch die Reflexverbreiterung die Ausbildung sehr kleiner kristalliner Domänen. Besonders herausragend sind dabei die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Synthesen mit Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und 4 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> sowie Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 1 eq *n*-BuNH<sub>2</sub>. Die intensivsten Reflexe der **RHO**-Phase 110 und 211 bei 4.3° bzw. 6.1° 2θ sind nur als zwei sehr breite „Hügel“ erkennbar, sodass von einer Ermittlung der Kristallitgröße durch Analyse der Reflexhalbwertsbreite abgesehen

wurde. Mit Ausnahme dieser beiden Produkte kann jedoch durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von einer erfolgreichen Synthese von ZIF-25-Nanomaterialien ausgegangen werden. Die röntgenographisch ermittelte, mittlere Größe der kristallinen Domänen fällt in allen drei Produkten mit 8 bis 9 nm sehr ähnlich aus.

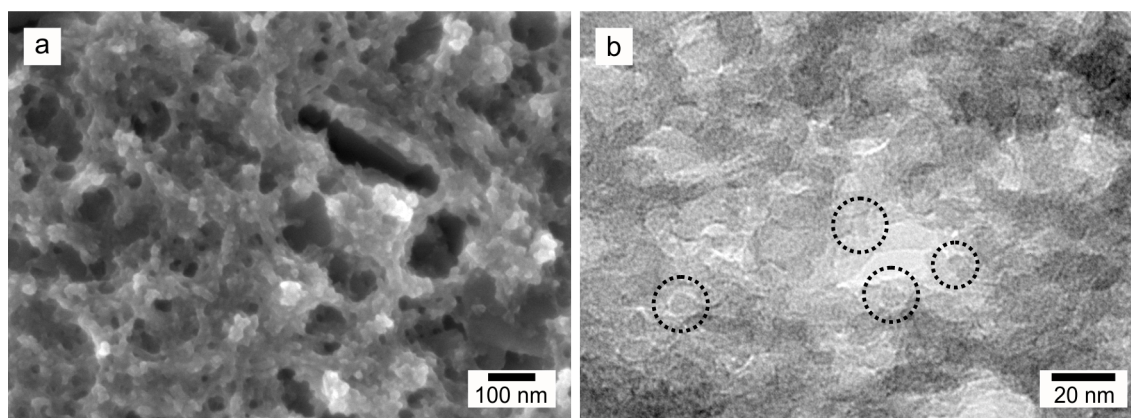


**Abbildung 40:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen mit *Hdmim* als Linker und *n*-BuNH<sub>2</sub> sowie *EA* als Modulatoren mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn/*Hdmim*/Mod/1-PrOH = 1:4:y:1000 (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-25 (rot). Das bei der Synthese verwendete Zinksalz sowie der Modulator und die Modulatorkonzentration sind jeweils angegeben.

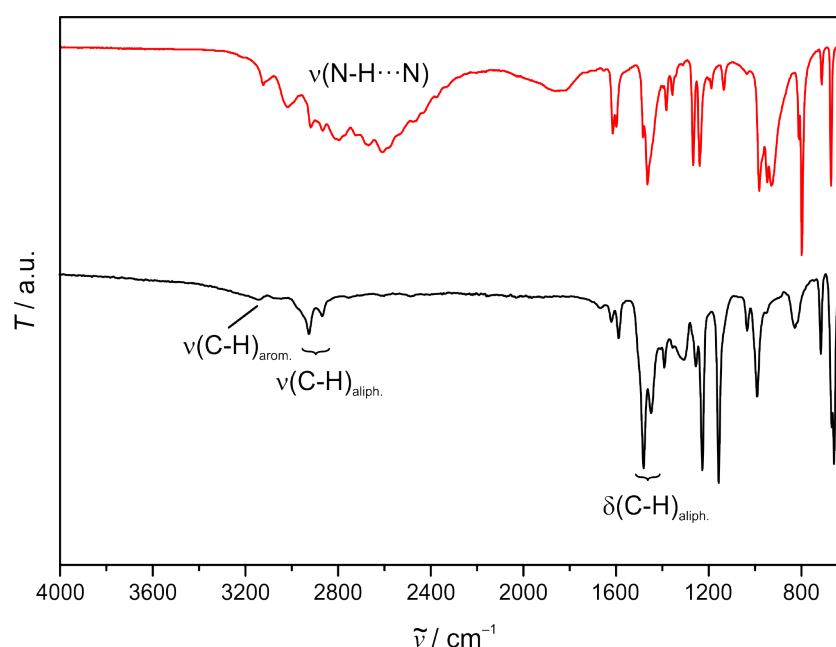
REM- und TEM-Aufnahmen des Produktes aus der Synthese mit  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 4 eq *n*-BuNH<sub>2</sub> lassen auf die Bildung eines Materials mit einem hohen amorphen Anteil schließen (Abbildung 41). Einzelne Nanopartikel lassen sich identifizieren und ihre Größe kann auf ca. 10 nm abgeschätzt werden. Entsprechend der analogen Synthese im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System, lässt sich der niedrige Kristallisationsgrad mit dem schnellen Verbrauch von Reaktanden und einer ineffektiven Reorganisation der amorphen Partikel zu geordnetem ZIF-25 erklären.

Die strukturelle Analogie des Materials zu kristallinem ZIF-25 kann anhand des IR-Spektrums festgestellt werden. Dieses ist im Vergleich zu dem des reinen *Hdmim* in Abbildung 42 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit in der Literatur veröffentlichten Messergebnissen.<sup>[36]</sup> Neben der charakteristischen Bande bei  $\tilde{\nu} = 3140 \text{ cm}^{-1}$ , welche der Valenzschwingung der C-H-Gruppe am Imidazolat-Ring





**Abbildung 41:** REM- (a) und TEM-Aufnahmen (b) des Produktes aus der Synthese mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Hdmim} / n\text{-BuNH}_2 / 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$ . Exemplarisch sind einige Nanopartikel in (b) markiert.



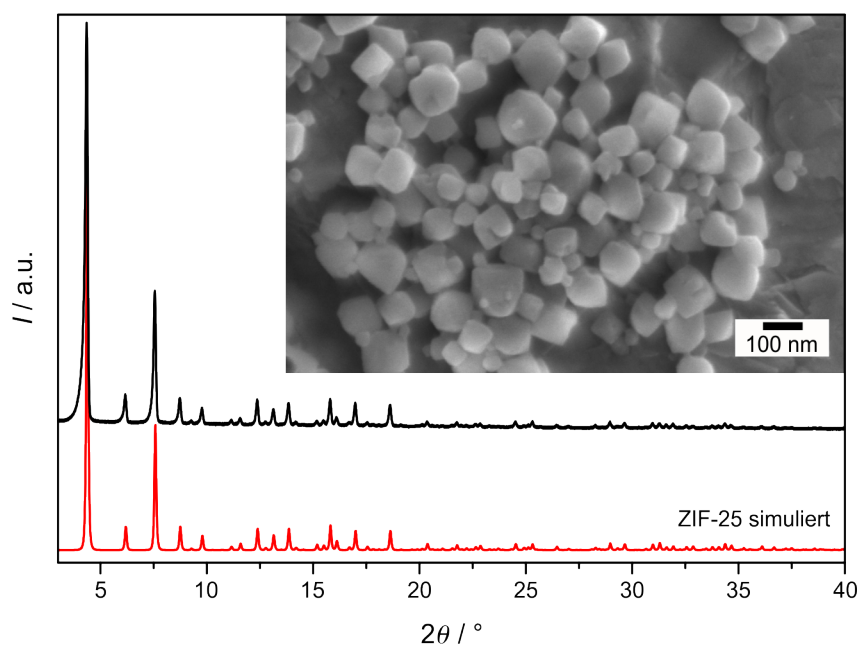
**Abbildung 42:** IR-Spektrum des Produktes aus der Synthese mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Hdmim} / n\text{-BuNH}_2 / 1\text{-PrOH} = 1:4:4:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem IR-Spektrum von reinem *Hdmim* (rot).

zugeordnet werden kann, lassen sich die Banden sowohl der C–H-Valenz- als auch Deformationsschwingung der Methylsubstituenten bei  $\tilde{\nu} = 2921$  und  $2864 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1447 \text{ cm}^{-1}$  wiederfinden. Ferner befindet sich im Spektrum von *Hdmim* die gleiche breite Bande im Bereich  $\tilde{\nu} = 3050 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , welche bereits im Spektrum von *Hdcim* diskutiert wurde und aus N–H-Streckschwingungen sekundärer, über Wasserstoffbrücken gebundener, Amine resultiert. Das Fehlen dieser Bande im Spektrum des Produktes bekräftigt die Annahme, dass die amorphe Matrix hauptsächlich aus nahgeordneten  $[\text{Zn}(\text{dmim})_4]$ -Einheiten aufgebaut ist.

#### 4.1.4 Synthese von ZIF-25-Nanokristallen

ZIF-25 ist aufgrund der Methylsubstituenten am Imidazolat-Ring und damit (wahrscheinlich) auch verbundenen hydrophoben Oberfläche ein weiteres, potenziell interessantes Material für Separationsprozesse in wässrigen Medien (vgl. Kapitel 2.2). Ferner ist die Verbindung mit **RHO**-Topologie die bislang einzige bekannte Phase im  $[\text{Zn}(\text{dmim})_2]$ -System. Eine dichte Phase, analog zur **Ics**-Phase im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System, wurde bislang nicht beschrieben. Daher liegt möglicherweise im Vergleich zu ZIF-71 bei ZIF-25 eine höhere Phasenstabilität vor. Für dessen Herstellung ist neben der im vorigen Abschnitt beschriebenen, neuen Synthese von Nanomaterialien lediglich eine Vorschrift nach MORRIS *et al.*<sup>[36]</sup> bekannt, was möglicherweise auch mit der wirtschaftlichen Verfügbarkeit des *Hdmim*-Linkers (hoher Preis) zusammenhängt. Die Autoren beschreiben eine Solvothermalsynthese, in der wasserfreies  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  mit *Hdmim* in DMF umgesetzt wird. Das Material wurde jedoch lediglich im Milligramm-Maßstab hergestellt und experimentell ausschließlich mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und anhand der Aufnahme von  $\text{CO}_2$ - sowie  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen untersucht. Mit dem Ziel einer weitergehenden Charakterisierung von ZIF-25 wurde ein ergiebiges Protokoll für die Herstellung des benötigten Linkers erarbeitet (vgl. Kapitel 3.2) und über explorative Methoden versucht eine effektive Synthese für die Gerüstverbindung selbst zu entwickeln. Im Vordergrund stand dabei die Herstellung von Nanokristallen mit einem Durchmesser von 100 bis 300 nm, welche für die Einarbeitung in Mixed-Matrix-Membranen geeignet wären.

Durch die Modifizierung einer Vorschrift von ZHU *et al.*<sup>[112]</sup> konnte diesbezüglich eine Methode etabliert werden, in der  $\text{ZnO}$  mit *Hdmim* in einem Gemisch aus  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  und  $\text{MeOH}$  bei Raumtemperatur über 24 h umgesetzt wird (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{ZnO}/\text{Hdmim}/\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})/\text{MeOH} = 1:2:1000:500$ ).<sup>[38]</sup> Dieser Vorschrift entsprechend wurde ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 60 % bezogen auf  $[\text{Zn}(\text{dmim})_2]$  erhalten. Wie dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 43 entnommen werden kann, handelt es sich bei dem Produkt um phasenreines, hochkristallines ZIF-25. Die REM-Aufnahme im Abbildungseinsatz zeigt Nanokristalle mit teilweise gut ausgeprägten Flächen und Kanten. Deren Durchmesser variiert von 20 bis 170 nm und weist einen Mittelwert von 95 nm auf.



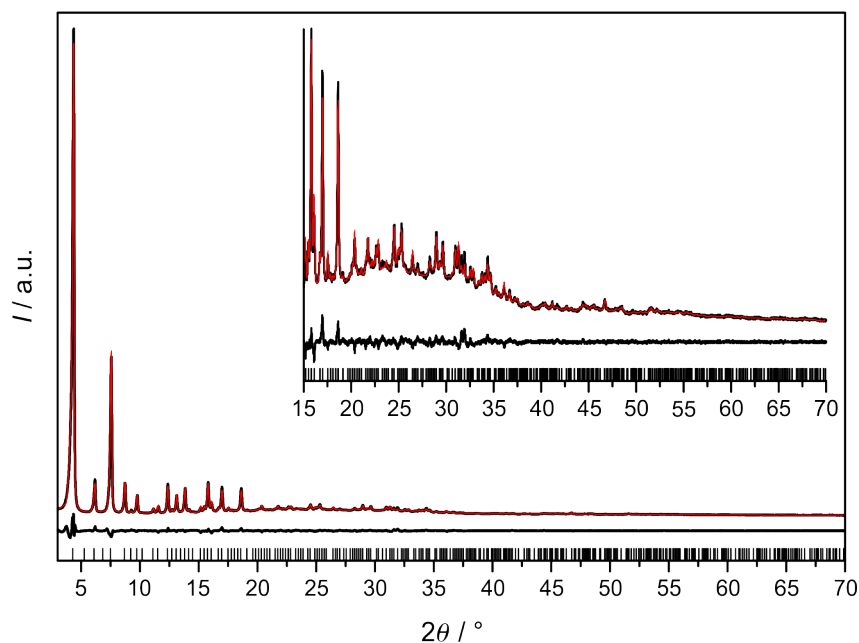
**Abbildung 43:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des synthetisierten Produktes (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-25 (rot). Der Abbildungseinsatz zeigt eine REM-Aufnahme der erhaltenen Nanokristalle.

#### 4.1.5 Kristallstrukturbestimmung von ZIF-25

Die Bestimmung der Kristallstruktur von ZIF-25 erfolgte durch Modifizierung der bekannten Kristallstruktur des isoretikulären ZIF-71<sup>[35]</sup> (Austausch der Chlor- gegen die Methylsubstituenten) und anschließende Verfeinerung mit Hilfe der Rietveld-Methode gegen Röntgen-Pulverdaten (vgl. Kapitel 3.1.1). Abbildung 44 zeigt das Ergebnis der finalen Rietveld-Verfeinerung in einem Vergleich des experimentellen mit dem simulierten Profil. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Informationen zu der finalen Verfeinerung können Tabelle 12 entnommen werden. Eine Liste mit den verfeinerten Atomparametern befindet sich im Anhang unter Kapitel 7.4.

Entgegen der in der Literatur vorgestellten Struktur in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ,<sup>[36]</sup>g wurde eine sinnvolle Verfeinerung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  erzielt (Abbildung 45). In der asymmetrischen Einheit wird das Zn(II)-Kation von vier symmetrieunabhängigen *dmim*-Linkern tetraedrisch koordiniert. Innerhalb der ZnN<sub>4</sub>-Tetraeder betragen die Zn–N-Bindungslängen 1.937(6) – 2.028(7) Å und N–Zn–N-Bindungswinkel 100.8(3) – 122.9(3)°. Die Zn–*dmim*–Zn-Brückenwinkel ergeben sich zu 132.62 – 144.09° und liegen somit in einem für ZIFs charakteristischen Bereich von ≈ 145°. Wird die Kristallstruktur auf die Positionen der Zn(II)-Kationen reduziert, verdeutlicht

<sup>8</sup>Es wurde möglicherweise die falsche Raumgruppe gewählt.



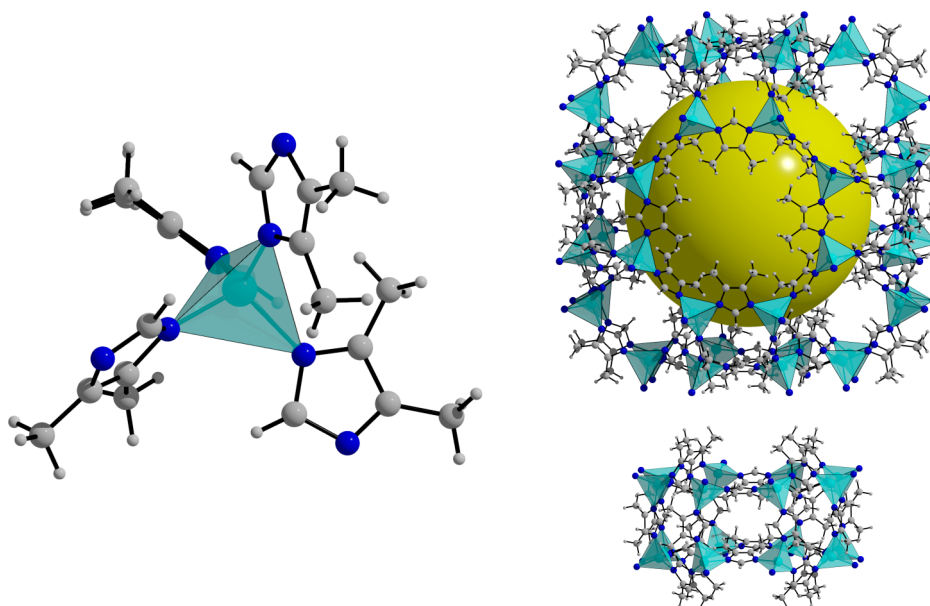
**Abbildung 44:** Darstellung zu der finalen Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von ZIF-25. Gezeigt ist das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit dem simulierten Profil (rot) sowie der Differenzkurve und den möglichen Reflexpositionen.

**Tabelle 12:** Informationen über die kristallographischen Daten für ZIF-25 sowie Details zu der finalen Rietveld-Verfeinerung.

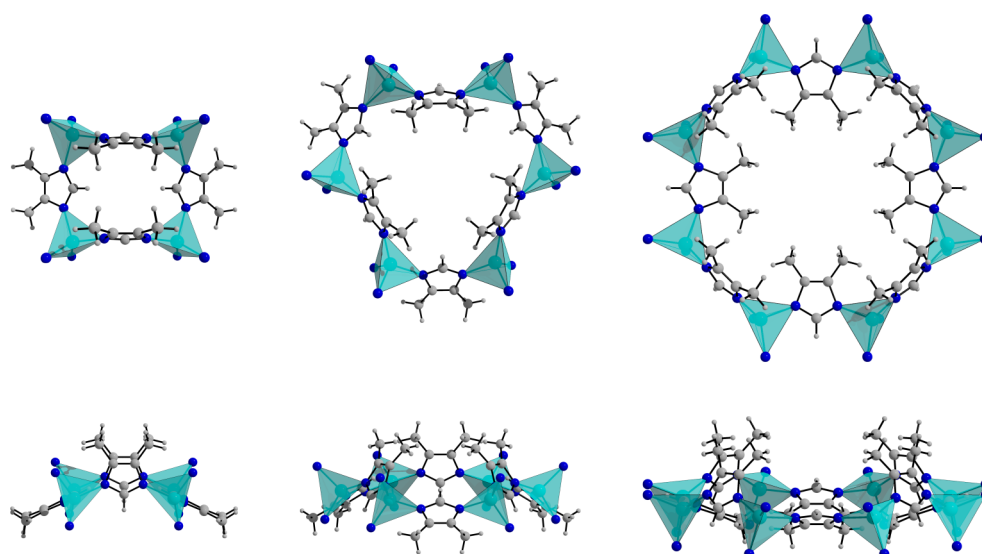
ZIF-25	
<b>Strukturformel</b>	$C_{10}H_{14}N_4Zn$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$Pm\bar{3}m$
<b>Z</b>	48
<b><math>a / \text{Å}</math></b>	28.5577(6)
<b><math>V / \text{Å}^3</math></b>	23290(2)
<b><math>\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	0.875
<b><math>R_{wp} / \%</math></b>	4.24
<b><math>R_{Bragg} / \%</math></b>	2.20
<b>GoF</b>	2.97

sich die **RHO**-Topologie dieser Phase. Darin bilden der zentrale  $[4^{12}\cdot 6^8\cdot 8^6]$ - und der verbindende  $[4^8\cdot 8^2]$ -Käfig jeweils einen freien Hohlraum von  $\approx 16.9$  bzw.  $6.1 \text{ Å}$ . Wie aus Abbildung 46 hervorgeht, liegen die Linker innerhalb der Viererringe alternierend und in entgegengesetzte Richtungen leicht bzw. stark gegen die Ringebene geneigt. Ähnliche Linkerorientierungen werden auch innerhalb der Sechseringe vorgefunden. Der freie Durchmesser beträgt in diesem Fall  $\approx 3.1 \text{ Å}$ . Die Achterringe

bilden mit einem freien Durchmesser von  $\approx 4.9 \text{ \AA}$  die größten Porenfenster. Darin liegen die Linker annähernd flach in der Ringebene bzw. sind stark gegen diese geneigt. Aufgrund der identischen Topologie und der annähernd gleichen Van-der-Waals-Radien einer als sphärisch angenommenen Methylgruppe ( $2.0 \text{ \AA}$ )<sup>[132]</sup> und eines Chloratoms ( $1.75 \text{ \AA}$ )<sup>[133]</sup> ergibt sich somit in der Gerüststruktur von ZIF-25 ein zu ZIF-71 vergleichbar großes Platzangebot.



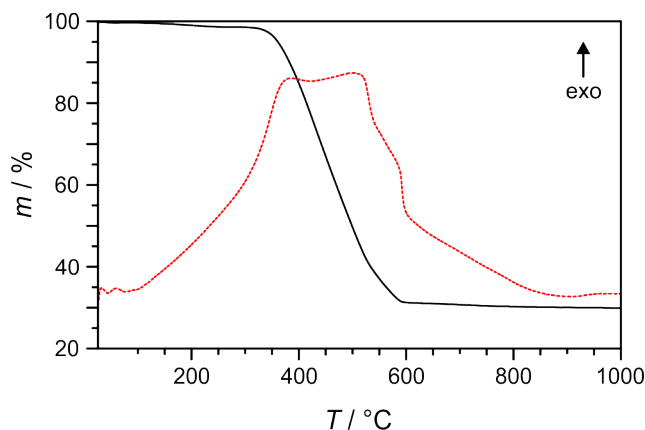
**Abbildung 45:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur von ZIF-25. Tetraedrische Koordination eines der Zn(II)-Kationen mit vier *dmim*-Linker (links) und ein  $[4^{12}.6^8.8^6]$ - sowie  $[4^8.8^2]$ -Käfig (rechts). Die gelbe Kugel repräsentiert den primären Hohlraum mit einem freien Durchmesser von  $\approx 16.9 \text{ \AA}$  (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H).



**Abbildung 46:** Vierer- (links), Sechser- (Mitte) und Achterringe (rechts) in der Kristallstruktur von ZIF-25 (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H).

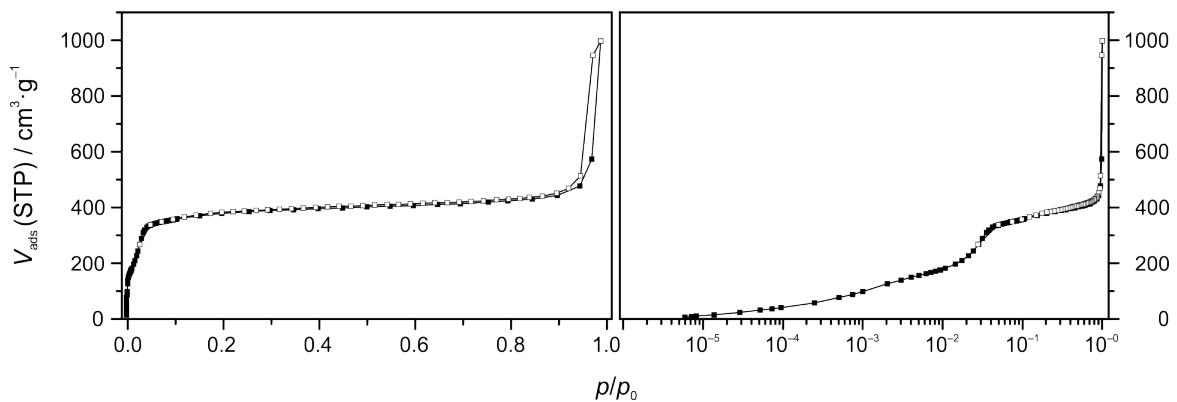
### 4.1.6 Charakterisierung der ZIF-25-Nanokristalle

Die simultane Thermoanalyse an den Kristallen belegt eine thermische Stabilität von  $\approx 300$  °C an Luft. Die TG-/DTA-Kurve in Abbildung 47 zeigt bis zu einer Temperatur von 250 °C einen Masseverlust von 1.3 Gew% und deutet somit auf die annähernd vollständige Entfernung des Lösungsmittels hin. Oberhalb von 300 °C tritt die Verbrennung der organischen Linkermoleküle ein, welche mit einem Masseverlust von 68.8 Gew% verbunden ist. Im Gegensatz zu den thermischen Analysen an ZIF-71-1, -2 und -3 entspricht dieser Wert in guter Näherung einem für die Verbrennung einer Gerüstverbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{dmim})_2]$  in flüchtige Bestandteile erwarteten Masseverlust von 70.0 Gew%. Der TG-Analyserückstand hat eine Masse von 29.9 Gew% und wurde röntgenographisch als hexagonales ZnO identifiziert.



**Abbildung 47:** Messkurven der simultanen Differenz-Thermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) der ZIF-25-Nanokristalle, aufgenommen unter einer dynamischen Luftatmosphäre.

Die Aufnahme einer Ar-Physisorptionsisotherme bei  $-186$  °C bestätigte die Porosität der synthetisierten ZIF-25-Nanokristalle. Die Isotherme ist in linearer sowie halblogarithmischer Auftragung in Abbildung 48 dargestellt und kann nach IUPAC als Kombination der Typen I und IV klassifiziert werden.<sup>[126]</sup> Im Bereich niedriger Relativdrücke zeigt sich bis  $p/p_0 < 0.04$  ein steiler Anstieg im Adsorptionsast, der anschließend in eine Sättigung einläuft und damit das Vorhandensein eines mikroporösen Systems bestätigt. Wie auch bei den ZIF-71-Proben wird bis zum Plateau kein kontinuierlicher Anstieg, sondern ab  $p/p_0 \approx 5 \cdot 10^{-3}$  ein leichtes Abflachen des Adsorptionsastes beobachtet. Im Gegensatz zu den erstgenannten Materialien zeigt sich jedoch in diesem Bereich ein leicht gekrümmter Verlauf. Eine eindeutige Stufe lässt sich nicht feststellen, sodass nicht gesagt werden kann, ob möglicherweise eine (geringfügige) Gast-induzierte Linkerrotation (vgl. Kapitel 2.3.1 und 4.2.5) oder eine Umorientierung der Ar-Adsorbatpackung stattfand. Sowohl das bei

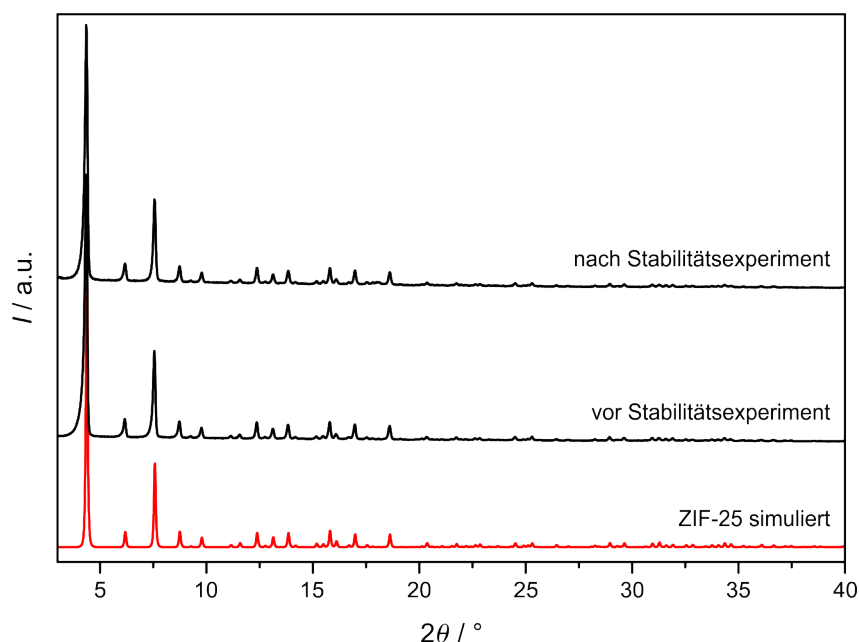


**Abbildung 48:** Ar-Physisorptionsisotherme der ZIF-25-Nanokristalle, aufgenommen bei  $-186\text{ °C}$  und in linearer (links) sowie halblogarithmischer Auftragung (rechts) dargestellt.

$p/p_0 = 0.08$  ermittelte Mikroporenvolumen als auch die im Bereich  $p/p_0 = 0.05 - 0.07$  bestimmte BET-Oberfläche entsprechen mit  $0.46\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  bzw.  $1300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  den Werten von ZIF-71-Ref ( $V_{\text{mikro}} = 0.47\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $S_{\text{BET}} = 1300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Ferner ist die BET-Oberfläche geringfügig höher als jene von MORRIS *et al.* mit Hilfe von  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen ermittelte ( $S_{\text{BET}} = 1100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>[36]h</sup> Bis zu einem Relativdruck von  $\approx 0.9$  ändert sich das adsorbierte Volumen nur geringfügig. Im Bereich hoher Relativdrücke ( $p/p_0 > 0.9$ ) zeigt sich eine steile Hysterese, die keine Sättigungsgrenze aufweist und somit als Typ H3 beschrieben werden kann. Wie bereits bei ZIF-71-3 beobachtet wurde, kann diese Hystereseart auf interpartikuläre Mesoporen zurückgeführt werden. Das bei  $p/p_0 = 0.99$  bestimmte Gesamtporenvolumen beträgt  $\approx 1.27\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , kann jedoch aufgrund der fehlenden Sättigungsgrenze lediglich als sehr grobe Näherung betrachtet werden. Den Erwartungen entsprechend verdeutlicht die Charakterisierung der Porenstruktur von ZIF-25 dessen strukturelle Ähnlichkeit zum isoretikulären ZIF-71.

Zur Untersuchung der Wasserstabilität von ZIF-25 wurde eine pulverförmige Probe für eine Woche bei Raumtemperatur in entsalztem Wasser gerührt und eventuell eintretende Änderungen der Kristallstruktur anschließend röntgenographisch überprüft. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe vor und nach dem Stabilitätsexperiment sind in Abbildung 49 im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-25 dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass im untersuchten Zeitraum keine strukturellen Änderungen durch den Einfluss von Wasser entstanden sind. Im Gegensatz zu ZIF-71, bei dem unter gleichen Bedingungen eine partielle Umwandlung in das dichte ZIF-72 zu beobachten war,<sup>[32]</sup> ist ZIF-25 unter den verwendeten Bedingungen gegenüber Wasser stabil. Folglich könnte ZIF-25 für die möglichen,

<sup>h</sup>Die Größe der untersuchten ZIF-25-Kristalle geht aus der Literatur nicht hervor.



**Abbildung 49:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der ZIF-25-Nanokristalle vor und nach dem Wasser-Stabilitätsexperiment (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-25 (rot).

oben erwähnten Anwendungen in wässrigen Medien potenziell in Frage kommen.

Diesbezüglich erfolgten bereits erste Untersuchungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. JÜRGEN CARO aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie. Im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>[134]</sup> wurden die hier synthetisierten ZIF-25-Nanokristalle erstmals erfolgreich als Additiv zur Herstellung von Matrimid- und Polydimethylsiloxan-Mixed-Matrix-Membranen verwendet. Wie REM-Aufnahmen zeigten, entstehen dabei keine Risse oder Löcher, sodass von einer geeignet gewählten Kristallgröße ausgegangen werden kann. Darüber hinaus belegten Kontaktwinkelmessungen, dass die Hydrophobizität der Membranoberflächen durch das ZIF-25 gesteigert wird. Zwar konnten mit der pervaporativen Trennung von Alkohol(EtOH/BuOH)-Wasser-Gemischen die Trennfaktoren aus der Literatur nicht erreicht werden, jedoch zeigten Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Materialien auch nach vierstündigen Experimenten keine Änderungen in der Kristallstruktur.



## 4.2 ZIFs mit 4,5-Dichloroimidazolat-Linkern und SOD-Topologie

Neben der porösen **RHO**-Phase (ZIF-71) war die dichte **lcs**-Phase (ZIF-72) das zweite aus der Literatur bekannte Polymorph im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System.<sup>[53]</sup> Im Zuge von Untersuchungen zur Nanokristallbildung von ZIF-71 wurde erstmals dessen lösungsvermittelte Umwandlung in eine weitere Verbindung mit der gleichen chemischen Zusammensetzung beobachtet (**SOD-1**).<sup>[32]</sup> Die phasenreine Synthese dieser neuen Verbindung ermöglichte eine Einkristallstrukturanalyse, mit deren Hilfe die Gerüsttopologie eindeutig als **SOD** identifiziert wurde. Die Verfeinerungen in der kubischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  lieferten jedoch keine vollständig befriedigenden Ergebnisse, was sich unter anderem durch ungewöhnlich stark verzerrte  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder und sehr große Verschiebungsparameter für die Gitteratome sowie in hohen *R*-Werten äußerte. Möglicherweise handelte es sich bei den lediglich schwach streuenden, rhombendodekaedrischen Einkristallen um Viellinge mit nicht-kubischen Domänen, worauf ebenfalls deren doppelbrechenden optischen Eigenschaften hindeuteten.<sup>[37]</sup> Zwar konnte das Viellingsproblem nicht gelöst werden, weitestgehend entsprach der erste Strukturvorschlag jedoch dem hypothetischen, kubischen Gerüstkonformer **SOD-I**. Ebenso waren annähernd alle synthetisierten pulverförmigen Proben schwach streuend. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten teilweise deutlich asymmetrische sowie aufgespaltene Reflexe, was eindeutig auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie hinwies.<sup>[32,37]</sup> Die genaue Struktur dieser **SOD**-Verbindung musste daher als noch nicht befriedigend gelöst angesehen werden.

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag daher auf der weiterführenden Entwicklung einer optimierten Synthesemethode zur Darstellung der bekannten Verbindung **SOD-1** mit verbesserter Kristallinität. Dafür wurde zunächst der Ansatz des postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustauschs verfolgt, der als indirekte Synthese eine alternative Strategie für die Herstellung schwer zugänglicher MOF-Verbindungen darstellt (vgl. Kapitel 2.4.2).<sup>[100-103]</sup> Als Ausgangsmaterial diente nanokristallines ZIF-8 mit einer kubischen **SOD**-Gerüsttopologie, welches durch die Dispersion in einer *Hdcim*-haltigen 1-propanolischen Lösung solvothermal über mehrere Tage in die gewünschte **SOD**-Verbindung überführt werden konnte. Eine weitaus einfachere Methode wurde später während der systematischen Untersuchungen des Lösungsmiteleinflusses auf die Phasenbildung im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System gefunden. Mit der Substitution von 1-PrOH durch THF in der 1-*mim*-modulierten

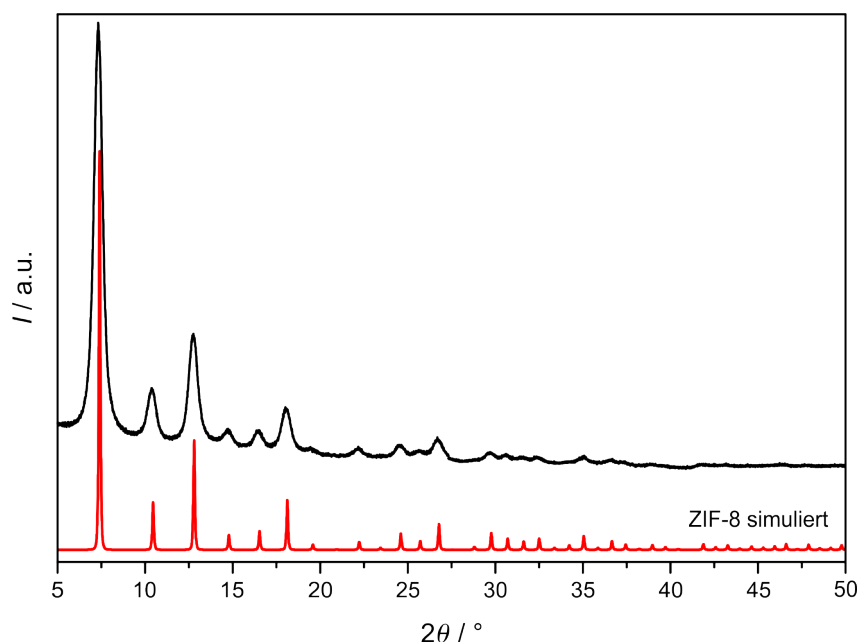
Synthese gelang es SOD-1 mit verbesserter Kristallinität in nano- und mikrokristalliner Form bereits innerhalb von 24 h herzustellen. Die Produkte dieser Synthesen dienten als Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur Kristallstruktur sowie der physikochemischen Charakterisierung von SOD-1.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Existenz weiterer metastabiler Phasen wurde während der Betreuung der Bachelorarbeit von THEA HEINEMEYER eines der theoretisch vorhergesagten Konformationspolymorphe mit SOD-Topologie entdeckt (SOD-2).<sup>[38]</sup> Über eigenständige Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss einiger Reaktionsparameter (Zinksalz, Modulator, molare Eduktzusammensetzung, Reaktionszeit sowie -temperatur und Lösungsmittel) konnte eine optimierte Synthesevorschrift entwickelt und das Material eingehend charakterisiert werden. Mit Hilfe von unterstützenden <sup>1</sup>H-NMR-MAS-spektroskopischen Untersuchungen konnte die Struktur dieser Phase über Röntgen-Pulverdaten dem hypothetischen trigonalen Gerüstkonformer SOD-III zugeordnet und mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert werden.

#### **4.2.1 Synthese einer bekannten Gerüstverbindung mit verbesserter Kristallinität (SOD-1)**

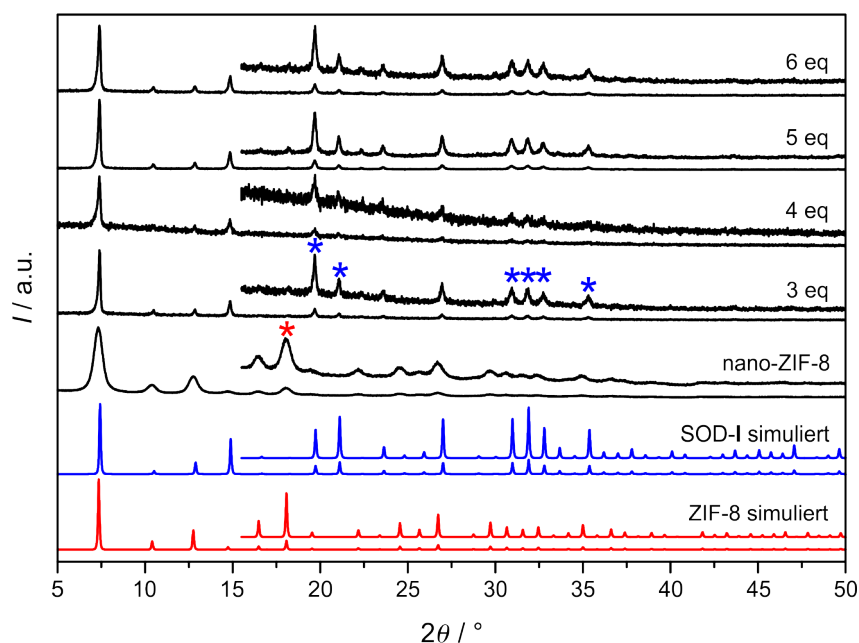
##### **Synthese durch postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch**

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und im Folgenden beschriebene Synthese von SOD-1 lehnt sich methodisch an den von KARAGIARIDI *et al.* erstmals beschriebenen Ansatz zur Darstellung neuer ZIF-Phasen über einen postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch an.<sup>[104]</sup> Als Ausgangsmaterial mit einer kubischen SOD-Topologie wurde ZIF-8 verwendet, welches zur Erleichterung der Kinetik in den folgenden Linkeraustauschreaktionen in nanokristalliner Form hergestellt wurde. Entsprechend der Vorschrift von CRAVILLON *et al.* wurde dazu eine *n*-BuNH<sub>2</sub>-modulierte Raumtemperatursynthese in methanolischer Lösung mit der molaren Eduktzusammensetzung Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/2-Hmim/*n*-BuNH<sub>2</sub>/MeOH = 1:4:4:1000 verwendet und das gewünschte Produkt nach 24 h erhalten.<sup>[135]</sup> Ein Vergleich des in Abbildung 50 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramms vom erhaltenen Produkt mit einem aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm bestätigt die phasenreine Synthese von nanokristallinem ZIF-8 (nano-ZIF-8). Der röntgenographisch ermittelte, mittlere Kristallitdurchmesser von 16 nm liegt im guten Einklang mit den publizierten Ergebnissen.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 50:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials für den post-synthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch (schwarz) im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm von ZIF-8 (rot).

Für den anschließenden postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch wurde nano-ZIF-8 in einer 1-propanolischen *Hdcim*-haltigen Lösung dispergiert und für drei Tage bei 100 °C erhitzt. Um den optimalen Linkeranteil in der Lösung zu ermitteln wurden in einer ersten Versuchsreihe Synthesen mit 3, 4, 5 und 6 eq *Hdcim* bezogen auf 1 eq ZIF-8 durchgeführt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte in Abbildung 51 zeigen signifikante Unterschiede in den Reflexpositionen sowie relativen Reflexintensitäten im Vergleich zu demjenigen des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials. Diese lassen sich zum einen in den Reflexen 222, 231 sowie 400 bei 18.0°, 19.2° bzw. 20.5°  $2\theta$  feststellen, wobei der erstgenannte Reflex lediglich im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ZIF-8 und die beiden letztgenannten Reflexe im simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von SOD-I auftreten. Zum anderen lässt die markante Reflexgruppe im Bereich zwischen  $\approx 31 - 33^\circ 2\theta$ , welche die Reflexe 530, 600 und 532 im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Konformationspolymorphen SOD-I umfassen, eine eindeutige Unterscheidung zu. Insbesondere sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Produkte eindeutig mit einer kubisch-innenzentrierten Elementarzelle indizierbar und zeigen keine Abweichung, zum Beispiel in Form von Reflexaufspaltungen, von einer kubischen Metrik. Ferner ist eine gute Übereinstimmung mit dem für das Konformationspolymorph SOD-I simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramm zu sehen. Einer qualitativen Betrachtung

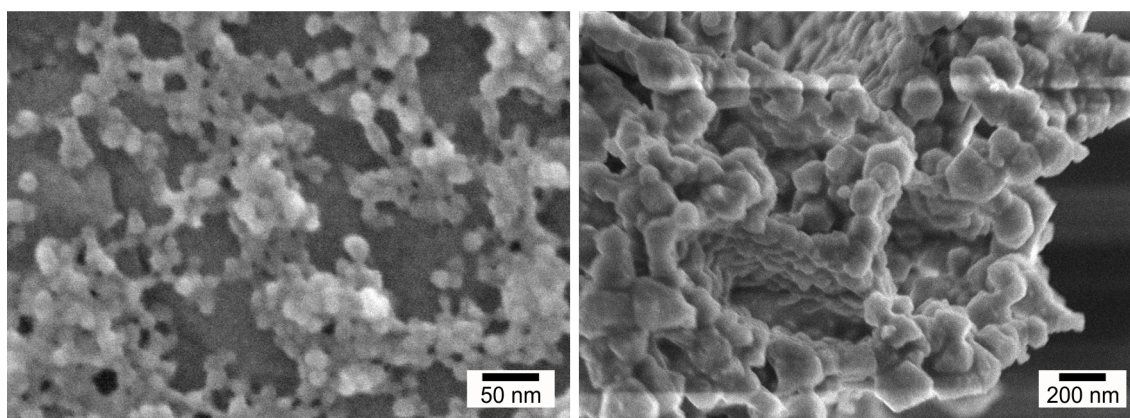


**Abbildung 51:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte nach dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch im Vergleich zu dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials und den simulierten Diffraktogrammen von ZIF-8 (rot) und SOD-I (blau). Für eine detailliertere Ansicht sind die Bereiche von  $15.5^\circ$  bis  $40.0^\circ$   $2\theta$  zusätzlich vergrößert abgebildet. Die mit einem Stern markierten Reflexe verdeutlichen exemplarisch die Unterschiede in den Reflexpositionen sowie -intensitäten. Der bei den Synthesen jeweils verwendete Linkeranteil ist angegeben.

zufolge wurde das Produkt aus dem Experiment mit 5 eq *Hdcim* als bestes Ergebnis bewertet und somit für weitere Charakterisierungen verwendet.

Die im Vergleich zu nano-ZIF-8 schmalen Reflexe lassen sich auf eine Vergrößerung der Kristallite zurückführen. Während diese bei dem Ausgangsmaterial noch 16 nm aufwiesen, belegt die Auswertung der Halbwertsbreiten mit Hilfe der Scherrer-Gleichung eine Zunahme auf über 100 nm. REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials und des Produktes nach dem Linkeraustausch mit 5 eq *Hdcim* in Abbildung 52 bestätigen die röntgenographischen Befunde. Während die ZIF-8-Nanokristalle eine relativ einheitliche Größe von ca. 15 – 20 nm und eine vorwiegend sphärische Morphologie aufweisen, lassen sich in der Probe nach dem Linkeraustausch Kristalle mit Größen von 60 – 200 nm und ausgeprägten Kanten vorfinden.

Ferner belegen FT-IR-Spektren in Abbildung 53 die Umsetzung des Ausgangsmaterials. Zum einen treten im IR-Spektrum des Produktes nach dem Experiment die charakteristischen C–H-Valenzschwingungsbanden der Methylgruppe des ZIF-8 Linkers 2-Methylimidazolot bei  $\tilde{\nu} = 2964$  und  $2929 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr auf. Zum anderen deutet die Bande der C–Cl-Valenzschwingung bei  $665 \text{ cm}^{-1}$  auf das Vorhandensein des 4,5-Dichloroimidazolats hin. Dieses sollte, aufgrund der fehlenden



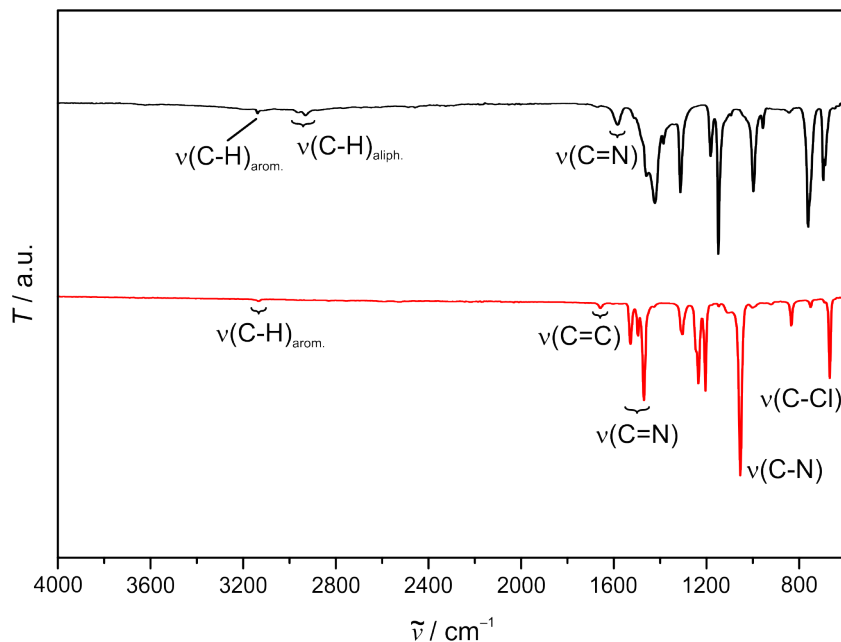
**Abbildung 52:** REM-Aufnahmen des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials (links) im Vergleich zu dem Produkt nach dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch mit 5 eq *Hdcim* (rechts).

breiten Bande der N–H-Valenzschwingung in dem Bereich von 3050 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ , verbrückend zwischen den Zn(II)-Kationen vorliegen.<sup>[123,124]</sup>

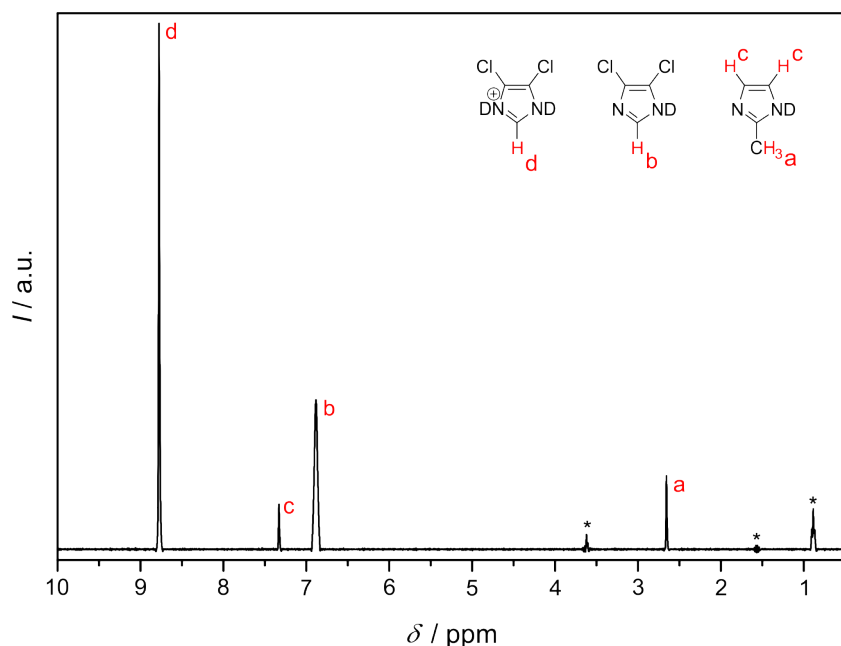
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes nach Säureaufschluss in einem Gemisch (1:2 v/v) aus 35 Gew% DCl und  $\text{D}_2\text{O}$ , welches in Abbildung 54 dargestellt ist, belegt hingegen, dass der Austausch nicht vollständig erfolgte und sowohl 2-*mim* aus dem Ausgangsmaterial als auch *dcim* in der Verbindung enthalten sind. Die Singulets (d) und (b) bei  $\delta$  8.78 bzw.  $\delta$  6.88 können jeweils dem Proton in 2-Position von  $\text{D}_2\text{dcim}^+$  bzw. *Ddcim* zugeordnet werden. Das Vorhandensein von 2-*mim* äußert sich in den beiden Singulets bei  $\delta$  7.33 sowie  $\delta$  2.66, die zum einen auf die drei Protonen der Methylgruppe in 2-Position (a) und zum anderen auf die beiden Protonen in 4- bzw. 5-Position (c) zurückgeführt werden können. Die Quantifizierung der beiden Linkeranteile wurde über eine Relation der Signalintegrale  $((I_d + I_b)/(I_d + I_b + I_c))$  ermittelt und entspricht einem Linkeraustausch von 96 %.

Entgegen den Studien von KARAGIARIDI *et al.* kann der für die dort untersuchten ZIFs vorgeschlagene Mechanismus einer Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung in diesem Fall nicht bestätigt werden.<sup>[100,104]</sup> Die deutliche Zunahme der Kristallgröße während des postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustauschs lässt vielmehr einen Auflösungs-Rekristallisations-Mechanismus vermuten, in dem das nanokristalline ZIF-8 als Keim wirkt. Ein vergleichbarer Mechanismus wurde bereits von BAN *et al.* bei der Transmetallierung sowie dem Ligandenaustausch an dem Zink(II)-2-nitroimidazolot ZIF-108 mit **SOD**-Topologie vorgeschlagen, wo neben isoretikulären Verbindungen ebenso welche mit davon abweichenden Topologien erhalten wurden.<sup>[136,137]</sup> Demnach wäre eine (partielle) Auflösung des ZIF-8-Ausgangsmaterials vorstellbar, welche die Freisetzung passender Einheiten, wie beispielsweise Vierer- und Sechsering, bewirkt. Diese könnten als vorgefertigte

Bausteine bei einer heterogenen Nukleation von SOD-1-Kristallen an der Oberfläche von ZIF-8 wirken, welche anschließend im Sinne der Ostwald-Reifung wachsen.



**Abbildung 53:** FT-IR-Spektren des Produktes nach dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch mit 5 eq *Hdcim* (schwarz) und des nano-ZIF-8-Ausgangsmaterials (rot). Die Identifizierung der charakteristischen Schwingungsbanden ist angegeben.<sup>[123]</sup>

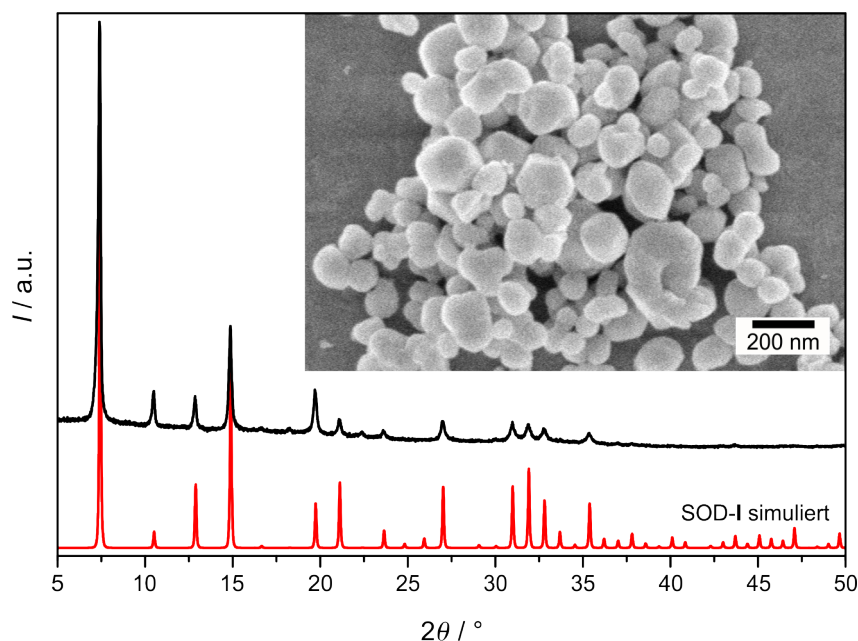


**Abbildung 54:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes nach dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch mit 5 eq *Hdcim* und anschließendem Säureaufschluss in einem Gemisch (1:2 v/v) aus 35 Gew% DCl und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die den jeweiligen Protonen zugeordneten Signale sind durch a – d gekennzeichnet. Die mit einem Stern markierten Signale können dem Lösungsmittel 1-PrOH zugeordnet werden.<sup>[124]</sup>

Des Weiteren ist die Umsetzung von ZIF-8 zu SOD-1 mit einer Änderung der Gerüstkonformation verbunden. Vergleichbar mit einer Überführung des hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-II in SOD-I (vgl. Kapitel 2.3.2) kann diese nicht über eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung erfolgen, sondern erfordert freigesetzte Bausteine, die neben einem Austausch der Linker ebenso deren Umorientierung ermöglichen.

Die Auflösung von ZIF-8 mit der anschließenden Bildung von SOD-1 ist im Hinblick auf die Zn-N-Bindungsstärken unerwartet. Diese sollte bei dem Zink(II)-2-methylimidazolat aufgrund des +I-Effektes durch die Methylgruppe von 2-*mim* stärker sein als bei der sich bildenden SOD-Phase mit dem *dcim*-Linker.<sup>[138]</sup> Die Auflösung von ZIF-8 erfolgt möglicherweise dennoch aufgrund des hohen Überschusses an *Hdcim*, welches den ursprünglichen Linker verdrängt. Zusätzlich wird die Linkeraustauschreaktion durch die solvothermalen Bedingungen gefördert.

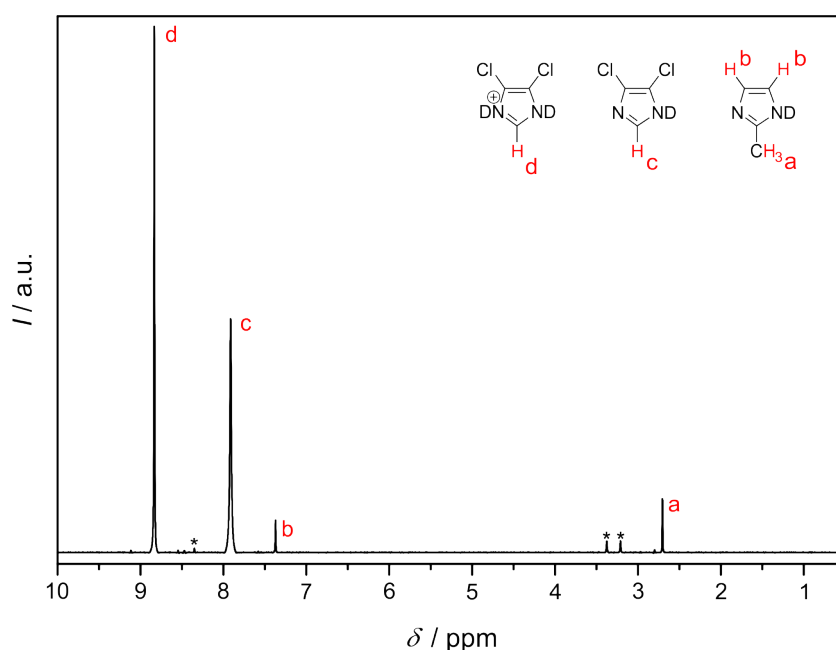
Zur Verbesserung des Linkeraustausch-Umsatzes erfolgte eine Verlängerung der Reaktionszeit von 3 auf 5 Tage. Zudem wurde der Feststoff zusätzlich alle 24 h durch Zentrifugation von der Reaktionslösung abgetrennt, einmal mit frischem 1-PrOH gewaschen und wieder in einer 1-propanolischen *Hdcim*-Lösung der gleichen Konzentration (5 eq bezogen auf ZIF-8) dispergiert. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes nach der optimierten Synthese und die dazugehörige REM-Aufnahme der Nanokristalle sind in Abbildung 55 dargestellt.



**Abbildung 55:** REM-Aufnahme sowie Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes nach dem optimierten postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I (rot).

Entsprechend den vorhergehenden Untersuchungen ist eine relativ gute Übereinstimmung mit dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie eine Zunahme der Kristallgröße auf teilweise über 200 nm zu erkennen. Dieses Material diente wegen der eindeutig als kubisch-innenzentriert indizierbaren Röntgenreflexe als Grundlage für eine weitergehende Kristallstrukturanalyse an Pulverdaten.

Die Verbesserung der Syntheseführung im Vergleich zu der ersten Versuchsreihe wurde durch die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Produktes nach Säureaufschluss bestätigt und ergab durch Relation der Signalintegrale einen Linkeraustausch von annähernd 99 % (Abbildung 56).



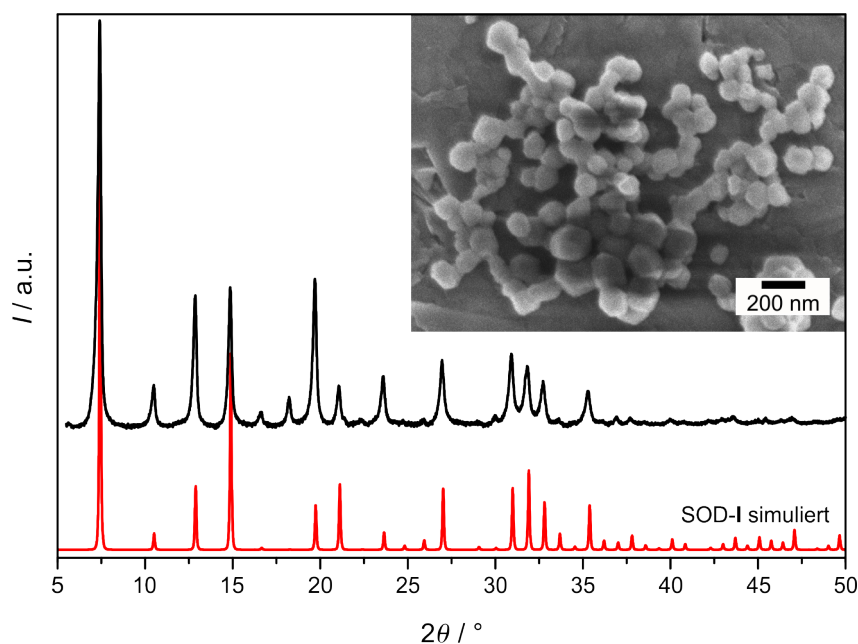
**Abbildung 56:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes aus dem optimierten postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch nach Säureaufschluss in einem Gemisch (1:2 v/v) aus 35 Gew% DCl und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die den jeweiligen Protonen zugeordneten Signale sind durch a – d gekennzeichnet. Die mit einem Stern markierten Signale können keinem der beiden Linker zugeordnet werden und sind möglicherweise auf Verunreinigungen zurückzuführen.<sup>[124]</sup>

### Direkte modulierte Synthese mit THF als Lösungsmittel

Eine weitaus simplere und kürzere Methode zur Darstellung von SOD-1 wurde während der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Phasenbildung, welche in Abschnitt 4.2.4 diskutiert wird, erarbeitet. Als Grundlage diente die modulierte Synthese mit 1-*mim*, wobei 1-PrOH als Lösungsmittel<sup>[32,37]</sup> durch THF substituiert wurde. Aufgrund der in Kapitel 4.1 beschriebenen Erkenntnisse, dass  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Kationenquelle zu einer höheren Ausbeute führt, wurde das Acetat als Edukt verwendet.



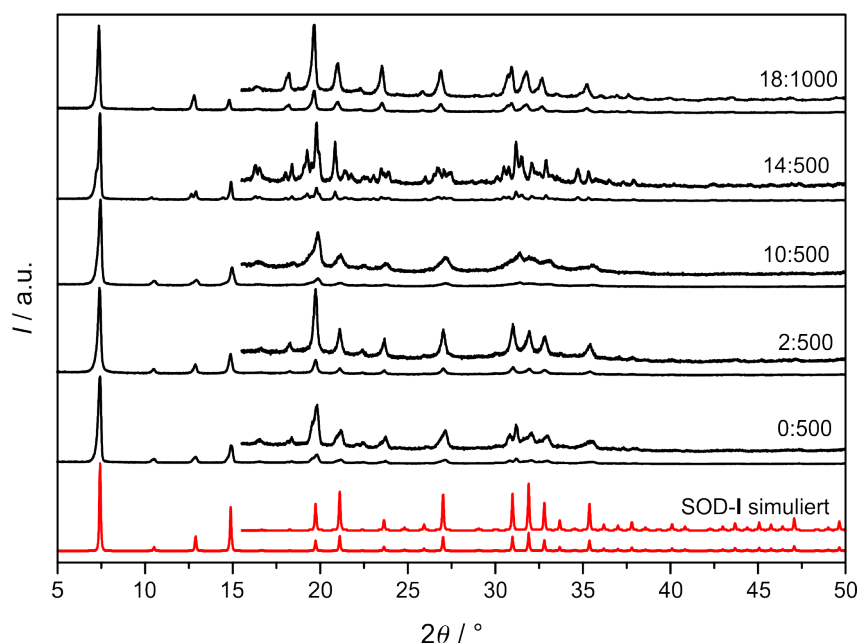
So zeigte sich, dass eine Solvothermalsynthese bei 120 °C unter Verwendung von THF und der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{THF} = 1:6:5:500$  bereits nach 24 h zu einem hochkristallinen Material mit einer hohen Ausbeute von 90 % führt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes ist in Abbildung 57 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I. Die Breite der Reflexe lässt auf die Bildung von Nanokristallen schließen und kann möglicherweise auf die sofortige Trübung des Reaktionsansatzes bei Zusammengabe der Eduktlösungen zurückgeführt werden. Bestätigt wird die Bildung von Nanokristallen durch die REM-Aufnahme des Produktes im Abbildungseinsatz. Die Kristalle haben eine mittlere Größe von  $\approx 120$  nm und weisen bereits ausgeprägte Kanten und partiell eine hexagonale Form auf, die eine zweidimensionale Projektion der charakteristischen rhombendodekaedrischen Morphologie ist.



**Abbildung 57:** REM-Aufnahme sowie Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes (schwarz) aus der mit 1-*mim* modulierten Solvothermalsynthese in THF mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{THF} = 1:6:5:500$  im Vergleich zu einem simulierten Diffraktogramm von SOD-I (rot).

Dieses Ergebnis ließ vermuten, dass über eine geeignete Wahl der Eduktzusammensetzung auch die solvothermale Synthese von qualitativ höherwertigen Einkristallen in THF möglich sei. Im Allgemeinen wird dazu die Übersättigung niedrig gehalten, sodass bei einer geringen Bildungsrate nur wenige Keime entstehen, die zu größeren Kristallen wachsen. Um dies zu erreichen, wurden einerseits die Modulatorkonzentration und andererseits der Lösungsmittelanteil erhöht.

Gleichzeitig wurde in dieser Syntheserieihe überprüft, ob der Einsatz eines Modulators bei der Verwendung von THF eine notwendige Bedingung zur Herstellung von SOD-1 ist oder ob das Lösungsmittel den entscheidenden Faktor für die Phasenselektion darstellt. Dazu wurden analoge Solvothermalsynthesen bei 120 °C für 24 h durchgeführt, bei denen das Verhältnis von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim}$  bei 1:6 konstant gehalten, jedoch das Verhältnis von 1-*mim*/THF variiert wurde. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Materialien sind in Abbildung 58 dargestellt und mit dem jeweils bei der Synthese verwendeten Verhältnis von 1-*mim*/THF gekennzeichnet.



**Abbildung 58:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Solvothermalsynthesen mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{THF} = 1:6:x:y$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I (rot). Das bei der Synthese jeweils verwendete Verhältnis von 1-*mim*/THF ( $x:y$ ) ist angegeben. Für eine detailliertere Ansicht sind die Bereiche von 15.5° und 40.0°  $2\theta$  zusätzlich vergrößert abgebildet.

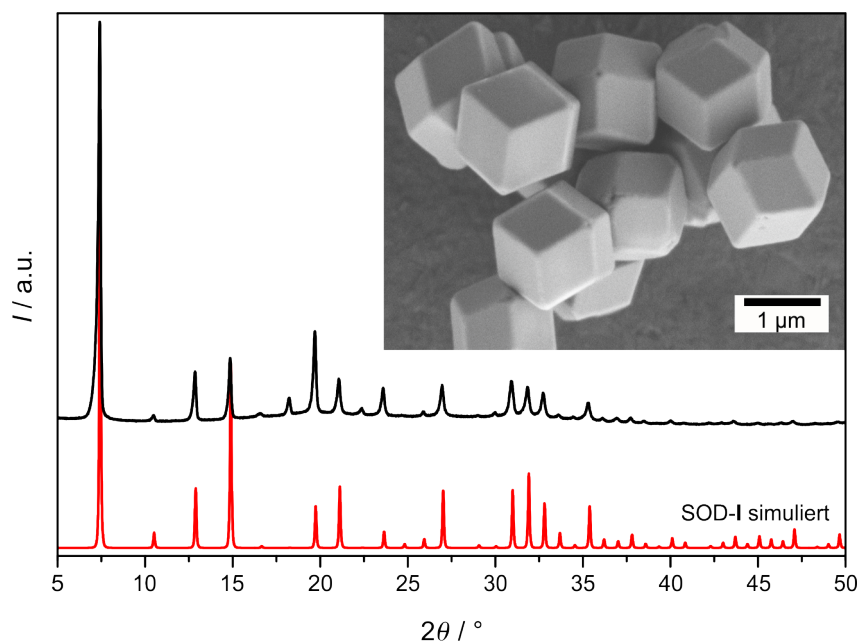
Den röntgenographischen Ergebnissen der nicht-modulierten Synthese (1-*mim*/THF = 0:500) entsprechend erfordert die Bildung von SOD-1 nicht zwangsläufig den Zusatz eines Modulators. Zwar liegen die Reflexe der experimentellen Daten annähernd auf den Positionen des simulierten Diffraktogramms vom kubischen SOD-I, doch sind diese ab 14°  $2\theta$  nahezu alle aufgespalten und weisen damit auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie hin. Eine Indizierung war folglich nicht möglich. Die Reflexaufspaltungen bilden dabei charakteristische Muster und treten in annähernd gleicher Weise in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der meisten in 1-PrOH synthetisierten Produkte auf.<sup>[32,37]</sup> Bereits die Zugabe von 2 eq

1-*mim* (1-*mim*/THF = 2:500) ergab hingegen, entsprechend der oben beschriebenen Synthese mit einem Verhältnis von 1-*mim*/THF = 5:500, ein Material mit einem vollständig kubisch-innenzentriert indizierbaren Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Schlussfolgernd kann dem Lösungsmittel THF unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen eine Selektivität bezüglich SOD-1 zugesprochen werden. Ohne Modulatorzusatz kristallisiert die Gerüststruktur jedoch lediglich in einer niedersymmetrischen, nicht weitergehend identifizierbaren Elementarzelle.

Den Erwartungen entsprechend weisen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme beider Produkte relativ breite Reflexe auf, was auf die Bildung von Nanokristallen hindeutet. Die röntgenographisch mit Hilfe der Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitdurchmesser betragen  $\approx 70$  und  $80$  nm bei den Produkten aus den Synthesen mit einem Verhältnis von 1-*mim*/THF = 0:500 bzw. 2:500. Ungeachtet der Erhöhung der Modulatorkonzentration auf 10 eq (1-*mim*/THF = 10:500) kam es bei der Zusammengabe der Eduktlösungen, wie bei den Experimenten zuvor, zu einer sofortigen Trübung des Reaktionsgemisches. Dementsprechend fällt auch die Reflexbreite vergleichbar zu den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Nanopartikel aus den Synthesen mit den Verhältnissen von 1-*mim*/THF = 0:500 und 2:500 aus. Eine signifikante Reduzierung der Keimbildungsrate konnte erst ab einem Zusatz von 14 eq 1-*mim* (1-*mim*/THF = 14:500) erreicht werden. Innerhalb von 24 h bildeten sich Kristalle mit einem Durchmesser von mehreren  $100 \mu\text{m}$ . Auffällig wird jedoch, dass die Zunahme der Modulatorkonzentration mit einer erneuten Abnahme der Kristallsymmetrie einhergeht. Vergleichbar mit der nicht-modulierten Synthese deutet die Ausbildung von Schultern im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes, hergestellt mit einem Verhältnis von 1-*mim*/THF = 10:500, eine Aufspaltung der Reflexe an, welche insbesondere bei  $19.7^\circ 2\theta$  sowie im Bereich  $30 - 35^\circ 2\theta$  gut zu erkennen ist. Dem Trend folgend, ist im Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Kristalle aus der Synthese mit 1-*mim*/THF = 14:500 bereits beim 110-Reflex bei  $7.4^\circ 2\theta$  eine anfängliche Aufspaltung sichtbar, die zu größeren Beugungswinkeln hin deutlich zunimmt. Bei weitergehender Untersuchung zeigten die Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop, analog zu denjenigen aus 1-propanolischen Synthesen<sup>[32,37]</sup>, Doppelbrechung. Zudem war auf den Beugungsbildern aus den Untersuchungen am Einkristalldiffraktometer zu erkennen, dass viele der Hauptreflexe mit zusätzlichen schwachen Satellitenreflexen auftreten. Demnach ist davon auszugehen, dass es sich bei den Kristallen um nicht-meroeidrische (wahrscheinlich pseudo-meroeidrische) Zwillinge handelt, deren Zwillingsgesetz aufgrund der geringen Streukraft nicht bestimmt werden konnte.

Mit einer Verdünnung der Syntheselösung sowie einer Erhöhung des Modulatoranteils (1-*mim*/THF = 18:1000) konnte bereits nach einer Reaktionszeit von 10 min bei 120 °C eine Trübung des Reaktionsansatzes und innerhalb von 35 min die Bildung von kleinen Kristallen beobachtet werden, welche innerhalb von 24 h kaum an Größe zunahmten. Dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm der gemörserten Kristalle kann zwar entnommen werden, dass die Aufspaltung besonders bei den Reflexen 222 sowie 530 bei 18.3° bzw. 31.0°  $2\theta$  noch immer vorhanden ist, insgesamt jedoch mit der höheren Verdünnung deutlich abgenommen hat.

Auf diesem Wege konnten keine Einkristalle ausreichender Qualität für eine Strukturanalyse erhalten werden. Es gelang jedoch eine optimierte Synthese von Mikrokristallen mit verbesserten Streueigenschaften, indem der zuvor erläuterte Ansatz weiterverfolgt und die Syntheselösung noch stärker verdünnt wurde. Die Präparation erfolgte in analoger Weise durch die solvothermale Behandlung eines Reaktionsgemisches mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-mim}/\text{THF} = 1:6:18:2000$  für 24 h bei 120 °C und ergab eine Ausbeute von 57 %. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm dieses Produktes in Abbildung 59 ist vollständig kubisch-innenzentriert indizierbar und weist selbst bei hohen Beugungswinkeln gut erkennbare Reflexe auf. Der REM-Aufnahme im Abbildungseinsatz kann entnommen werden, dass die Kristalle eine charakteristische rhombendodekaedrische Morphologie und einen mittleren Durchmesser von 1.7  $\mu\text{m}$  aufweisen.

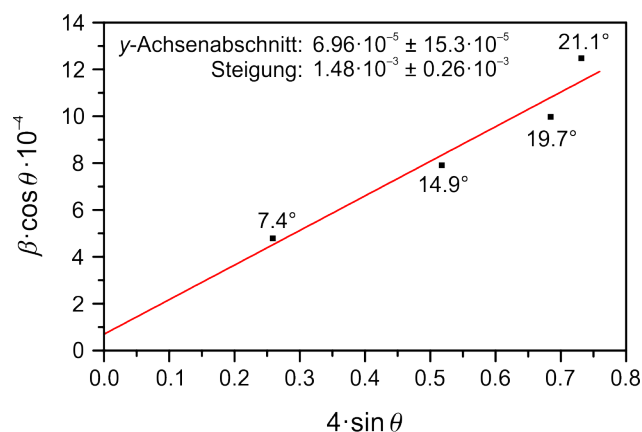


**Abbildung 59:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der optimierten Solvothermalsynthese mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-mim}/\text{THF} = 1:6:18:2000$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I (rot). Der Abbildungseinsatz zeigt eine REM-Aufnahme von Mikrokristallen dieser Probe.

Der aus den REM-Aufnahmen ermittelten, tatsächlichen Kristallgröße entsprechend wären im Röntgen-Pulverdiffraktogramm scharfe Reflexe zu erwarten. Dementgegen deutet die Breite der beobachteten Reflexe auf die Bildung von Nanokristallen mit einer über die Scherrer-Gleichung berechneten, mittleren Kristallitgröße von  $\approx 140$  nm. Die Diskrepanz dieser beiden Werte deutet darauf hin, dass die Reflexverbreiterung weniger auf Größeneffekte, sondern möglicherweise auf Mikrospannungen (Verzerrungen) innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen sind. Deren Einflüsse auf die Reflexverbreiterung zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten vom Beugungswinkel. Die Kristallitgröße ist proportional zu  $1/\cos\theta$  und die Mikrospannung proportional zu  $\tan\theta$ . Folglich lassen sich deren Beiträge separieren und einzeln bewerten (Methode nach WILLIAMSON und HALL; vgl. Kapitel 3.1.1).

Für das mikrokristalline Produkt ist das Williamson-Hall-Diagramm in Abbildung 60 dargestellt. Aus dem  $y$ -Achsenabschnitt kann formal eine mittlere Kristallitgröße von ca. 2  $\mu\text{m}$  berechnet werden. Bei Berücksichtigung der (hohen) Standardabweichung läuft die Gerade jedoch durch den Ursprung, sodass ein Größeneinfluss auf die Reflexverbreiterung ausgeschlossen werden kann. Die relative Mikrospannung ergibt sich direkt aus der Steigung der Regressionsgeraden und beträgt  $1.48 \cdot 10^{-3}$ . Demzufolge wird die Reflexverbreiterung vorwiegend durch Spannungseffekte hervorgerufen. Diese resultieren aus lokalen Strukturverzerrungen infolge von Fehlordnungen (vgl. Strukturbestimmung in Kapitel 4.2.3).

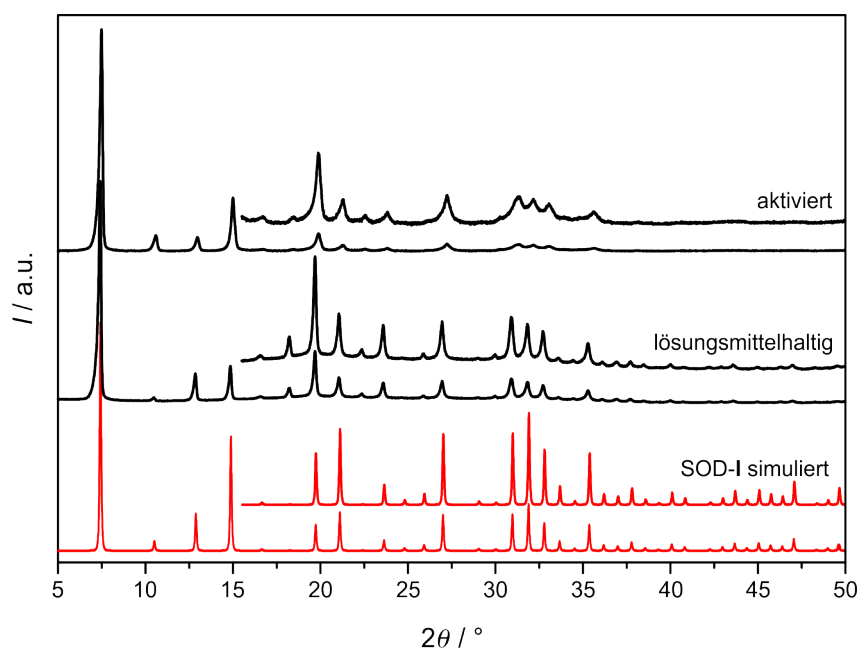
Die thermische Analyse des Produktes, auf die in Abschnitt 4.2.5 im Detail eingegangen wird, bestätigte noch einen nicht unerheblichen Anteil an Restlösungsmittel in der Gerüststruktur. Da während der Synthese und Aufarbeitung lediglich THF als



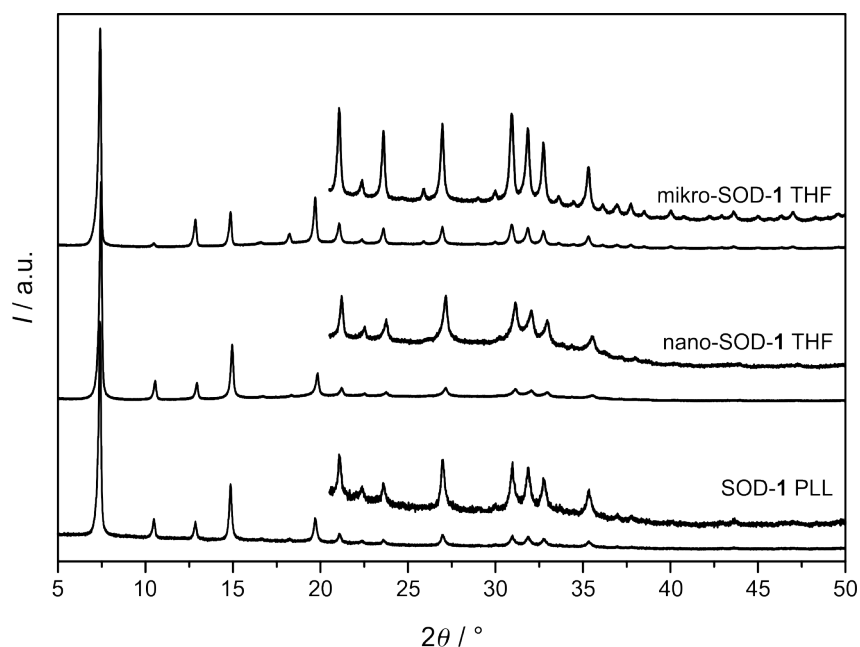
**Abbildung 60:** Williamson-Hall-Diagramm für das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mikrokristalle von SOD-1. Die einzelnen Datenpunkte sind mit den  $2\theta$ -Werten der für die Auswertung hinzugezogenen Reflexe markiert. Details zu dieser Auswertung befinden sich im Anhang unter dem Kapitel 7.3.

Lösungsmittel verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Gästen um THF-Moleküle handelt. Die Aktivierung in Form einer Lösungsmittel-extraktion mit EtOH und anschließender Trocknung lieferte zwar eine annähernd vollständige Entfernung der Gastmoleküle, erfolgte jedoch auf Kosten der Kristallinität. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm der aktivierten Probe (Abbildung 61, obere Kurve) äußert sich dies im Vergleich zu demjenigen der THF-haltigen Probe in der Änderung relativer Intensitäten, was vorwiegend bei den Reflexen 200 und 211 bei  $10.5$  bzw.  $12.9^\circ 2\theta$  auffällt. Insbesondere werden aber die Reflexe zu höheren Beugungswinkeln hin zunehmend schwächer, sodass ab  $\approx 35^\circ 2\theta$  keine Reflexe mehr über dem Untergrund zu erkennen sind.

Für die Kristallstrukturbestimmung von SOD-1 wurden deshalb neben den aktivierten Produkten aus dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch sowie den aus THF gewonnenen Nanokristallen auch die lösungsmittelhaltigen Mikrokristalle hinzugezogen. Deren Röntgen-Pulverdiffraktogramm lieferte das in dieser Arbeit beste Ergebnis hinsichtlich der Symmetrie (keine Aufspaltungen von Reflexen) sowie der Materialkristallinität (gute Streueigenschaften bei hohen Beugungswinkeln). Eine zusammenfassende Darstellung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aufgezählten Produkte ist in Abbildung 62 zu finden.



**Abbildung 61:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus der optimierten Synthese gewonnenen Mikrokristalle von SOD-1 vor (lösungsmittelhaltig) und nach (aktiviert) der Lösungsmittel-extraktion (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I (rot).



**Abbildung 62:** Zusammenfassende Darstellung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus THF gewonnenen lösungsmittelhaltigen Mikrokristalle (mikro-SOD-1 THF) sowie der aus THF gewonnenen aktivierten Nanokristalle (nano-SOD-1 THF) und den aktivierten Nanokristallen aus dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch (SOD-1 PLL).

#### 4.2.2 Synthese einer neuen, theoretisch vorhergesagten Gerüstverbindung (SOD-2)

Das Auftreten eines der drei theoretisch vorhergesagten Konformationspolymorphen wurde erstmals bei der Untersuchung von neuen Strategien zur Herstellung von ZIFs aus ammoniakalischer Lösung beobachtet.<sup>[38]</sup> Die ursprüngliche Synthese geht dabei auf Modifizierungen von Vorschriften von ZHU *et al.*<sup>[112]</sup> zurück und basiert auf einer Solvothermalreaktion von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und *Hdcim* in einem Gemisch aus  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  und DMF bei  $120^\circ\text{C}$  für 24 h (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})/\text{DMF} = 1:6:25:500$ , effektiver  $\text{NH}_3$ -Anteil: 16 eq<sup>i</sup>). Während der Abkühlung des Reaktionsgefäßes im Anschluss an die solvothermale Behandlung löste sich der gebildete Feststoff jedoch annähernd vollständig auf, sodass die Produktbergung nur bei Öffnen des Gefäßes unter noch hohen Temperaturen erfolgen konnte. Als Grund für die Feststoffauflösung wurde die Verwendung von leicht flüchtigem Ammoniak in Betracht gezogen. Dieses geht möglicherweise während des Aufheizens der Reaktionslösung in die Gasphase über und rekomplexiert beim Abkühlen und Wiederauflösen in der Flüssigphase Zn(II)-Kationen aus dem Imidazolat-Gerüst unter Bildung von löslichem  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

<sup>i</sup>Entsprechend einer wässrigen Ammoniaklösung mit 30 Gew%  $\text{NH}_3$ .

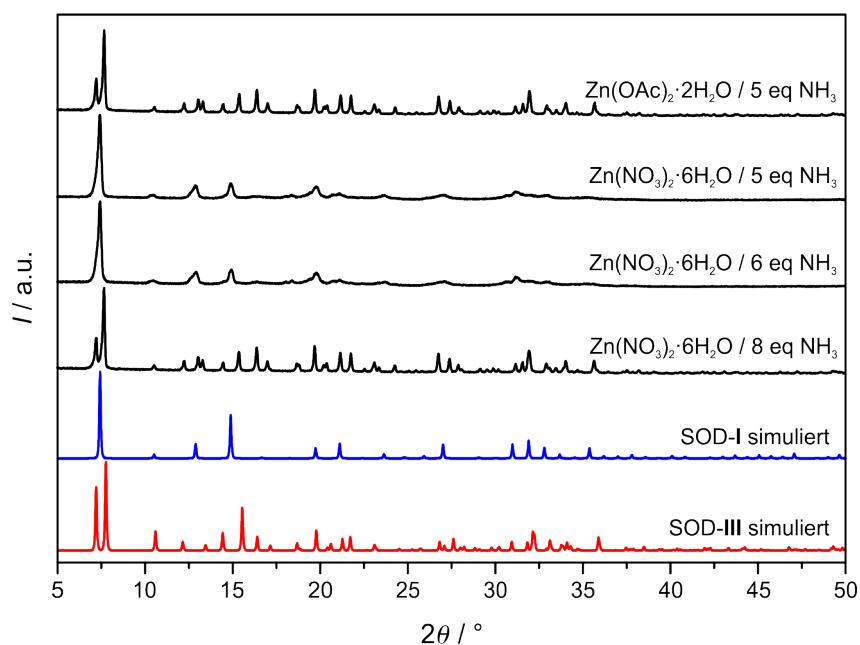
Die Synthese dieser Phase führte sowohl ohne Verwendung der wässrigen Ammoniaklösung als auch bei Zugabe der entsprechenden Menge an Wasser ohne  $\text{NH}_3$  auch nach einer Reaktionszeit von 72 h zu keiner Fällung. Folglich war davon auszugehen, dass die Deprotonierung des Linkers durch eine Base einen notwendigen Reaktionsschritt zur Bildung von SOD-2 darstellt. Aufgrund der Flüchtigkeit des bisher verwendeten Ammoniaks ging jedoch aus den vorhergehenden Untersuchungen nicht hervor, was die minimal benötigte Menge an Modulator für eine erfolgreiche Synthese ist, ohne ein Wiederauflösen des Produktes zu initiieren. Um diese zu ermitteln, erfolgte zunächst eine Syntheseriehe zur Variation der Ammoniakkonzentration unter ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen. Um gleichzeitig eine möglichst hohe Produktausbeute zu erzielen, wurden gemäß Kapitel 4.1 zwei Reaktionen mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Kationenquelle durchgeführt. Eine zusammenfassende Übersicht der durchgeführten Experimente kann Tabelle 13 entnommen werden.

**Tabelle 13:** Übersicht der durchgeführten Experimente zur Ermittlung der minimal notwendigen  $\text{NH}_3$ -Konzentration mit der molaren Eduktzusammensetzung Zinksalz/*Hdcim*/ $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  /DMF = 1:6:*x*:500. Angegeben sind das bei der Synthese verwendete Zinksalz, die molare Konzentration an verwendetem  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  (*x*), die daraus resultierende molare Konzentration  $\text{NH}_3$  sowie die Produktausbeuten bezogen auf  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ .

Zinksalz	<i>x</i>	$\text{NH}_3$	Ausbeute / %
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15.6	10	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.5	8	31
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.4	6	64
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.8	5	72
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.5	8	—
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.8	5	38

Dementsprechend führte die Synthese mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und einem Anteil von 10 eq  $\text{NH}_3$  erneut zur Auflösung des gebildeten Feststoffes beim Abkühlen des Reaktionsgefäßes, sodass kein Produkt erhalten werden konnte. Im Gegensatz dazu resultierte die weitere Reduzierung der Modulatorkonzentration in einer bleibenden Trübung der Reaktionslösungen und in Produktausbeuten von 31, 64 und 72 % bei der Verwendung von 8, 6 bzw. 5 eq  $\text{NH}_3$ . Den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte in Abbildung 63 kann jedoch entnommen werden, dass die Modulation mit 5 bzw. 6 eq  $\text{NH}_3$  zur Ausbildung schlecht streuender und nicht kubischer SOD-1-Verbindungen führte. Das gewünschte SOD-2 konnte lediglich bei der Synthese mit 8 eq  $\text{NH}_3$  und somit mit der niedrigsten Ausbeute erhalten werden. Die





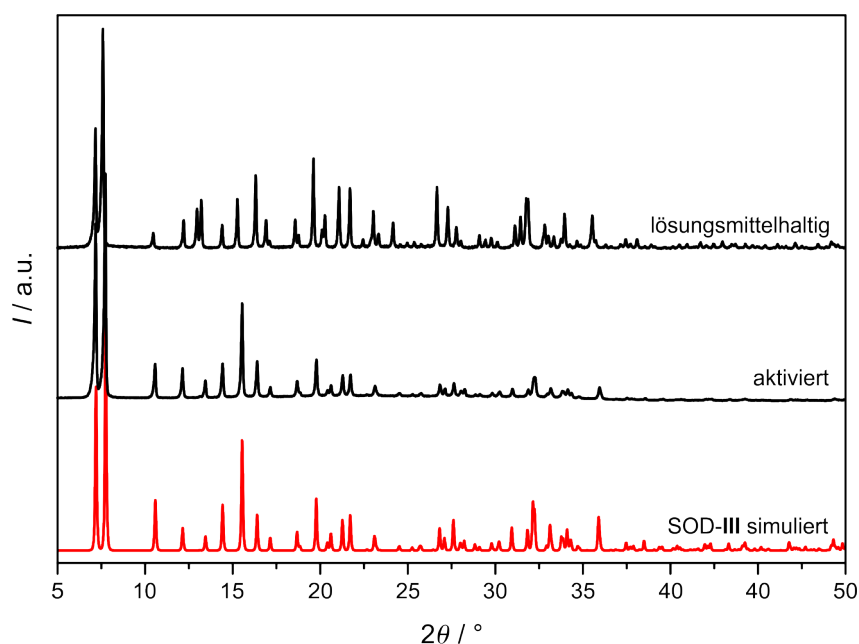
**Abbildung 63:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen zur Variation der Konzentration von  $\text{NH}_3$  mit der molaren Eduktzusammensetzung Zinksalz/*Hdcim*/ $\text{NH}_3$ /DMF = 1:6:*x*:500 (schwarz) im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen der hypothetischen Phasen SOD-III (rot) sowie SOD-I (blau). Das bei der Synthese verwendete Zinksalz sowie die Konzentration an  $\text{NH}_3$  sind jeweils rechts angegeben.

Substitution des Zinksalzes durch  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergab unter gleichbleibender Modulatorkonzentration ein erneutes Auflösen des Feststoffes. Ein annehmbares Ergebnis wurde schließlich mit der Kombination von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 5 eq  $\text{NH}_3$  erzielt, welche in der Herstellung des gewünschten Produktes in hochkristalliner Form und einer geringfügig erhöhten Ausbeute von 38 % resultierte.

Die Verwendung der wässrigen Ammoniaklösung wurde bei dieser Synthese als unvorteilhaft angesehen. Zum einen könnte die Aufskalierung der Reaktionsansätze und somit die Erhöhung des Anteils von Ammoniak im Reaktionsgefäß eine erschwerte Handhabung unter solvothermalen Bedingungen mit sich bringen. Folglich müsste eventuell auf die Verwendung von Borosilicatgläsern verzichtet und die Synthesen stattdessen in Autoklaven durchgeführt werden. Des Weiteren wird eine nicht unerhebliche Menge an Wasser in die Synthese eingetragen, deren Wirkungsweise einen weiteren, wenig kontrollierbaren, Faktor darstellt. Aus diesem Grund wurde auf eine Substitution der wässrigen Ammoniaklösung durch einen anderen Modulator hingearbeitet. Als Alternative bot sich die Verwendung von 1-*mim* an. Zum einen liegt es entsprechend des höheren Siedepunktes von 198 °C bei der hier verwendeten Reaktionstemperatur in Lösung vor und fungiert zum anderen aufgrund von  $\text{p}K_{\text{S}}(1\text{-mim}) = 7.21$  im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System bei entspre-

chenden Konzentrationen als Base, wie es unter anderem in Abschnitt 4.1 belegt wurde. Ferner bestätigten eigene Voruntersuchungen bezüglich der Ausbeute von SOD-2 die konzentrationsabhängige Modulatorwirkung von 1-*mim*. Bis zu einer Konzentration von 5 eq, bezogen auf  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , konnte eine Steigerung der Ausbeute verzeichnet werden, welche anschließend bis zu einer Konzentration von 7 eq wieder abnahm. Bei 8 eq bildete sich schließlich kein Produkt mehr. Diese Ergebnisse demonstrieren erneut, dass 1-*mim* bis zu einer gewissen Konzentration (hier 5 eq) deprotonierungsmodulierend wirkt, bevor es bei höheren Konzentrationen zunehmend als Koordinationsmodulator fungiert und die Produktausbeute herabsetzt.

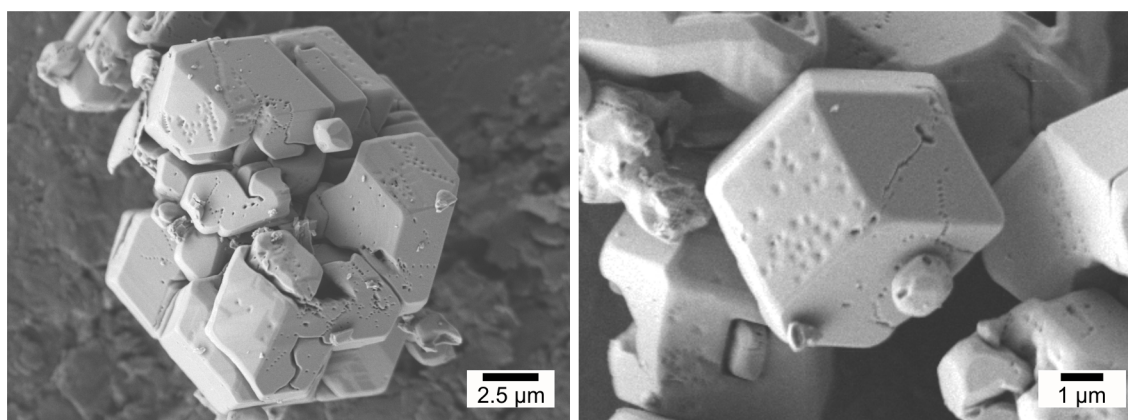
Für die Herstellung von SOD-2 wurde ein optimiertes Protokoll etabliert, in dem  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und *Hdcim* in einer 1-*mim*-modulierten Synthese in DMF bei 120 °C über 24 h umgesetzt werden (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{DMF} = 1:6:5:500$ ). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Rohproduktes (Abbildung 64, obere Kurve) lässt sich einerseits eindeutig in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  indizieren, andererseits zeigt es im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-III signifikante Abweichungen bezüglich der Positionen sowie relativen Intensitäten einiger Reflexe. Anhand einer thermischen Analyse, welche in Abschnitt 4.2.5 diskutiert wird, konnten Restmengen des bei der



**Abbildung 64:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Produktes, hergestellt nach der optimierten Synthesevorschrift mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{DMF} = 1:6:5:500$  vor (lösungsmittelhaltig) und nach (aktiviert) der Lösungsmittlextraktion (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von SOD-III (rot).

Synthese und Aufarbeitung als Lösungsmittel ausschließlich verwendeten DMF in der Gerüststruktur nachgewiesen werden, die als Ursache für die Abweichungen des experimentellen von dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Betracht gezogen wurden. Die nachträgliche Entfernung der Gastmoleküle gelang über eine Lösungsmittlextraktion mit EtOH und anschließender Trocknung des Materials. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der aktivierten Probe (Abbildung 64, mittlere Kurve) liegt in gutem Einklang mit dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm und belegt somit die phasenreine Herstellung von SOD-2.

Die REM-Aufnahmen der Probe in Abbildung 65 zeigen rhombendodekaedrische Mikrokristalle mit einer Größe von 18  $\mu\text{m}$  (links) sowie 7  $\mu\text{m}$  (rechts). Besonders auffällig ist der erstgenannte Rhombendodekaeder, der eine gerichtete Zusammenlagerung einzelner Kristalle mit Zwischenräumen bis 1.5  $\mu\text{m}$  und Vertiefungen oder Löchern mit Durchmessern von  $\approx 100$  nm darstellt. Die einzelnen Kristalle weisen jedoch glatte Flächen und ausgeprägte Kanten auf, was Auflösungserscheinungen als Ursache dieser Morphologie ausschließen lässt.



**Abbildung 65:** REM-Aufnahmen von SOD-2, hergestellt nach der optimierten Synthesevorschrift mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{DMF} = 1:6:5:500$ .

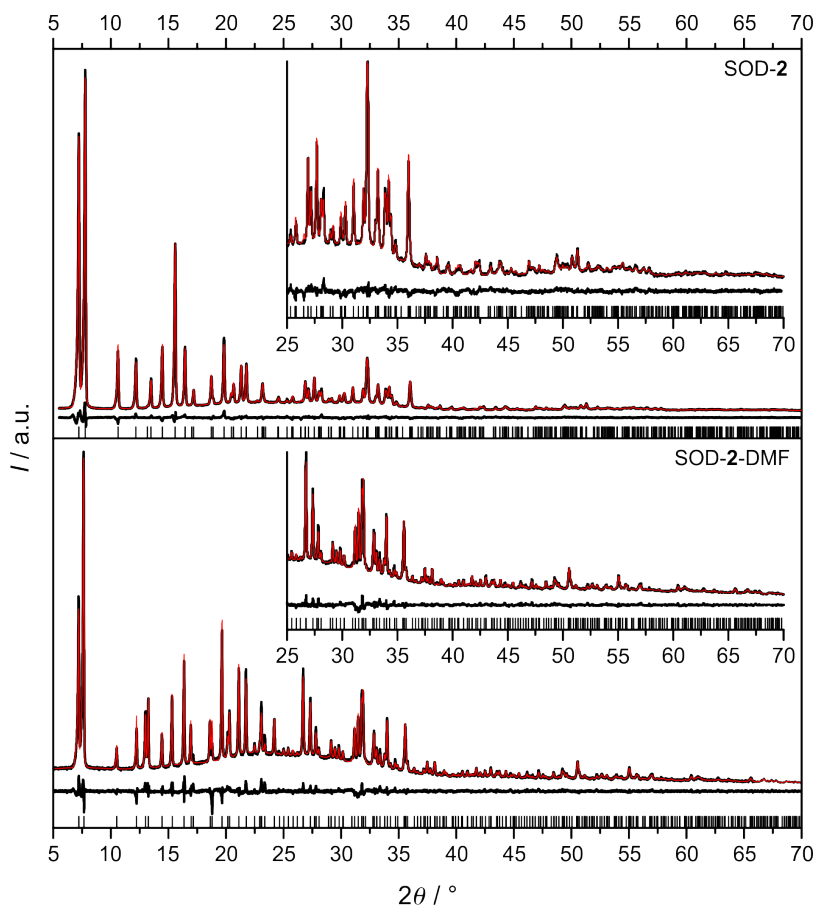
### 4.2.3 Kristallstrukturbestimmung von SOD-1 und SOD-2

Die Bestimmungen der Kristallstrukturen erfolgten durch Modellbetrachtungen und anschließende Verfeinerung mit Hilfe der Rietveld-Methode gegen Röntgen-Pulverdaten (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Strukturlösung von SOD-1 gelang auf Grundlage jener von SOD-2, sodass diese im Folgenden zuerst vorgestellt werden soll. Als Startstrukturen für die lösungsmittelfreien Gerüstverbindungen dienten im Falle von SOD-2 das DFT-optimierte trigonale Konformationspolymorph SOD-III und für SOD-1 unterschiedliche, teilweise DFT-optimierte Gerüstkonformere mit

**SOD-Topologie.** Zur Beschreibung der lösungsmittelhaltigen Strukturen wurden zusätzlich Kraftfeld basierende Molekulardynamik(MD)-Simulationen hinzugezogen, in denen die Lagen der Lösungsmittelmoleküle optimiert und für weiterführende Verfeinerungen der Ausgangsstrukturen verwendet wurden (vgl. Kapitel 3.1.1). Listen der verfeinerten Atomparameter befinden sich im Anhang unter Kapitel 7.5.

### Kristallstrukturbestimmung von SOD-2

Die Darstellungen der experimentellen und berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie Informationen zu den kristallographischen Daten und finalen Rietveld-Verfeinerungen für das DMF-freie und DMF-haltige SOD-2 können der Abbildung 66 bzw. Tabelle 14 entnommen werden. Eine Zusammenfassung wichtiger Strukturdaten im Vergleich zu jenen von SOD-III befindet sich in Tabelle 15.



**Abbildung 66:** Darstellungen der finalen Rietveld-Verfeinerungen der Kristallstrukturen von DMF-freiem (oben) und DMF-haltigem SOD-2 (unten) mit den experimentellen (schwarz) sowie berechneten (rot) Profilen, den resultierenden Differenzkurven und den möglichen Reflexpositionen.

**Tabelle 14:** Informationen über die kristallographischen Daten für das DMF-freie und DMF-haltige SOD-2 im Vergleich zu jenen des hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-III sowie Details zu den finalen Rietveld-Verfeinerungen.

	SOD-2	SOD-2-DMF	SOD-III
<b>Strukturformel</b>	$C_6H_2Cl_4N_4Zn$	$C_{8.7}H_{8.2}O_{0.9}Cl_4N_{4.9}Zn$	$C_6H_2Cl_4N_4Zn$
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	trigonal	trigonal
<b>Raumgruppe</b>	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
<b>Z</b>	18	18	18
<b>a / Å</b>	22.7273(3)	23.0989(4)	22.7695
<b>c / Å</b>	15.6196(3)	15.4848(3)	15.6524
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	6987.1(2)	7155.2(3)	7027.79
<b><math>\rho</math> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1.443	1.680	1.435
<b>R<sub>wp</sub> / %</b>	3.61	4.53	—
<b>R<sub>Bragg</sub> / %</b>	1.70	2.39	—
<b>GoF</b>	2.33	2.17	—

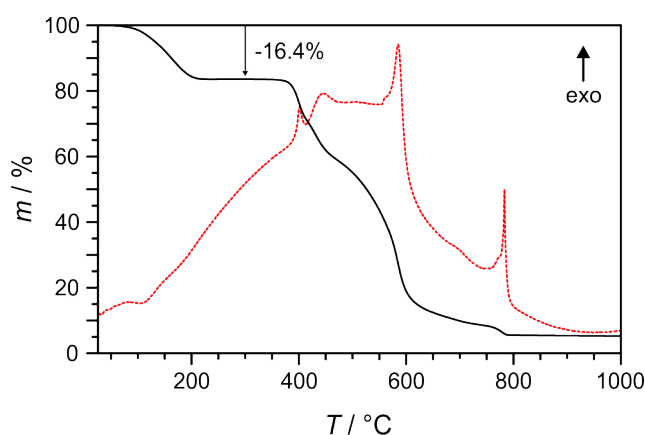
**Tabelle 15:** Ausgewählte strukturelle Daten für das DMF-freie sowie DMF-haltige SOD-2 im Vergleich zu jenen des hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-III.

	SOD-2	SOD-2-DMF	SOD-III
<b>d(Zn–N) / Å</b>	1.96(5) – 2.00(5)	1.90(6) – 2.02(5)	1.996 – 2.013
<b><math>\sphericalangle</math>(N–Zn–N) / °</b>	104(2) – 121(3)	100(2) – 124(2)	102.98 – 119.57
<b><math>\sphericalangle</math>(Zn–<i>dcim</i>–Zn) / °</b>	137.2; 147.2	139.8; 147.8	135.23; 143.78
<b>d(Zn···Zn) / Å</b>	5.852; 6.048	5.908; 6.057	5.865; 6.082
<b>d([4<sup>6</sup>.6<sup>8</sup>]-Käfig)<sup>d</sup> / Å</b>	6.78	7.28 <sup>a</sup>	6.65
<b>d([4<sup>6</sup>.6<sup>2</sup>]-Käfig-A)<sup>d</sup> / Å</b>	4.88	5.61 <sup>a</sup>	5.33
<b>d([4<sup>6</sup>.6<sup>2</sup>]-Käfig-B)<sup>d</sup> / Å</b>	3.95	4.47 <sup>a</sup>	4.22
<b>d(Porenfenster-A) / Å</b>	3.73	3.92 <sup>a</sup>	3.82
<b>d(Porenfenster-B) / Å</b>	2.77	3.18 <sup>a</sup>	2.89
<b><math>\chi</math>(Viererring) / °</b>	7.5; 109.2	5.5; 110.0	4.9; 112.2
<b><math>\chi</math>(Sechsering-A) / °</b>	133.4	130.7	130.6
<b><math>\chi</math>(Sechsering-B) / °</b>	29.3; 113.4; 132.3	25.3; 114.5; 132.4	26.4; 114.9; 131.0

<sup>a</sup>Unter Vernachlässigung der DMF-Moleküle.

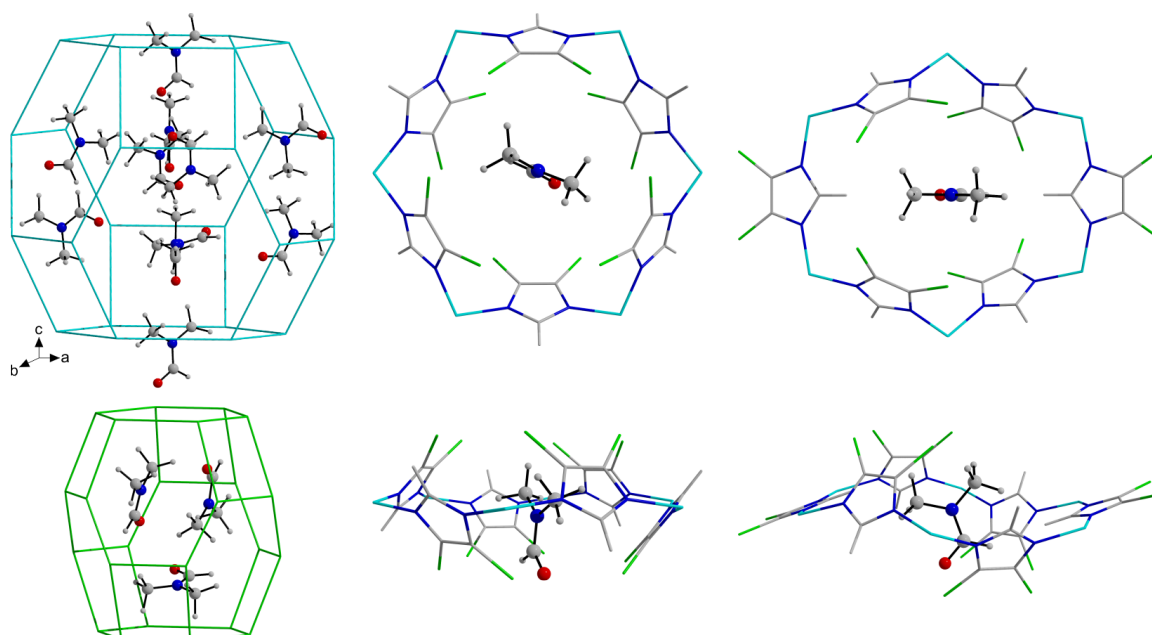
Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen bestätigt die phasenreine Synthese des theoretisch vorhergesagten trigonalen Konformationspolymorphen SOD-III. Die Präzision der Strukturvorhersage äußert sich in den experimentell erhaltenen kristallographischen und strukturellen Daten, die sowohl für die gastfreie als auch gasthaltige

Gerüststruktur lediglich kleine Abweichungen von jenen der DFT-optimierten Ausgangsstruktur aufweisen. Somit entsprechen die experimentell bestimmte Geometrie der  $\text{ZnN}_4$ -Tetraeder sowie die  $\text{Zn-dcim-Zn}$ -Brückenwinkel und Orientierungen der Linker bezüglich der Vierer- und Sechseringebenen weitestgehend den DFT-Rechnungen. Die experimentelle gastfreie Struktur hat gegenüber der berechneten ein um 0.58 % verringertes Elementarzellvolumen. Die unvollständige Entfernung des bei der Synthese als Lösungsmittel verwendeten DMF resultiert hingegen in einer um 2.4 % gegenüber der experimentellen gastfreien Struktur vergrößerten Elementarzelle. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm äußert sich die Einlagerung von DMF durch signifikante Abweichungen in den relativen Reflexintensitäten von jenem der gastfreien Struktur bzw. des simulierten Diffraktogramms von SOD-III (vgl. Kapitel 4.2.2). Entsprechend einer simultanen Thermoanalyse (Abbildung 67) beläuft sich der Lösungsmittelanteil in diesem Fall auf 16.4 Gew%, was einer Zusammensetzung von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2] \cdot 0.91\text{DMF}$  entspricht.

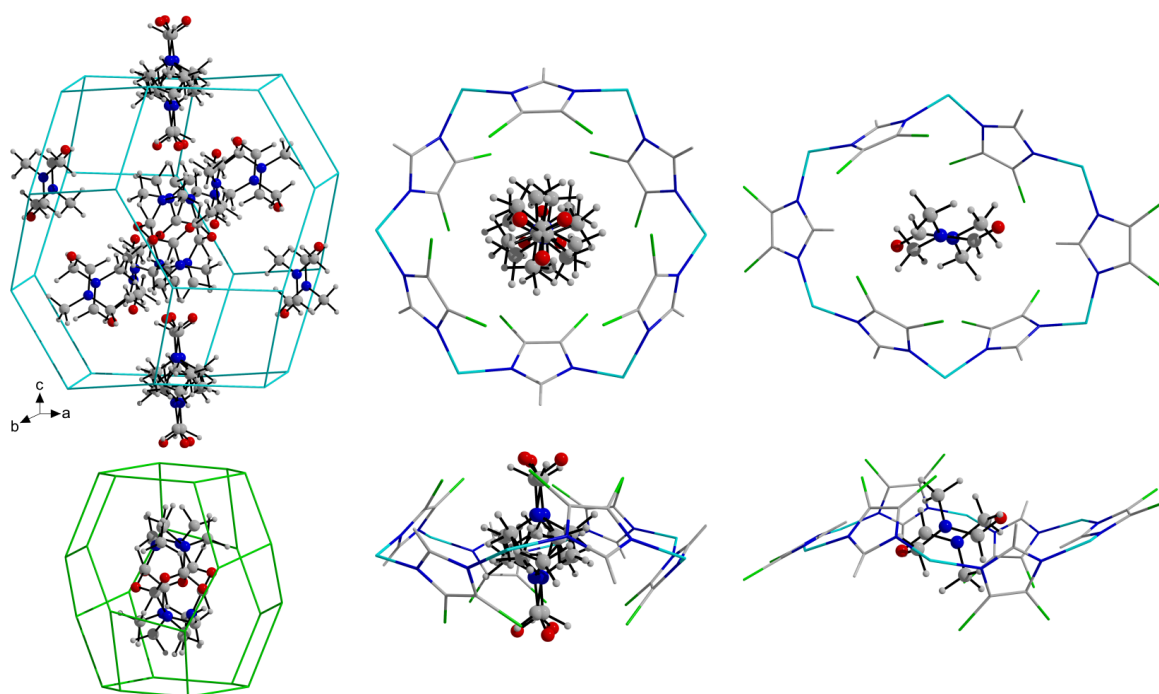


**Abbildung 67:** Messkurven der simultanen Differenz-Thermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) vom DMF-haltigen SOD-2, aufgenommen unter einer dynamischen Luftatmosphäre.

Mit Hilfe von MD-Simulationen unter Verwendung des UFF-Kraftfeldes in der Raumgruppe  $P1$  konnten mögliche Lagen der DMF-Moleküle bestimmt werden. Dabei besetzt jeweils ein Solvenzmolekül jeden Sechsering (A und B), drei weitere Solvenzmoleküle befinden sich im  $[4^6.6^8]$ -Käfig (Abbildung 68). Mit diesen Moleküllagen wurde ein Modell für die fehlgeordnete Solvenzstruktur in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  konstruiert und anschließend die Besetzungsfaktoren und Koordinaten der DMF-Moleküle mit Hilfe der Rietveld-Methode alternierend verfeinert. In der resultierenden Kristallstruktur (Abbildung 69) befinden sich entsprechend den so verfeinerten statistischen Besetzungsfaktoren in jedem Sechsering-A 0.72 DMF mit einer sechsfachen Orientierungsfehlordnung annähernd senkrecht zur 3-zähligen Drehinversionsachse. Der Molekülschwerpunkt ist dabei leicht aus der Ringebene



**Abbildung 68:** Ausschnitte der Kristallstruktur von SOD-2 mit den aus den MD-Simulationen erhaltenen Lagen der DMF-Moleküle. Links:  $[4^6.6^8]$ -Käfige aus Zn(II)-Kationen (oben) und Chloratomen (unten). Mitte: Senkrecht zur  $c_h$ -Achse liegender Sechsering-A. Rechts: Einer der leicht verkippt entlang der  $c_h$ -Achse liegenden Sechseringe-B (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).



**Abbildung 69:** Ausschnitte aus der durch die finale Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  erhaltenen Kristallstruktur vom DMF-haltigen SOD-2. Links:  $[4^6.6^8]$ -Käfige aus Zn(II)-Kationen (oben) und Chloratomen (unten). Mitte: Senkrecht zur  $c_h$ -Achse liegender Sechsering-A. Rechts: Leicht verkippt entlang der  $c_h$ -Achse liegender Sechsering-B (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

verschoben, sodass sich die Methylgruppen im Ringzentrum befinden und die Sauerstoffatome ins Innere des [4<sup>6</sup>.6<sup>8</sup>]-Käfigs gerichtet sind. In den Sechseringen-B liegt ein zweifach orientierungsfehlgeordnetes Molekül zentral, jedoch leicht geneigt in der Ringebene, wodurch das DMF den frei zu Verfügung stehenden Hohlraum annähernd vollständig einnehmen kann. Mit einem Besetzungsfaktor von 1.00 DMF pro Ring sind dies die wesentlichen Positionen der Lösungsmittelmoleküle. Daraus könnte sich möglicherweise schließen lassen, dass die Ausbildung der Konformation von SOD-III durch den strukturdirigierenden Effekt des DMF für diese Ringart resultiert. Im Käfigzentrum befinden sich 1.59 Moleküle mit hoher Lagenfehlordnung. Insgesamt wird eine Zusammensetzung von [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]·0.89DMF erhalten, die mit dem aus der thermischen Analyse ermittelten Gastgehalt sehr gut übereinstimmt.

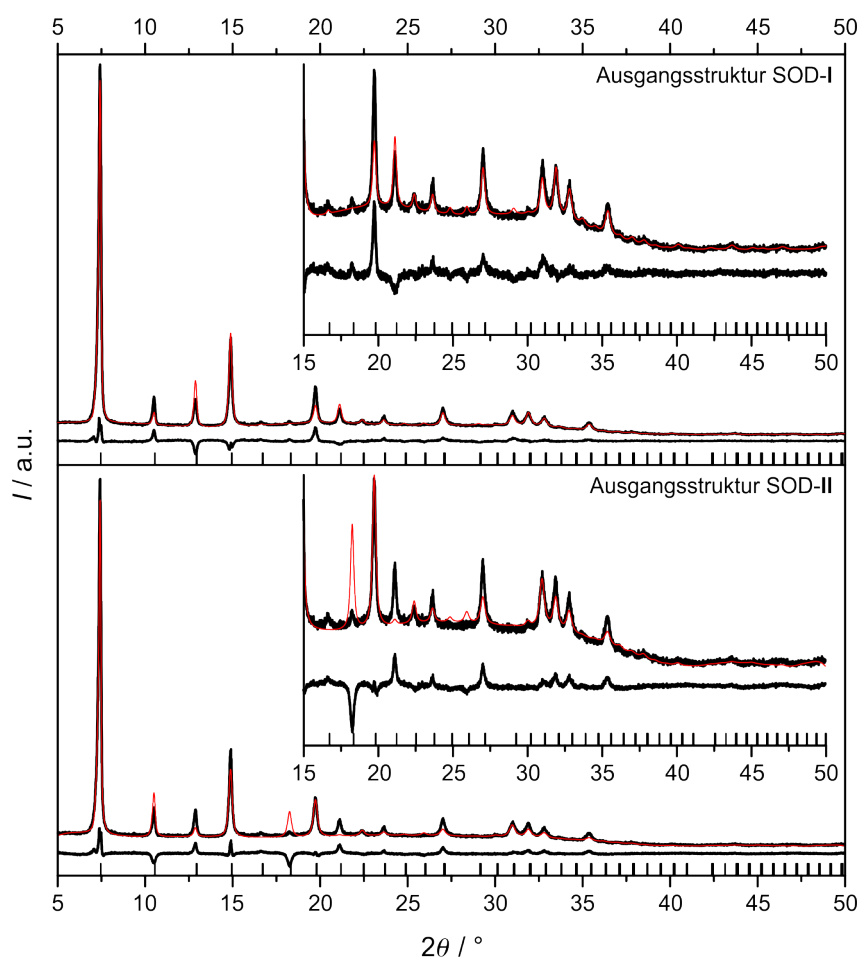
Aus den Strukturanalysen geht hervor, dass das Gerüst von SOD-2 eine gewisse Flexibilität bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Gästen mit der Möglichkeit zur Expansion bzw. Komprimierung der Elementarzelle aufweist. Anders als beim isostrukturellen ZIF-7, bei dem die Entfernung der DMF-Gastmoleküle mit einer (reversiblen) displaziven Phasenumwandlung und einer Symmetrierniedrigung von  $R\bar{3}$  nach  $P\bar{1}$  einhergeht,<sup>[83]</sup> kann SOD-2, möglicherweise aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen, unter Retention der Raumgruppe  $R\bar{3}$ , im gastfreien Zustand erhalten werden.

### Kristallstrukturbestimmung von SOD-1

Zur Lösung der Kristallstruktur von SOD-1 diene zunächst das aktivierte, aus dem postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausch gewonnene Material, dessen vollständig indizierbares Röntgen-Pulverdiffraktogramm auf eine kubisch-innenzentrierte Struktur hinwies. Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit den beiden kubischen hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-I und SOD-II als Startmodelle durchgeführt und lieferten die in Abbildung 70 gezeigten Röntgen-Pulverdiffraktogramme. In Tabelle 16 sind die kristallographischen Daten und Informationen zu den Verfeinerungen zusammengefasst.

Wie aus dem Vergleich der experimentellen mit den simulierten Profilen hervorgeht, zeigen die Verfeinerungen ein deutlich besseres Ergebnis für das energetisch ungünstigere Gerüstkonformer SOD-I. Sowohl die Zn–N-Bindungslängen ( $d = 1.941 \text{ \AA}$ ) als auch N–Zn–N-Bindungswinkel ( $\varphi = 104.8 - 119.4^\circ$ ) und der Zn–*dcim*–Zn-Brückenwinkel ( $\varphi = 146.68^\circ$ ) befinden sich jeweils in einem sinnvollen Bereich. Signifikante Differenzen zwischen dem experimentellen und berechneten Profil deuten jedoch darauf hin, dass nicht alle Aspekte der realen Kristallstruktur





**Abbildung 70:** Darstellungen zu den finalen Rietveld-Verfeinerungen der Kristallstruktur von SOD-1 mit den hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-I (oben) und SOD-II (unten) als Ausgangsstrukturen. Gezeigt sind jeweils das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit dem simulierten Profil (rot) sowie der Differenzkurve und den möglichen Reflexpositionen.

**Tabelle 16:** Informationen über die kristallographischen Daten und zu den Rietveld-Verfeinerungen für SOD-1 ausgehend von den Konformationspolymorphen SOD-I und SOD-II als Startstrukturen.

	SOD-I	SOD-II
<b>Strukturformel</b>	$C_6H_2Cl_4N_4Zn$	$C_6H_2Cl_4N_4Zn$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$Im\bar{3}m$	$I\bar{4}3m$
<b>Z</b>	12	12
<b><math>a / \text{Å}</math></b>	16.750(2)	16.750(3)
<b><math>V / \text{Å}^3</math></b>	4699(1)	4699(2)
<b><math>\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	1.430	1.430
<b><math>R_{\text{wp}} / \%</math></b>	7.98	11.34
<b><math>R_{\text{Bragg}} / \%</math></b>	7.58	9.05
<b>GoF</b>	2.99	4.25

korrekt wiedergegeben werden. Ferner erscheinen die Verfeinerungen aufgrund der hohen  $R$ -Werte nicht vollständig befriedigend. Trotz des eindeutig kubisch indizierbaren Röntgen-Pulverdiffraktogramms können geringfügige, mit der verwendeten Röntgenmethode nicht aufzulösende, Abweichungen von der kubischen Metrik (und damit auch Symmetrie) als mögliche Ursache in Betracht gezogen werden. Des Weiteren deuten bei diesem Material die schlechten Streueigenschaften bei hohen Beugungswinkeln sowie die aus den Verfeinerungen erhaltenen großen Verschiebungparameter für die Zink- und Linkeratome ( $U_{\text{iso}} = 0.129(9)$  bzw.  $0.128(7) \text{ \AA}^2$ ) auf lokale, statistische Abweichungen von der kubischen Struktur und mögliche Fehlrdnungen hin.

Gegen beide kubischen Strukturmodelle spricht das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der aus THF gewonnenen Nanokristalle von SOD-1 (Abbildung 71), welches zwei Signale bei  $\delta$  6.55 und 7.60 mit einem Integralverhältnis von  $\approx 1:1$  zeigt. Bei Vorliegen eines einzelnen symmetrieäquivalenten Linkers in der asymmetrischen Einheit, wie in den Konformationspolymorphen SOD-I und -II, wäre lediglich ein Signal für den C2-H-Kern zu erwarten. Das Spektrum ähnelt aber dem  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von SOD-2 sehr stark. Naheliegend ist somit, dass die reale Struktur von SOD-1, wie auch die von SOD-2, zwei nicht-symmetrieäquivalente Linker in der asymmetrischen Einheit enthält.

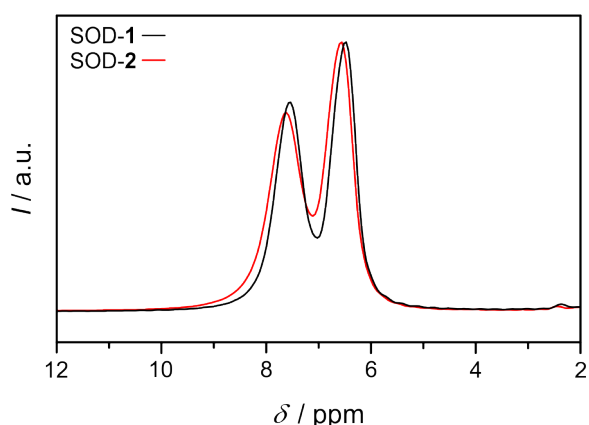
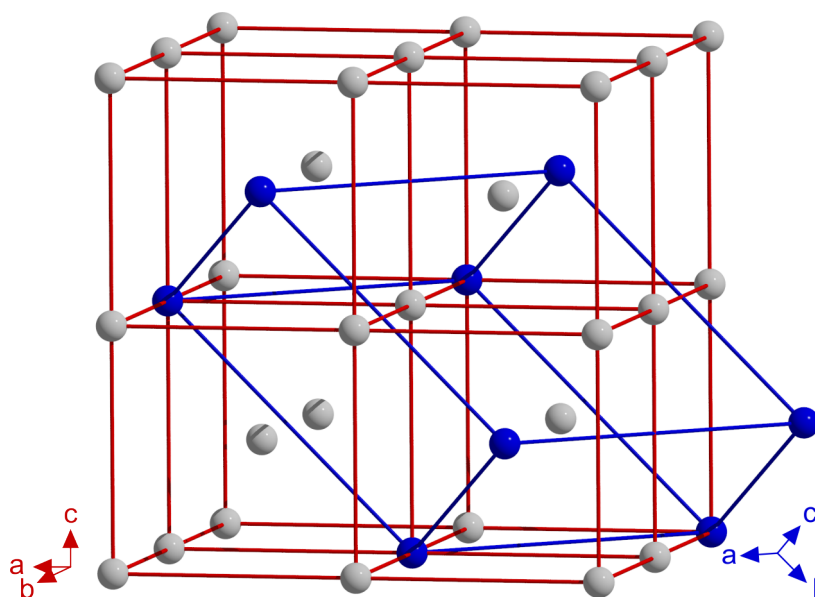


Abbildung 71:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von SOD-1 (schwarz) und SOD-2 (rot).

Bei Betrachtung der rhomboedrischen (reduzierten) Elementarzellen der drei hypothetischen Strukturmodelle (vgl. Kapitel 2.3.2) wird deutlich, dass der Rhomboederwinkel im trigonalen Gerüstkonformer SOD-III mit  $\alpha_{\text{rhom}} = 107.2^\circ$  nahe am Rhomboederwinkel einer kubisch-innenzentrierten Struktur ( $\alpha_{\text{rhom}} = 109.47^\circ$ )<sup>[139]</sup>, also denjenigen von SOD-I und SOD-II, liegt. Die trigonale Struktur von SOD-III ist folglich pseudo-kubisch-innenzentriert.

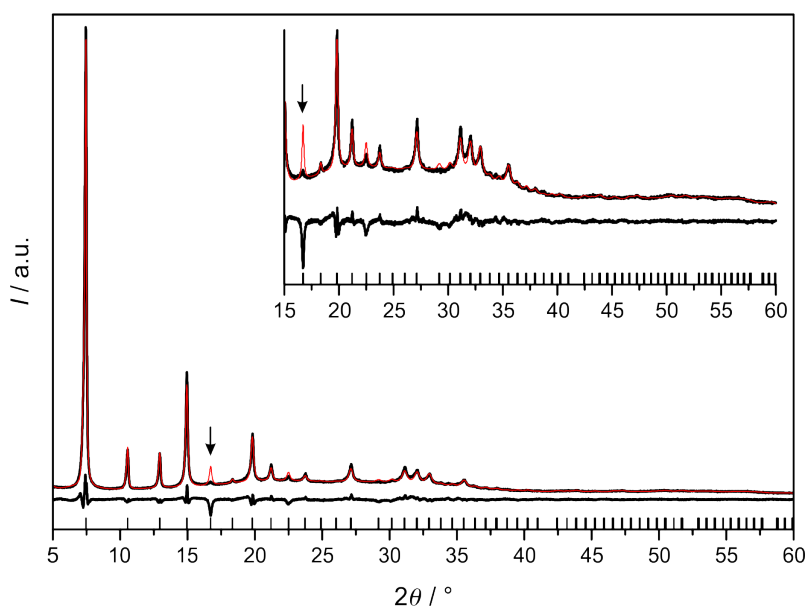
Eine hexagonale Elementarzelle kann gemäß einer Transformation mit der Matrix  $a_k, b_k, c_k = (-2a_h - b_h + 2c_h)/3, (a_h - b_h + 2c_h)/3, (a_h + 2b_h + 2c_h)/3$  in eine kubisch-innenzentrierte Elementarzelle überführt werden, wenn sie ein Achsenverhältnis von  $a_h/c_h = 1.633$  aufweist (Abbildung 72). In der hexagonalen Elementarzelle von SOD-III kommt das Achsenverhältnis mit  $a_h/c_h = 1.455$  jenem Wert sehr nahe. Aufgrund dieser metrischen Beziehung und dem  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von SOD-1, das demjenigen von SOD-2 sehr stark ähnelt, wurde das trigonale Strukturmodell von SOD-III in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  zu einer kubischen Metrik (leicht) verzerrt und als Startmodell für eine Rietveld-Verfeinerung gegen die Röntgen-Pulverdaten der aus THF gewonnenen und aktivierten Nanokristalle von SOD-1 verwendet. Entsprechend Abbildung 72 wurde dazu die hexagonale Gitterkonstante  $c_h$  als halbe Raumdiagonale der kubisch-innenzentrierten Elementarzelle mit  $= 14.594 \text{ \AA}$  definiert,  $a_h$  ergab sich folglich zu  $23.832 \text{ \AA}$ .

Das Ergebnis der Verfeinerungen mit kubischer Metrik in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  ist in Abbildung 73 dargestellt und zeigt jetzt eine deutlich verbesserte Übereinstimmung des simulierten Profils mit dem experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramm, was zunächst ein überraschendes Resultat ist. Die Richtigkeit dieses Strukturmodells setzt nämlich voraus, dass die lösungsmittelfreie Struktur in der Lage ist, mit geringfügig unterschiedlicher hexagonaler und kubischer Metrik zu kristallisieren. Dass dies, wie erwartet, nicht der Fall sein kann, wird zum einen durch

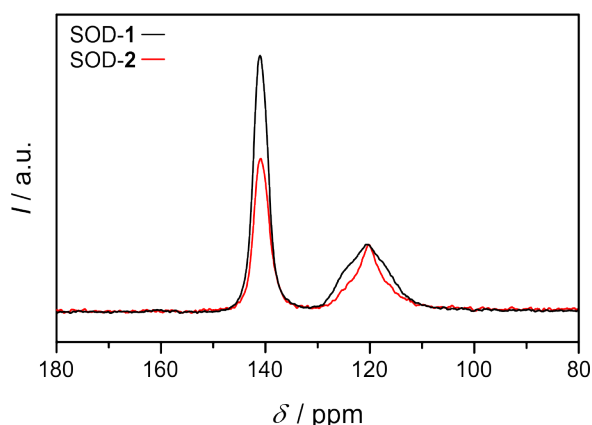


**Abbildung 72:** Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der hexagonalen (blau) und kubisch-innenzentrierten Elementarzelle (rot) mit der Transformationsmatrix  $a_k, b_k, c_k = (-2a_h - b_h + 2c_h)/3, (a_h - b_h + 2c_h)/3, (a_h + 2b_h + 2c_h)/3$ . Die Indices k bzw. h beziehen sich auf das kubische bzw. hexagonale Kristallsystem.

den sehr schwachen 310-Reflex bei  $\approx 16.7^\circ 2\theta$  angezeigt, der nur schlecht modelliert werden konnte. Zum anderen wurde ein weiterer Hinweis durch die Aufnahme von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von SOD-1 und SOD-2 (Abbildung 74) erhalten, welche bei  $\delta \approx 141$  jeweils das Signal des protonengebundenen und bei  $\delta \approx 120$  jeweils das Signal der äquivalenten chlorebenen Kohlenstoffatome zeigen. Zwar konnten in den Spektren die Signale von zwei symmetrieunabhängigen Linkern in der asymmetrischen Einheit nicht aufgelöst werden, doch zeigt das



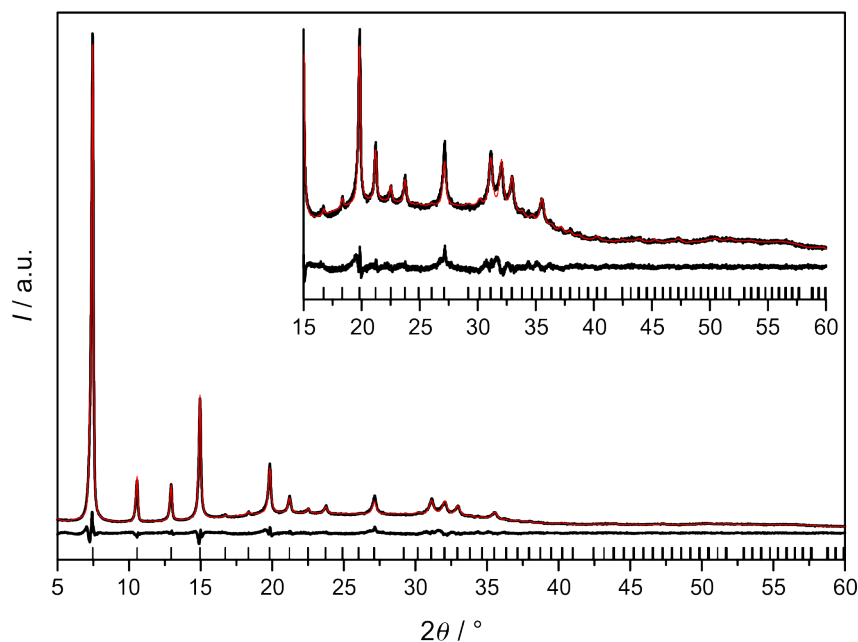
**Abbildung 73:** Darstellung der finalen Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von SOD-1 mit der zur kubischen Metrik hin verzerrten Struktur von SOD-III als Ausgangsmodell. Gezeigt ist das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit dem simulierten Profil (rot) sowie der Differenzkurve und den möglichen Reflexpositionen. Der Pfeil deutet auf den unvollständig modellierten 310-Reflex bei  $\approx 16.7^\circ 2\theta$ .



**Abbildung 74:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von SOD-1 (schwarz) und SOD-2 (rot), normiert auf das Signal bei  $\delta \approx 120$ .

Signal bei  $\delta \approx 120$  für SOD-1 eine deutliche Verbreiterung gegenüber dem Signal für SOD-2 und deutet somit ebenfalls auf strukturelle Unterschiede zwischen beiden Gerüststrukturen hin.

Über weiterführende Modellbetrachtungen wurde schließlich eine vollständig befriedigende Verfeinerung für SOD-1 mit einer kubisch-innenzentrierten Struktur in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  erhalten, in der zwei nicht symmetrieäquivalente Linker in der asymmetrischen Einheit vorliegen (Abbildung 75). Diese haben mit 0.453 bzw. 0.532 annähernd gleiche statistische Besetzungsfaktoren (sBf), sodass insgesamt ein Verhältnis von  $Zn/dcim = 1.97$  vorliegt. Dies entspricht dem erwarteten Verhältnis eines ZIF-Gerüsts und ist in guter Übereinstimmung mit den zwei intensitätsgleichen Signalen im  $^1H$ -MAS-NMR-Spektrum. Die kristallographischen Daten und Informationen zu der finalen Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  sind in Tabelle 17 zu finden. In dieser Struktur haben die  $ZnN_4$ -Tetraeder Zn–N-Bindungslängen von 1.930(1) bis 1.944 Å und N–Zn–N-Bindungswinkel von 95.4(9) bis 125.9(9)°. Die zwei unabhängigen Zn–*dcim*–Zn-Brückenwinkel ergeben sich zu 144.2 und 144.9°.



**Abbildung 75:** Darstellung der finalen Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von SOD-1 in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ . Gezeigt ist das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit dem simulierten Profil (rot) sowie der Differenzkurve und den möglichen Reflexpositionen.

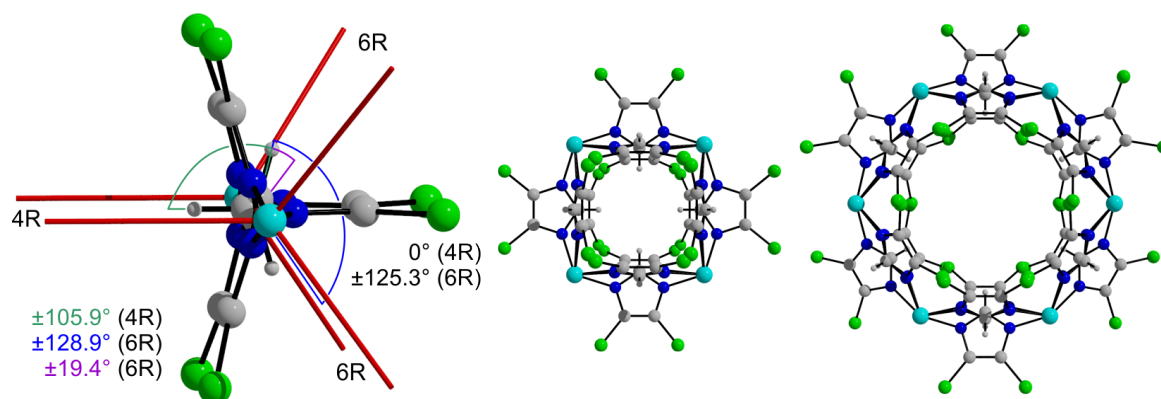
Wie in Abbildung 76 gezeigt, sind die Linker bezüglich der einen symmetrie-unabhängigen  $Zn \cdots Zn$ -Kante über drei mögliche Orientierungen fehlgeordnet. Innerhalb der Viererringe liegen diese entweder mit  $\chi = 0^\circ$  vollständig in der

**Tabelle 17:** Kristallographische Daten und Informationen zu der finalen Rietveld-Verfeinerung für SOD-1 in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ .

SOD-I	
<b>Strukturformel</b>	$C_{5,9}H_2Cl_{3,9}N_{3,9}Zn$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$Im\bar{3}m$
<b>Z</b>	12
<b><math>a / \text{\AA}</math></b>	16.7441(7)
<b><math>V / \text{\AA}^3</math></b>	4694.4(6)
<b><math>\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	1.415
<b><math>R_{wp} / \%</math></b>	4.39
<b><math>R_{Bragg} / \%</math></b>	1.97
<b>GoF</b>	2.22

Ringebene (sBf = 0.453) oder sind mit  $\chi = \pm 105.9^\circ$  nach oben bzw. unten aus ihr heraus geneigt (sBf = 0.266). Innerhalb der Sechseringe sind die Linker mit  $\chi = \pm 19.4^\circ$  (sBf = 0.266) leicht nach oben bzw. unten oder mit  $\chi = \pm 125.3^\circ$  (sBf = 0.435) und  $\pm 128.9^\circ$  (sBf = 0.266) stark nach oben bzw. unten aus der Ringebene geneigt.

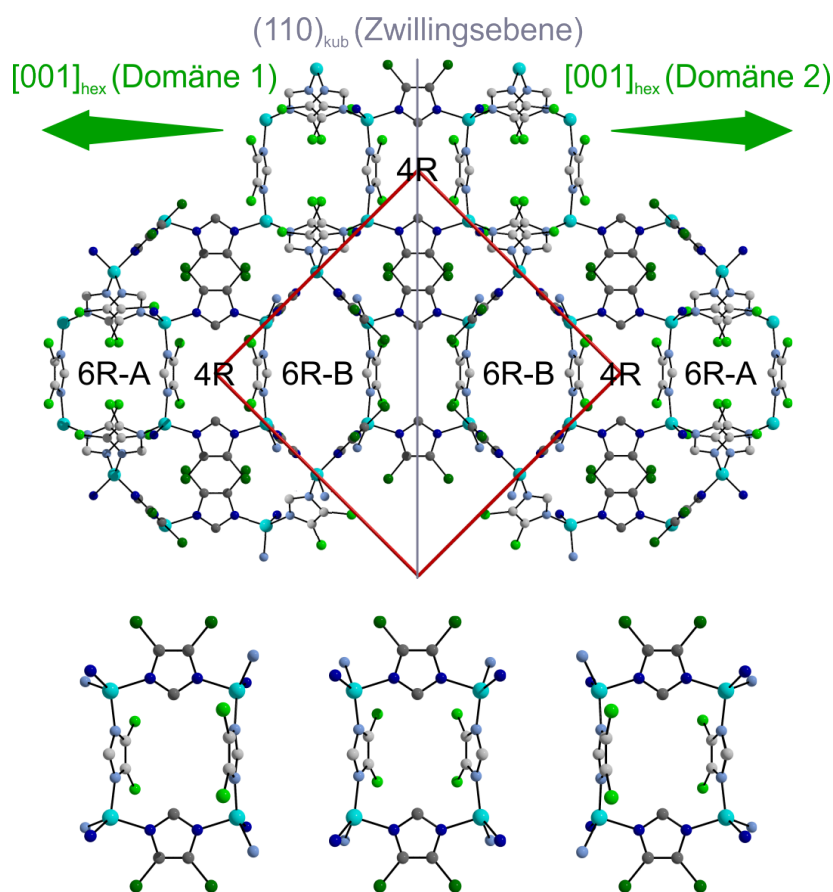
Der Einfluss der Fehlordnung zeigt sich im Wesentlichen nur am 310-Reflex bei  $16.7^\circ 2\theta$ , der im Vergleich zu dem idealen (kubischen) SOD-III-Strukturmodell durch das berechnete Röntgen-Profil sehr gut wiedergegeben wird. Die Tatsache, dass sich die Fehlordnung im Röntgen-Pulverdiffraktogramm derart äußert, lässt darauf schließen, dass diese auf einer sehr kleinen Längenskala erfolgt. Dies kann einerseits in Kristalliten realisiert werden, die statistische Fehlordnungen über die drei möglichen Orientierungen für die Linker ohne weitreichende Ordnung aufweisen.



**Abbildung 76:** Darstellungen zur statistischen Fehlordnung der zwei nicht-symmetrieäquivalenten *dcm*-Linker über die drei möglichen Orientierungen entlang der unabhängigen Zn...Zn-Kante mit Angaben zu den Neigungswinkeln  $\chi$  bezüglich der Vierer- bzw. Sechserringebenen (links) und den daraus resultierenden Vierer- und Sechserringen (rechts). Die roten Linien symbolisieren die Zn...Zn-Kanten im Vierer- bzw. Sechserring (türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

Da jedoch die Orientierungen aus sterischen Gründen lokal nicht beliebig eingenommen werden können, ist das Vorliegen von Domänen- bzw. Viellingskristallen mit Individuen im unteren Nanometerbereich wahrscheinlicher. Während die Beträge der Neigungswinkel der Linker in der fehlgeordneten Struktur mit den Konformationen aller drei hypothetischen Polymorphen, SOD-I, -II und -III, im Einklang stehen, lässt sich die Orientierungsstatistik lediglich mit einem auf SOD-III (oder SOD-2) basierenden Strukturmodell annähernd realisieren, in dem innerhalb der Viererringe zwei Linker flach und zwei Linker nach oben bzw. unten aus der Ringebene orientiert sind. Wegen der oben aufgezeigten, pseudo-kubischen Metrik von SOD-III, könnte ein Viellingskristall somit aus kleinsten SOD-III-Domänen bestehen, die  $R\bar{3}$ -Symmetrie aufweisen und zur kubischen Metrik hin verzerrt sind. Deren  $\bar{3}$ -Achsen könnten entlang der kubischen Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  orientiert sein, sodass insgesamt acht mögliche Domänenorientierungen mit potenziellen Grenzflächen parallel zu den kubischen (110) Netzebenen auftreten. Zusätzliche DFT-Rechnungen zeigten, dass der energetische Aufwand für die Verzerrung der hexagonalen zur kubischen Metrik in diesem Fall lediglich  $E_{\text{kub}} - E_{\text{hex}} = 2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt und somit nur sehr klein ist. Eine teilweise Kompensation der dafür aufzuwendenden freien Enthalpie könnte sich durch den Entropiegewinn aufgrund von Fehlordnungen in den Domänengrenzen ergeben.

Abbildung 77 zeigt eine mögliche ideale Domänengrenze mit einer Zwillingsebene parallel zur kubischen (110) Netzebene. Innerhalb der Domänen entsprechen die Konformationen der Viererringe jenen des Gerüstkonformers SOD-III. Entlang der Domänengrenze liegen in den Viererringen entsprechend der Spiegelebene zwei gegenüberliegende Linker flach in der Ebene, während die zwei weiteren entweder beide nach oben oder nach unten aus ihr herausgeneigt sind. In der realen Struktur von SOD-1 sind die Domänengrenzen entgegen dieser Beschreibung sehr wahrscheinlich weitaus weniger ideal. Hinweise auf weitreichende Realstruktureffekte ergaben sich unter anderem aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mikrokristalle von SOD-1 und der Auswertung des Williamson-Hall-Diagramms. Demnach könnte die daraus ermittelte Mikrospannung auf die Verzerrung zur kubischen Metrik, infolge von Fehlordnungen in und an den Domänengrenzen, hindeuten. Ferner legten Ar-Physisorptionsisothermen von SOD-1 (vgl. Kapitel 4.2.5) das Vorhandensein von Mesoporen als innere Volumeneffekte offen. Zudem könnten möglicherweise Domänengrenzen mit stark fehlgeordneten Linkern als großflächige Bereiche in die Domänen hineinreichen und somit auch die strukturelle Fernordnung negativ beeinflussen. Die Summe dieser Effekte resultiert auch wahrscheinlich

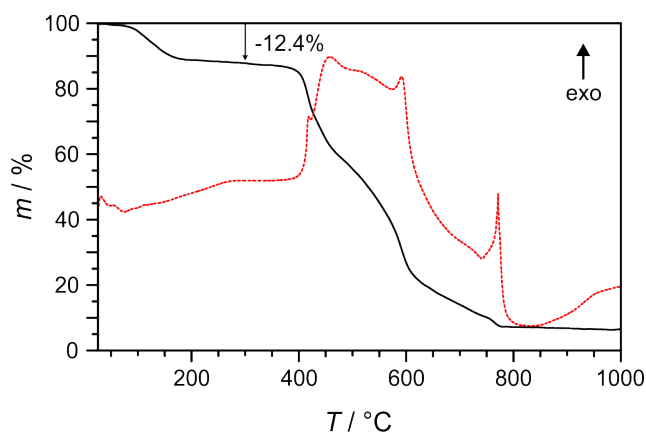


**Abbildung 77:** Strukturelle Darstellung einer idealen, entlang der kubischen (110) Netzebene verlaufenden Domänengrenze in einem SOD-1-Zwillingkristall (oben) mit einer vergrößerten Darstellung der innerhalb der Domänen und an der Domänengrenze vorliegenden Viererringe (unten; türkis: Zn, blau: N, grau: C, grün: Cl).

in der geringen Kristallinität der lösungsmittelfreien SOD-1-Materialien, die sich in deren schlechten Streueigenschaften äußert.

Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde, wird die Materialkristallinität zusätzlich durch in der Gerüststruktur eingelagertes THF beeinflusst. Diesbezüglich zeigen pulverförmige Proben mit einem deutlichen Restlösungsmittelgehalt verbesserte Streueigenschaften. In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen äußert sich dies in einer weitaus größeren Anzahl sichtbarer Reflexe bei höheren Beugungswinkeln gegenüber jenen der aktivierten Proben. Aus diesem Grund wurden zusätzlich die aus THF gewonnenen und bei der Aufarbeitung nur damit gewaschenen Mikrokristalle von SOD-1 zur Kristallstrukturbestimmung verwendet. Die simultane Thermoanalyse an dieser Probe ergab einen Restgehalt von 12.4 Gew% an eingelagertem Lösungsmittel (Abbildung 78), was einer Zusammensetzung von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2] \cdot 0.66\text{THF}$  entspricht.

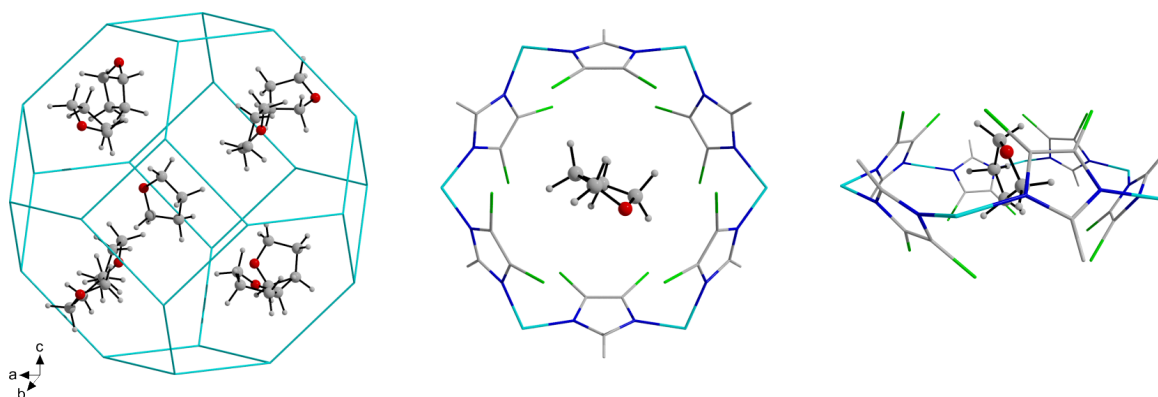




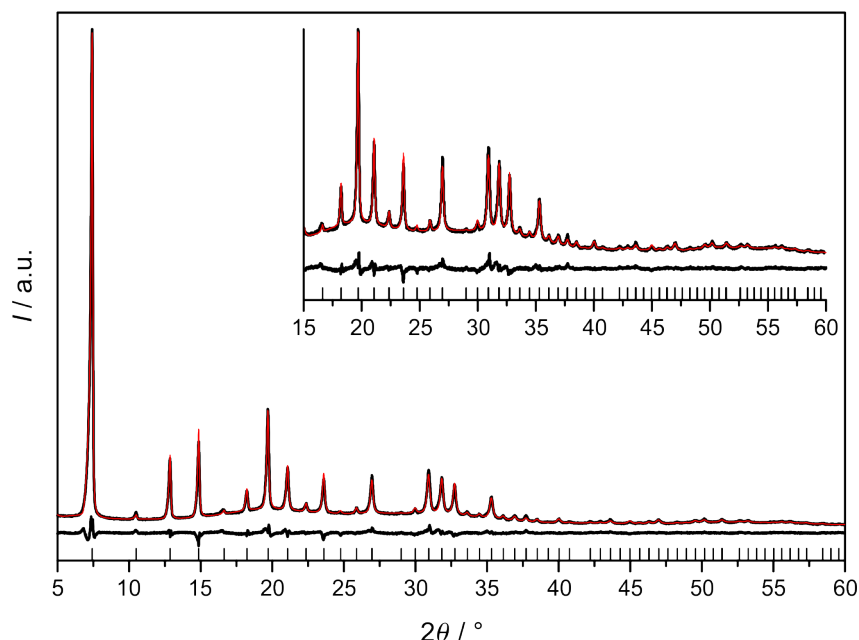
**Abbildung 78:** Messkurven der simultanen Differenz-Thermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) vom THF-haltigen SOD-1, aufgenommen unter einer dynamischen Luftatmosphäre.

Entsprechend den MD-Simulationen in der Raumgruppe  $P1$  handelt es sich bei den möglichen Positionen für das THF um den  $[4^6.6^2]$ -Käfig aus Chloratomen des Sechserings, indem das Molekül zentral und senkrecht zur Ringebene vorliegt sowie dem Zentrum des  $[4^6.6^8]$ -Käfigs (Abbildung 79).

Aus den Positionen der THF-Moleküle in der MD-Simulation wurde ein Fehlordnungsmo-  
dell in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  konstruiert und in der anschließenden Rietveld-Verfeinerung als Startstruktur verwendet. In den Verfeinerungen wurden die statistischen Besetzungsfaktoren der Solvenzmoleküle sowie der orientierungsfehlgeordneten Linker freigegeben. Wie in Abbildung 80 gezeigt, sind die experimentellen und berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme in guter Übereinstimmung. Tabelle 18 enthält die kristallographischen Daten und Informationen zu der finalen Verfeinerung.



**Abbildung 79:** Ausschnitte der Kristallstruktur von SOD-1 mit den aus den MD-Simulationen erhaltenen Lagen der THF-Moleküle. Gezeigt sind der aus Zn(II)-Kationen aufgebaute  $[4^6.6^8]$ -Käfig (links) sowie der Sechsering mit Aufsicht (Mitte) und Seitenansicht (rechts; türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).



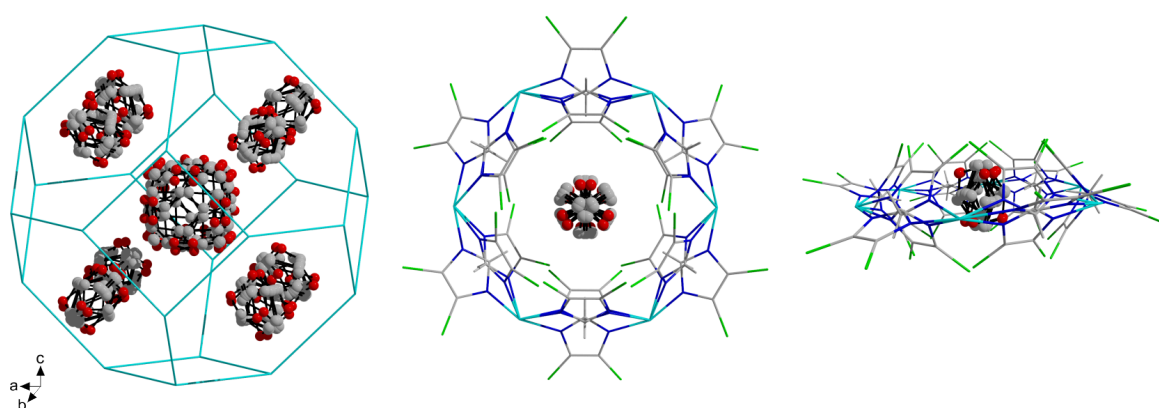
**Abbildung 80:** Darstellung der finalen Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von THF-haltigem SOD-1 in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ . Gezeigt ist das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm (schwarz) mit dem simulierten Profil (rot) sowie der Differenzkurve und den möglichen Reflexpositionen.

**Tabelle 18:** Informationen über die kristallographischen Daten sowie Details zu der finalen Rietveld-Verfeinerung für das THF-haltige SOD-1.

<b>SOD-1-THF</b>	
<b>Strukturformel</b>	$C_{8.7}H_{7.6}O_{0.7}Cl_{4.2}N_{4.2}Zn$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$Im\bar{3}m$
<b>Z</b>	12
<b><math>a / \text{Å}</math></b>	16.8507(3)
<b><math>V / \text{Å}^3</math></b>	4784.7(3)
<b><math>\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	1.643
<b><math>R_{\text{wp}} / \%</math></b>	4.08
<b><math>R_{\text{Bragg}} / \%</math></b>	1.78
<b>GoF</b>	2.46

Die THF-haltige Struktur hat im Vergleich zu der THF-freien ein um 1.89 % vergrößertes Elementarzellvolumen. Darin haben die  $ZnN_4$ -Tetraeder  $Zn-N$ -Bindungslängen von 1.956 bis 1.961(1) Å sowie  $N-Zn-N$ -Bindungswinkel von 94.4(6) bis 126.8(6)°. Die zwei unabhängigen  $Zn-dcim-Zn$ -Brückenwinkel betragen 142.4 bzw. 144.2°. In der asymmetrischen Einheit haben die zwei nicht-symmetrieäquivalenten Linker jeweils einen Besetzungsfaktor von 0.472 bzw. 0.566 und weisen innerhalb der

Viererringe jeweils einen Neigungswinkel von  $\chi = 0^\circ$  bzw.  $\chi = \pm 108.9^\circ$  bezüglich der Ringebene auf. Die Orientierungen der Linker und deren statistische Besetzung sind somit in guter Übereinstimmung mit denen der lösungsmittelfreien Struktur. Ausschnitte aus der Kristallstruktur (Abbildung 81) zeigen, dass die THF-Moleküle aufgrund der hohen Raumgruppensymmetrie stark fehlgeordnet vorliegen. Den experimentell ermittelten Besetzungsfaktoren kann entnommen werden, dass jeder Sechsering von 0.79 THF und das Zentrum des  $[4^6.6^8]$ -Käfigs von 1.00 THF belegt werden. Die resultierende Zusammensetzung von  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2] \cdot 0.69\text{THF}$  liegt in sehr gutem Einklang mit den Ergebnissen der thermischen Analyse.



**Abbildung 81:** Ausschnitte aus der durch die finale Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  erhaltenen Kristallstruktur von THF-haltigem SOD-1 mit dem aus Zn(II)-Kationen aufgebauten  $[4^6.6^8]$ -Käfig (links) sowie dem Sechsering mit Aufsicht (Mitte) und Seitenansicht (rechts; türkis: Zn, blau: N, grau: C, hellgrau: H, grün: Cl).

Die Strukturanalyse von SOD-1 bestätigt mit den drei ermittelten, möglichen Orientierungen der Linker die bei der Modellbetrachtung in Kapitel 2.3.2 vorhergesagte große statische konformative Vielfalt im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System für Gerüststrukturen mit SOD-Topologie. Wie die energetische Betrachtung des DFT-optimierten *intergrowth*-Strukturmodells (SOD-IV) zeigt, ist in diesem System die Ausbildung von intermediären Defektstrukturen, wie derjenigen von SOD-1, sowohl energetisch als auch konformativ durchaus synthetisch realisierbar. Aus den vorgestellten Untersuchungen geht eindeutig hervor, dass es sich bei SOD-1 um eine defekte Variante des echten Polymorphen SOD-2 handelt und deren hier betrachteten Unterschiede auf Realstruktureffekte zurückzuführen sind. Die beiden Gerüstverbindungen sollten somit nicht als Konformationspolymorphe angesehen werden. Ob nun geordnetes SOD-2 oder fehlgeordnetes SOD-1 gebildet wird, entscheidet sich, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, während der Synthese und hängt entscheidend von der Wahl des Lösungsmittels ab.

#### 4.2.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung von SOD-1 und SOD-2

Die Wahl des adäquaten Lösungsmittels ist eine wichtige Basis bei der nasschemischen Synthese von (Gast-induzierten) polymorphen Formen. So wird durch das Lösungsmittel nicht nur die Löslichkeit der Ausgangssubstanzen vorgegeben, sondern sowohl Kinetik als auch Thermodynamik der Reaktionen beeinflusst. Im Wesentlichen geschieht dies, indem das Lösungsmittel als nicht-verbrückender Ligand und/oder als hohlraumfüllende Gastspezies fungiert (vgl. Kapitel 2.3).<sup>[68]</sup> Im Hinblick auf die Synthese von ZIFs wurden amidischen Lösungsmitteln zudem strukturdirigierende Effekte zugesprochen. Demnach sollen die Solvenzmoleküle durch supramolekulare oder nicht-kovalente Wechselwirkungen mit den gerüstaufbauenden Einheiten als „Templat“ bei der Bildung des porösen Netzwerks fungieren und dadurch die Ausbildung einer bestimmten Struktur begünstigen.<sup>[16,140]</sup>

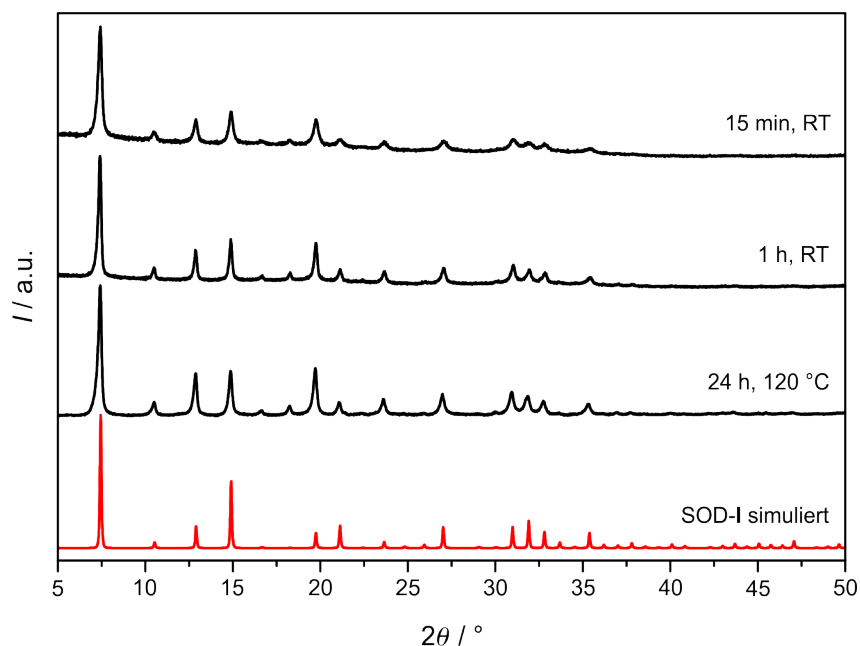
Diesbezüglich wurde auf Grundlage der in Kapitel 3.2 vorgestellten Synthesen systematisch der Einfluss der amidischen Lösungsmittel FA, DMF und *N,N*-Diethylformamid (DEF), der Alkohole 1-PrOH, 2-PrOH und 1-BuOH sowie THF und Dimethylsulfoxid (DMSO) auf die Phasenbildung im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System untersucht. Für diese Versuchsreihe wurde, unter Beibehaltung der optimierten Reaktionsparameter zur Darstellung der Nano- und Mikrokristalle von SOD-1 bzw. SOD-2 (molare Eduktzusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{Lösungsmittel} = 1:6:5:500$ ; Reaktionszeit: 24 h; Reaktionstemperatur: 120 °C), das Lösungsmittel variiert. Zusätzlich wurden die gleichen Experimente bereits 1 h nach Eintritt der Präzipitation abgebrochen. Erfolgte eine schlagartige Fällung schon bei Zugabe der Eduktlösungen, wurden die Reaktionsansätze anschließend nicht erhitzt, sondern als Raumtemperatursynthese nach 1 h beendet. Da die Phasenidentifizierung keine vollständige Aktivierung der Proben erfordert, wurden diese vereinfacht aufgearbeitet und ohne anschließende Lösungsmittelextraktion lediglich bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck getrocknet. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Experimente sowie der daraus resultierenden Phasen kann Tabelle 19 entnommen werden.

Wie daraus hervorgeht, konnten bei allen untersuchten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von DMSO, kristalline Produkte erhalten werden. Die Untersuchungen zur Verwendung von THF als Lösungsmittel zeigten, dass neben der in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Synthese über 24 h auch eine Raumtemperatursynthese mit verkürzter, einstündiger Reaktionszeit zur Bildung von SOD-1 führt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Probe ist in Abbildung 82 dargestellt und lässt sich

**Tabelle 19:** Übersicht der durchgeführten Experimente zu den Untersuchungen der Einflüsse verschiedener Lösungsmittel auf die Phasenbildung im  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ -System. Angaben sind das bei der Synthese jeweils verwendete Lösungsmittel sowie die nach einer Reaktionszeit von 1 h und 24 h röntgenographisch identifizierten Phasen. Die mit einem Stern markierten Produkte wurden aus Raumtemperatursynthesen erhalten. Auftretende Nebenphasen sind in Klammern angegeben.

Lösungsmittel	$t = 1 \text{ h}$	$t = 24 \text{ h}$
DMSO	—	—
THF	SOD-1*	SOD-1
FA	lcs*	lcs
DMF	SOD-1/-2 <sup>a</sup>	SOD-2
DEF	RHO	RHO
1-PrOH	RHO*	lcs (RHO, SOD-1)
2-PrOH	RHO*	RHO (lcs)
1-BuOH	RHO (lcs)*	lcs

<sup>a</sup>Intermediat von SOD-1 und SOD-2.

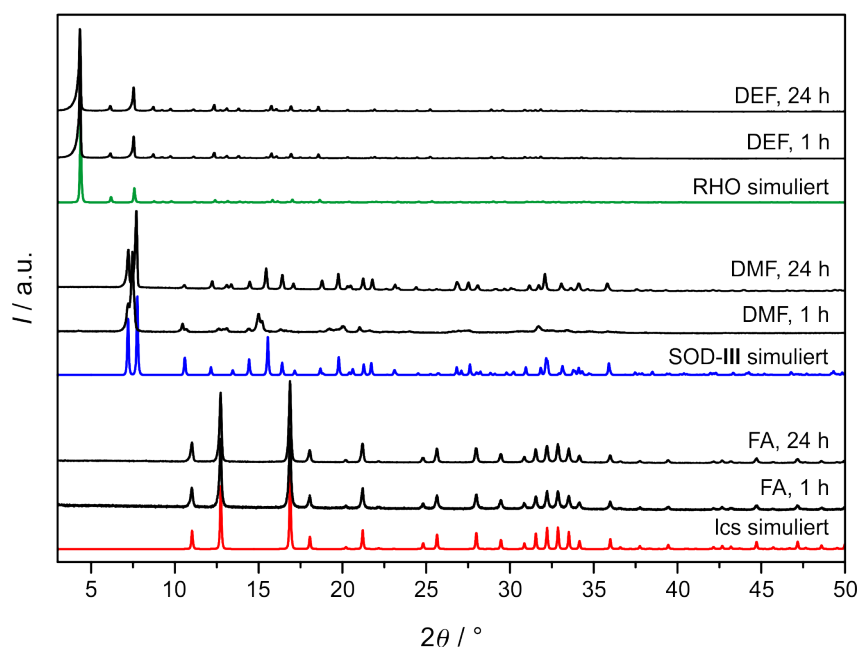


**Abbildung 82:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den zeitabhängigen Untersuchungen zum Einfluss von THF auf die Phasenbildung von SOD-1 (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm des hypothetischen Konformationspolymorphen SOD-I (rot). Für die Synthesen wurde die molare Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{THF} = 1:6:5:500$  gewählt. Die Reaktionszeiten sowie -temperaturen sind angegeben.

vollständig mit einer kubisch-innenzentrierten Elementarzelle indizieren. Zudem zeigt es einerseits eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm von SOD-I und andererseits kaum Abweichungen von demjenigen des Materials aus der 24-stündigen Solvothermalsynthese.

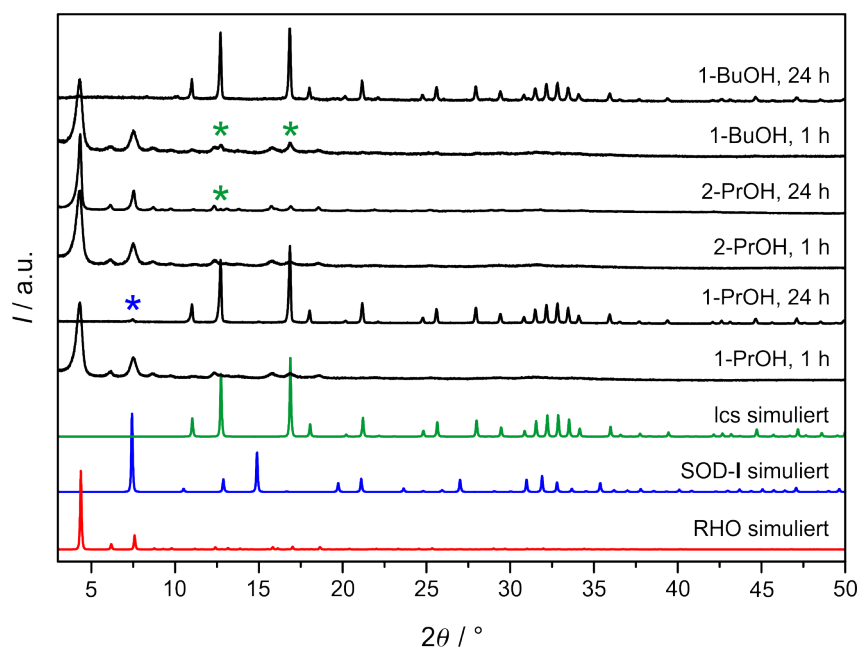
Die schnelle Fällung bei der Zusammengabe der Eduktlösungen lässt auf zwei mögliche Reaktionsverläufe bezüglich der Phasenbildung schließen. Einerseits könnte sich zunächst die **RHO**-Phase (ZIF-71) gebildet haben,<sup>[32,37]</sup> welche bereits nach 1 h eine vollständige Umwandlung zu SOD-1 durchlaufen hat. Andererseits wäre auch eine Unterdrückung der **RHO**-Phase und eine sofortige Bildung von SOD-1 vorstellbar. Einen Hinweis zum vorliegenden Reaktionsverlauf ergab eine in analoger Weise durchgeführte Synthese, welche bei Raumtemperatur bereits nach 15 min aufgearbeitet wurde. Das entsprechende Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 82, obere Kurve) zeigt ein bereits kristallines Produkt mit kubischer Metrik. Durch den Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von SOD-1 und jenen der zuvor aus THF synthetisierten Materialien kann es eindeutig als SOD-1 identifiziert werden. Naheliegend wäre somit letztgenannter Reaktionsverlauf und eine durch THF bevorzugte Bildung von gegenüber **RHO** thermodynamisch stabilerem SOD-1. Nicht auszuschließen sei jedoch eine weitaus schneller ablaufende Phasenumwandlung, die innerhalb des hier betrachteten Reaktionsintervalls von 15 min nicht erfasst wurde.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus den amidischen Lösungsmitteln synthetisierten Proben (Abbildung 83) belegen die Bildung dreier unterschiedlicher Phasen sowie einer niedersymmetrischen, möglicherweise intermediären Verbindung von SOD-1 und SOD-2 (vgl. Kapitel 4.2.3). Die Verwendung von FA führte direkt bei der Zusammengabe der Eduktlösungen zu einer schlagartigen Nukleation und resultierte innerhalb 1 h in der Bildung der dichten **Ics**-Phase (ZIF-72). Im Gegensatz dazu erforderten die beiden Ansätze mit DMF und DEF solvothermale Bedingungen zur Bildung eines Feststoffes. Nach einer verkürzten Reaktionszeit von 1 h wurde aus DMF ein Material erhalten, dessen Röntgen-Pulverdiffraktogramm signifikante Aufspaltungen vorwiegend der Reflexe bei  $\approx 7, 13$  und  $15^\circ 2\theta$  aufweist und weder in einer kubisch-innenzentrierten noch hexagonalen Elementarzelle eindeutig indiziert werden kann. Die bereits bei den Synthesen in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 teilweise beobachtete Abweichung von der kubischen Metrik lässt darauf schließen, dass aus DMF zunächst ein niedersymmetrisches Intermediat von SOD-1 und SOD-2 kristallisiert, welches sich anschließend innerhalb von 24 h über eine lösungsvermittelte rekonstruktive Umlagerung der Gerüststruktur zu SOD-2 umwandelt. Das sterisch anspruchsvollere DEF führte innerhalb 1 h zur Ausbildung der **RHO**-Phase, die auch bei einer 24-stündigen solvothermalen Behandlung keine Umwandlung durchläuft.



**Abbildung 83:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses amidischer Lösungsmittel auf die Phasenbildung im  $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -System (schwarz) im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen der **lcs**- (rot), **SOD-III**- (blau) und **RHO**-Phase (grün). Das bei der jeweiligen Synthese verwendete Lösungsmittel und die Reaktionszeit sind angegeben.

Bei den Synthesen unter Verwendung der Alkohole kam es direkt bei Zusammengabe der Eduktlösungen zu einer schlagartigen Nukleation. Den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Produkte in Abbildung 84 entsprechend bildete sich innerhalb 1 h aus 1-PrOH und 2-PrOH phasenreines  $[\text{Zn}(\text{dcm})_2]$ -**RHO**. Aus 1-BuOH wurde nach der gleichen Reaktionszeit ein Gemisch aus der **RHO**- sowie einer geringen Verunreinigung durch die **lcs**-Phase erhalten, die sich durch die beiden Reflexe 220 und 321 bei  $12.7^\circ$  bzw.  $16.8^\circ$   $2\theta$  bemerkbar macht. Ferner geht aus den Daten hervor, dass es sich in allen drei Fällen um die Bildung von **RHO**-Nanokristallen mit einem röntgenographisch ermittelten, mittleren Durchmesser von  $\approx 25$  nm handelt. Nach 24 h lässt sich in allen drei Diffraktogrammen die lösungsvermittelte Umwandlung in die thermodynamisch begünstigte **lcs**-Phase nachweisen. Diese verläuft bei 1-BuOH vollständig, bei 1-PrOH und 2-PrOH hingegen nur partiell. So kann im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus 1-PrOH neben **lcs** als Hauptphase auch ein schwacher Reflex bei  $7.4^\circ$   $2\theta$  eindeutig **SOD-1** zugeordnet werden, welches folglich innerhalb des Reaktionszeitraums in signifikantem Anteil vorgelegen haben muss. Die Umwandlung verlief demnach den Erwartungen entsprechend und wie bereits zuvor beobachtet im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel von **RHO** über **SOD-1** nach **lcs**,<sup>[32,37]</sup> jedoch wahrscheinlich aufgrund



**Abbildung 84:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses alkoholischer Lösungsmittel auf die Phasenbildung im [Zn(dcim)<sub>2</sub>]-System (schwarz) im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen der **RHO**- (rot) und **SOD-I**- (blau) und **Ics**-Phase (grün). Die mit einem Stern markierten Reflexe können der Farbe entsprechend der jeweiligen Nebenphase zugeordnet werden. Das bei der jeweiligen Synthese verwendete Lösungsmittel und die Reaktionszeit sind angegeben.

der solvothermalen Bedingungen mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit. Im Gegensatz dazu ist die Geschwindigkeit der Umwandlung bei Verwendung von 2-PrOH stark verlangsamt und lässt sich nach 24 h lediglich anhand der intensivsten Reflexe der **Ics**-Phase, welche nur sehr schwach in Erscheinung treten, nachweisen. Das Vorkommen von **SOD-1** kann hier nicht bestätigt werden. So könnte dessen intensiver 110-Reflex noch zu schwach und/oder vom 211-Reflex der **RHO**-Phase, aufgrund der annähernd gleichen Position von  $\approx 7.4^\circ 2\theta$ , überlagert sein. Auffällig ist weiterhin die Abnahme der Reflexbreite, welche auf ein Wachstum der **RHO**-Nanopartikel schließen lässt.

Hinsichtlich der Induktionsperiode (Zeit bis zum Eintritt der Nukleation) sowie der für eine Produktbildung notwendigen Reaktionstemperatur (Raumtemperatur oder solvothermale Bedingungen) lassen sich die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel in drei Kategorien einteilen und entsprechend der Lewis- sowie Brønstedt-Basizität der funktionellen Gruppen bewerten: (i) FA, 1-PrOH, 2-PrOH, 1-BuOH und THF, (ii) DMF und DEF und (iii) DMSO. Die Basizitäten der Carbonyl-, Hydroxyl- bzw. Etherfunktion der Lösungsmittel (i) sind relativ niedrig. Dadurch entstehen nur schwache Wechselwirkungen zwischen Solvenz und gelösten Ein-



heiten, sodass bereits bei Zusammengabe der Eduktlösungen schon bei Raumtemperatur schlagartig eine Nukleation stattfindet. Im Gegensatz dazu haben die Carbonylgruppen der Lösungsmittel (ii) aufgrund des +I-Effektes der Methyl- bzw. Ethylsubstituenten eine relativ hohe Lewis-Basizität, sodass von intensiven Wechselwirkungen in Form einer starken Solvataion der Zn(II)-Kationen (Koordination) sowie der *Hdcim*-Linker (Wasserstoffbrückenbildung) ausgegangen werden kann. Lediglich solvothermale Bedingungen bewirken daher eine Reaktion der Edukte. Dieser Effekt tritt bei (iii) am stärksten in Erscheinung, sodass auch bei einer Temperatur von 120 °C keine sichtbare Produktbildung stattfindet.<sup>[141,142]</sup> Als quantitatives Maß kann die Donorzahl (DZ) nach GUTMANN<sup>[143]</sup> hinzugezogen werden, deren Größe proportional zur Lewis-Basizität des betrachteten Lösungsmittels ist.<sup>j</sup> Die DZ der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 20 aufgeführt. Mit Ausnahme von DMSO, welches entgegen den Erwartungen nicht den höchsten Wert aufweist, korreliert deren Tendenz mit den gemachten Beobachtungen. Nicht zu vernachlässigen sei dabei, dass sowohl Acetat als basisches Gegenion sowie auch der Modulator 1-*mim* an der Reaktion beteiligt sind und die Kinetik dadurch zusätzlich beeinflusst wird.

Tabelle 20: Donorzahlen für die in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittel.<sup>[144]</sup>

Lösungsmittel	DZ / kcal·mol <sup>-1</sup>
DEF	30.9
DMSO	29.8
DMF	26.6
FA	24.0
2-PrOH	21.1
THF	20.0
1-PrOH	19.8
1-BuOH	19.5

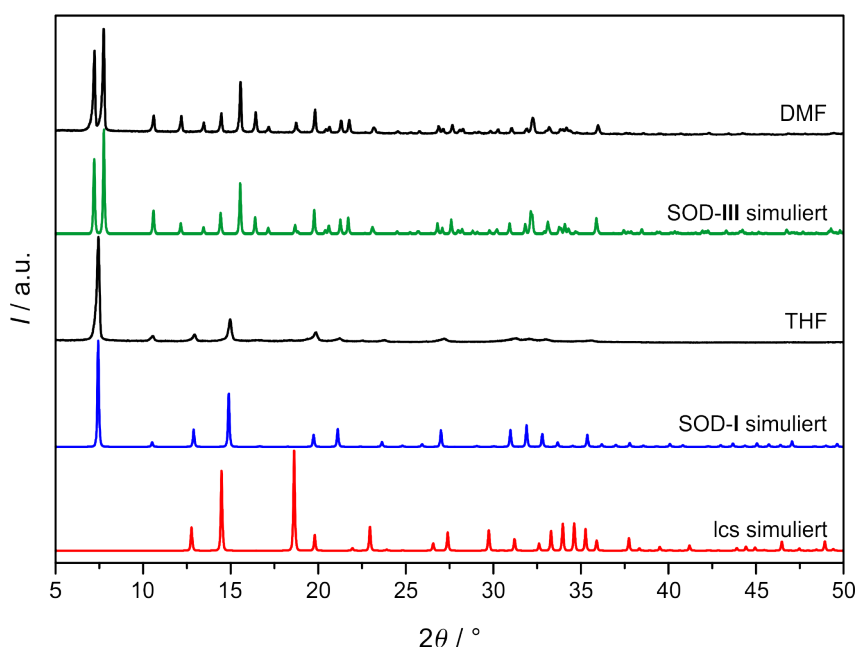
Die Tendenz zur Ausbildung einer porösen oder dichten Phase kann bei THF und den amidischen Lösungsmitteln möglicherweise mit deren jeweiliger Hydrophobizität in Zusammenhang gebracht werden. So trägt FA keinerlei Kohlenwasserstoffreste und ist möglicherweise aufgrund dessen nicht in der Lage im [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-System ein poröses Netzwerk mit einer hydrophoben inneren Oberfläche<sup>[34,37]</sup> zu stabilisieren, sodass folglich nur die dichte *lcs*-Phase kristallisieren kann. DMF und DEF weisen

<sup>j</sup>Die DZ ist definiert als die negative Standardreaktionsenthalpie für die Bildung eines 1:1 Adduktes des untersuchten Lösungsmittels mit Antimon(V)chlorid in 1,2-Dichlorethan, korrigiert um die Mischungsenthalpie.

das gleiche molekulare Gerüst wie FA auf, tragen jedoch zusätzlich jeweils zwei Methyl- bzw. Ethylreste am Stickstoffatom. Die hydrophoben Substituenten ermöglichen die Ausbildung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den *dcim*-Linkern, die folglich der Stabilisierung eines porösen Netzwerks und der Bildung von SOD-2 bzw. der **RHO**-Phase zugutekommen. Dementsprechend verhält es sich auch beim sterisch anspruchsvolleren THF, welches möglicherweise durch sein hauptsächlich starres und hydrophobes Gerüst zur Ausbildung vom porösen SOD-1 neigt.

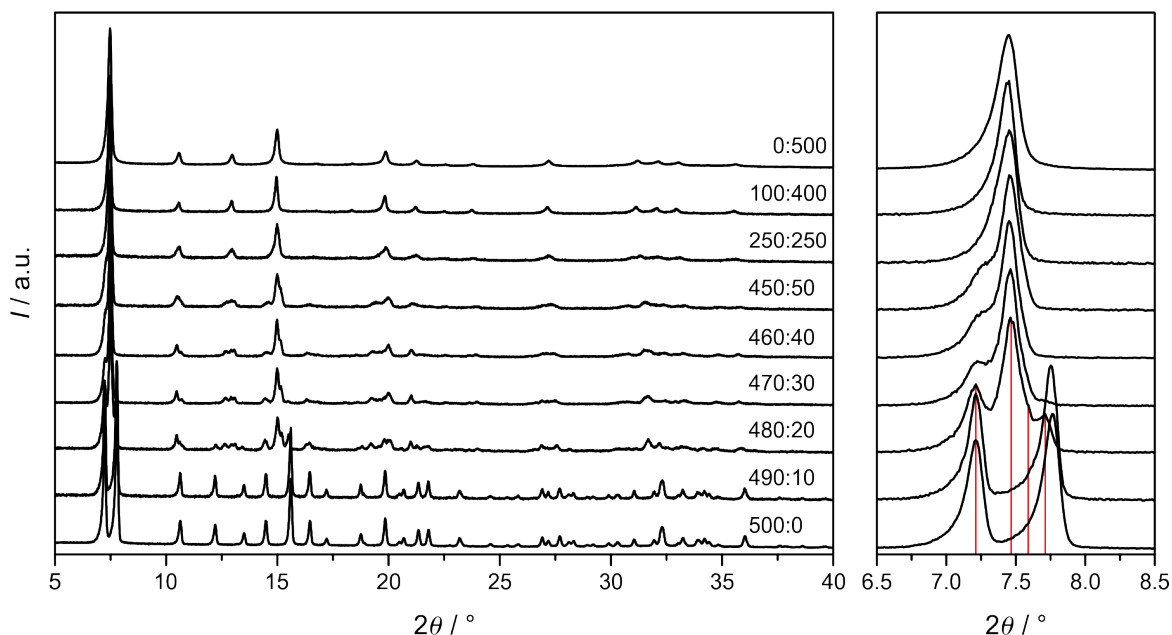
Die Alkohole hingegen wirken unabhängig der Alkylkettenlänge zunächst (weitestgehend) selektiv auf die Bildung der **RHO**-Phase, die innerhalb 1 h im Falle von 1-PrOH phasenrein und bei 2-PrOH sowie 1-BuOH mit einer geringfügigen Verunreinigung durch die **Ics**-Phase kristallisiert. Des Weiteren wird die poröse Phase von 2-PrOH auch über 24 h annähernd vollständig stabilisiert. Im Gegensatz dazu können 1-PrOH sowie 1-BuOH die Stabilisierung dieser Phase in der Mutterlösung über einen längeren Zeitraum nicht gewährleisten, was möglicherweise auf die konformative Flexibilität dieser Solvenzmoleküle zurückzuführen ist. Dies könnte im Nachhinein eine Diffusion aus dem porösen Gerüst ermöglichen, was eine Umwandlung in eine dichtere, energetisch günstigere Phase zufolge hat.

Wie aus den Experimenten hervorgeht, hängt die Bildung von SOD-1 und SOD-2, unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen, entscheidend von der Wahl des Lösungsmittels ab und konnte lediglich bei Verwendung von THF bzw. DMF erreicht werden. Auffällig wird jedoch, dass die in Alkoholen unter solvothermalen Bedingungen auftretende (partielle) Umwandlung in die dichte **Ics**-Phase bei Verwendung von THF bzw. DMF innerhalb von 24 h nicht beobachtet wurde.<sup>[32,37]</sup> Um zu überprüfen, ob die beiden Lösungsmittel nicht nur die Bildung der jeweiligen Gerüstverbindung begünstigen, sondern diese auch längerfristig stabilisieren, erfolgten zusätzliche Experimente entsprechend den oben erläuterten Durchführungen, wobei die Reaktionsansätze mit THF bzw. DMF für 7 Tage bei 120 °C erhitzt wurden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte sind im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen von SOD-I und SOD-III sowie **Ics** in Abbildung 85 dargestellt. Über den gesamten Messbereich lässt sich eine Übereinstimmung der Reflexpositionen aus den experimentellen mit den jeweiligen simulierten Diffraktogrammen feststellen. Nach der Kristallisation von SOD-1 und SOD-2 aus THF bzw. DMF werden die Gerüstverbindungen folglich durch das jeweilige Lösungsmittel stabilisiert. Eine Umwandlung in die dichte **Ics**-Phase findet auch innerhalb von 7 Tagen nicht statt.



**Abbildung 85:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus den Untersuchungen zum stabilisierenden Einfluss von THF und DMF auf SOD-1 bzw. SOD-2 nach einer Solvothermalsynthese für 7 Tage bei 120 °C (schwarz) im Vergleich zu den simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-lcs (rot), SOD-I (blau) und SOD-III (grün). Für die Synthesen wurde die molare Eduktzusammensetzung Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/*Hdcim*/1-*mim*/Lösungsmittel = 1:6:5:500 gewählt, das jeweils verwendete Lösungsmittel ist angegeben.

Für weitergehende Untersuchungen zur Sensibilität der phasenselektiven Bildung von SOD-1 und SOD-2 aus THF bzw. DMF wurden Synthesen in Gemischen der beiden Lösungsmittel durchgeführt und die erhaltenen Materialien röntgenographisch untersucht. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen der ersten Versuchsreihe, mit einer Reaktionszeit von 24 h und einer Reaktionstemperatur von 120 °C, beibehalten, jedoch das Lösungsmittelverhältnis  $x:y$  bei der molaren Eduktzusammensetzung Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/*Hdcim*/1-*mim*/DMF/THF = 1:6:5: $x:y$  (mit  $x + y = 500$ ) systematisch variiert. Den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der erhaltenen Produkte in Abbildung 86 ist zu entnehmen, dass das [Zn(*dcim*)<sub>2</sub>]-System bei der Bildung von SOD-2 eine sehr geringe Toleranz gegenüber der Variation des Lösungsmittels aufweist. Unter den hier verwendeten Reaktionsparametern kann die Herstellung der reinen Phase bei Substitution von DMF durch THF lediglich bis zu einem molaren Anteil von 10 eq erfolgen. Bereits ab einem Verhältnis von DMF/THF  $\leq 480:20$  ist neben der Reflexaufspaltung auch das Auftreten zusätzlicher Reflexe zu erkennen. Die Komplexität des Diffraktogramms kann besonders an dem Beugungswinkelbereich von 6.5° bis 8.5°  $2\theta$  (Abbildung 86, rechts) verdeutlicht werden. Neben einer Umkehr der relativen Intensitäten der Reflexe 101 und 110 bei 7.2° bzw. 7.8°  $2\theta$  der ursprünglichen trigonalen Phase, kann zusätzlich eine Verschiebung des 110-Reflexes zu

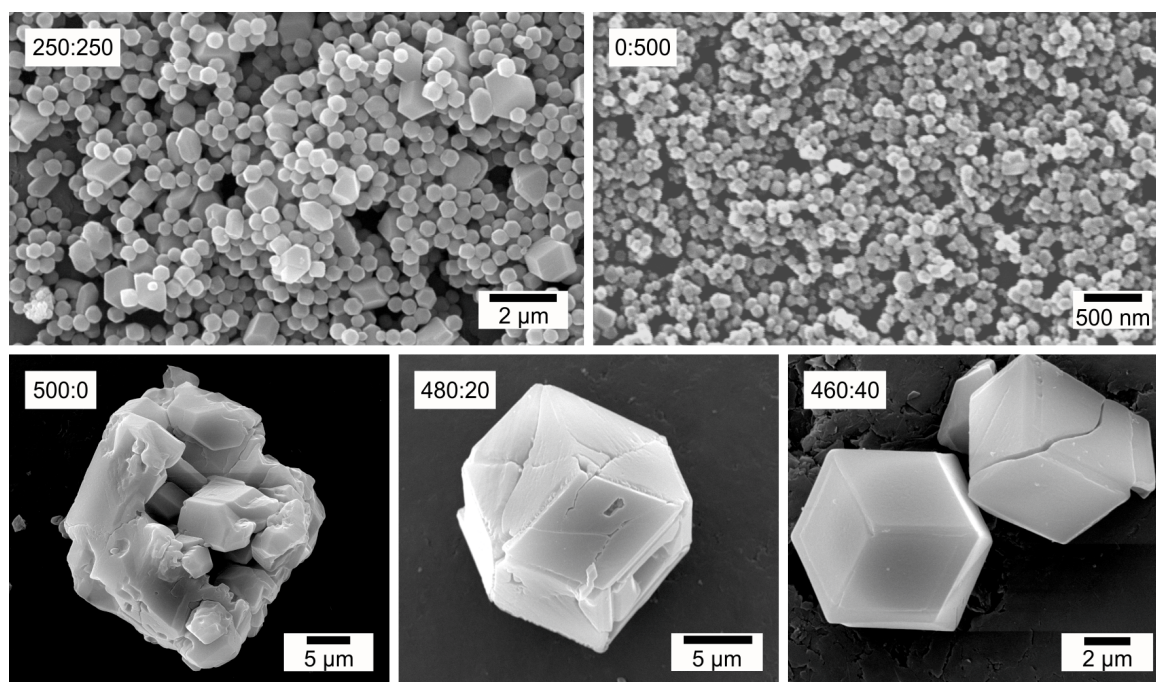


**Abbildung 86:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-mim} / \text{DMF} / \text{THF} = 1:6:5:x:y$ . Das Verhältnis von DMF zu THF ( $x:y$ ) ist jeweils angegeben. Zur besseren Übersicht wurde auf Vergleichsdiffraktogramme verzichtet und der Bereich von  $6.5^\circ$  bis  $8.5^\circ$   $2\theta$  zusätzlich vergrößert abgebildet. Die roten Balken symbolisieren die Positionen der drei Reflexe und der Reflexschulter.

kleineren  $2\theta$ -Werten hin verzeichnet werden. Ferner tritt ein neuer Reflex in Erscheinung, dessen Position von  $\approx 7.4^\circ$   $2\theta$  dem 110-Reflex von SOD-1 entspricht. Dieser zeigt außerdem Anzeichen einer Reflexaufspaltung in Form einer kleinen Schulter bei  $\approx 7.6^\circ$   $2\theta$ . Das resultierende Röntgen-Pulverdiffraktogramm (DMF/THF = 480:20) lässt keine Indizierung im Sinne einer physikalischen Mischung von SOD-1 und SOD-2 zu, sodass möglicherweise von der Bildung eines niedersymmetrischen Intermediates ausgegangen werden kann. Auch mit niedrigeren Kristallsystemen war eine Indizierung nicht erfolgreich. Mit zunehmendem Anteil an THF bzw. abnehmendem Anteil an DMF verlieren der 101- und 110-Reflex der trigonalen Phase immer mehr an relativer Intensität. Es entsteht der Eindruck eines systematischen Übergangs von SOD-2 nach SOD-1 mit kontinuierlicher struktureller Veränderung der Intermediate SOD-1/-2 ohne Phasentrennung.

Wesentlich weniger sensibel reagiert das System auf die Zugabe von DMF bei der Bildung von SOD-1. So entsteht selbst noch bei einer Substitution von 100 eq THF (DMF/THF = 100:400) ein Produkt, dessen Röntgen-Pulverdiffraktogramm eindeutig in kubischer Symmetrie indiziert werden kann und von den Reflexpositionen her der „Reinphase“ entspricht. Erste Aufspaltungen sowie eine zunehmende Asymmetrie der Reflexe machen sich erst bei einem Verhältnis von DMF/THF = 250:250 bemerkbar.

Wie bereits aus den Abschnitten 4.2.1 bzw. 4.2.2 hervorging, werden unter identischen Reaktionsbedingungen aus reinem DMF Mikrokristalle mit Durchmessern von über  $25\ \mu\text{m}$  erhalten, während die Synthesen aus THF zur Bildung von Nanokristallen im Größenbereich von  $\approx 120\ \text{nm}$  neigen. Entsprechend den REM-Aufnahmen dieser Referenzmaterialien sowie ausgewählter Proben (Abbildung 87) wird bei der Substitution von DMF durch THF kein heterogenes Gemisch aus Mikro- und Nanokristallen erhalten, sondern lediglich eine überwiegend einheitliche Reduzierung der Kristallgröße erzielt. So sind auf den REM-Aufnahmen der Produkte mit einem Verhältnis von DMF/THF = 480:20 und 460:40 Mikrokristalle mit Durchmessern von  $\approx 20$  bzw.  $\approx 10\ \mu\text{m}$  zu erkennen, ohne dass Nanokristalle als Nebenphase im Hintergrund auftreten. Eine dementsprechende Beobachtung lässt sich ebenfalls bei der Synthese mit einem Mischungsverhältnis von DMF/THF = 250:250 machen, deren Produkthauptanteil aus  $\approx 600\ \text{nm}$  großen Rhombendodekaedern besteht. Zwar lassen sich auch Kristalle mit davon abweichenden Größen von  $\approx 1.5\ \mu\text{m}$  vorfinden, deren Durchmesser ist jedoch zu gering, um sie als phasenreine SOD-2-Kristalle zu identifizieren. Der Verlauf lässt sich so interpretieren, dass durch die Variation der Lösungsmittelanteile von DMF und THF keine physikalischen Gemische von SOD-1 und SOD-2 erhalten werden, sondern entsprechend den



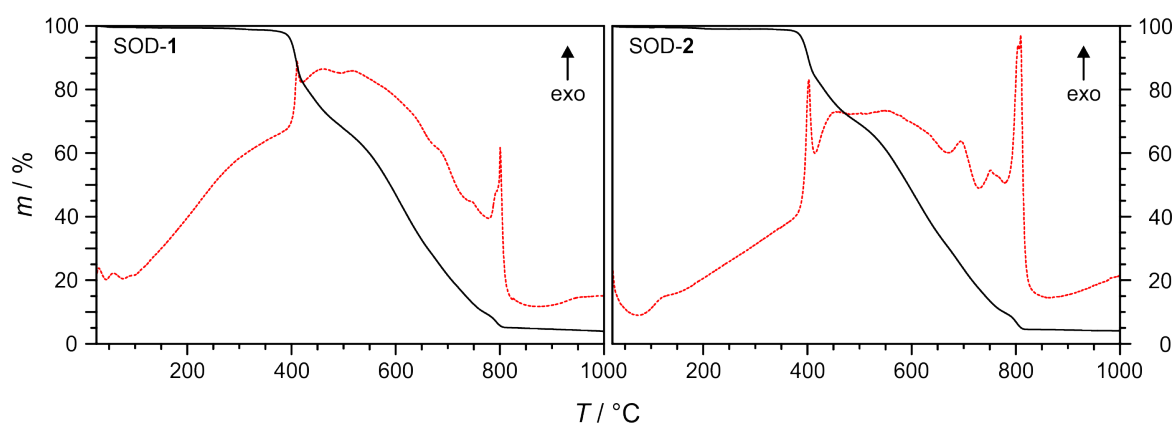
**Abbildung 87:** REM-Aufnahmen ausgewählter Produkte aus Synthesen mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Hdcim}/1\text{-mim}/\text{DMF}/\text{THF} = 1:6:5:x:y$ . Das Verhältnis von DMF zu THF ( $x:y$ ) ist jeweils angegeben.

Röntgen-Pulverdiffraktogrammen SOD-1/-2 Intermediate mit teilweise niedrigerer als trigonaler Symmetrie entstehen. Im Vergleich zu dem phasenreinen SOD-2 weisen die Kristalle eine in Korrelation zu dem THF-Anteil stehende Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes auf. So zeigt der Kristall aus der Synthese mit dem Verhältnis DMF/THF = 480:20 noch einige Risse und nicht vollständig ausgewachsene Flächen, jedoch ist die rhombendodekaedrische Morphologie eindeutig erkennbar. Mit steigendem Substitutionsgrad werden die Kristallflächen ebener und weisen immer weniger derartige Defekte auf. Im Hinblick auf die dazugehörigen, teilweise sehr komplexen Röntgen-Pulverdiffraktogramme erscheint dieser Verlauf kontraintuitiv und kann zum aktuellen Forschungszeitpunkt nicht erklärt werden.

#### 4.2.5 Charakterisierung von SOD-1 und SOD-2

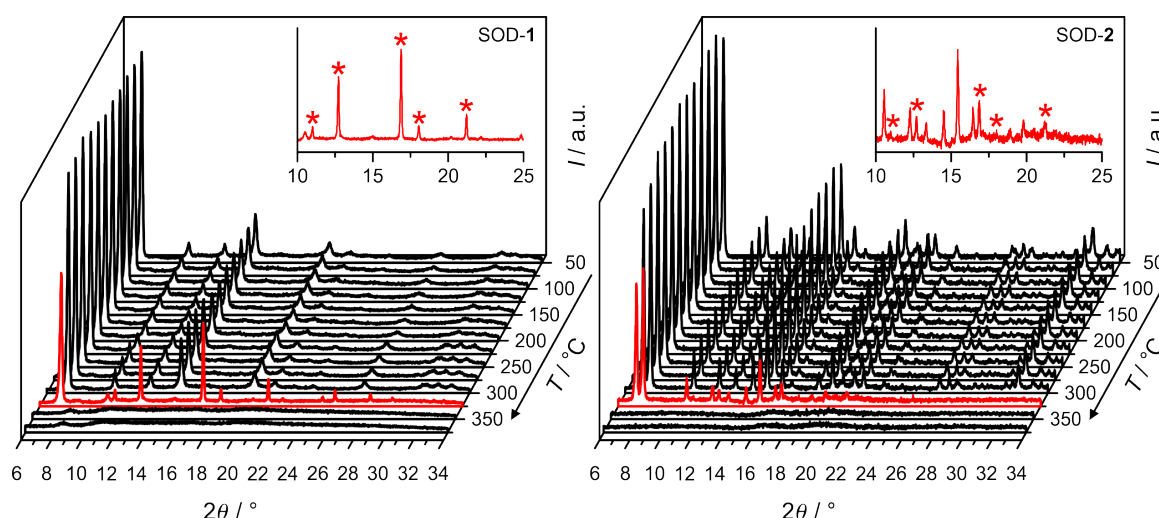
Die gegenüberstellende Charakterisierung erfolgte an den aus THF synthetisierten Mikrokristallen von SOD-1 sowie an den aus der 1-*mim*-modulierten Synthese gewonnenen Mikrokristallen von SOD-2 jeweils im aktivierten Zustand, d. h. nach der Lösungsmittelextraktion mit EtOH und der anschließenden Trocknung unter reduziertem Druck und einer erhöhten Temperatur.

Simultane Thermoanalysen sowie temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente gaben Aufschluss über die thermische Stabilität der beiden Materialien. Die TG-/DTA-Kurven in Abbildung 88 zeigen bis zu einer Temperatur von 300 °C einen Masseverlust von 0.9 bzw. 1.0 Gew% für SOD-1 und SOD-2 und belegen damit eine annähernd vollständige Entfernung der Gastmoleküle durch die Aktivierung. Entsprechend den temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen in Ab-



**Abbildung 88:** Messkurven der simultanen Differenz-Thermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von aktiviertem SOD-1 und SOD-2, aufgenommen unter einer dynamischen Luftatmosphäre.

Abbildung 89 deutet sich bei 325 °C die anfängliche Amorphisierung der Gerüste beider SOD-Verbindungen in Form einer Abnahme der Reflexintensitäten an. Besonders deutlich wird dies bei SOD-1 an dem 110-Reflex bei 7.4° und bei SOD-2 an den Reflexen 101 sowie 110 bei 7.2° bzw. 7.8° 2θ. Des Weiteren treten bei dieser Temperatur in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen beider Materialien zusätzliche Reflexe, unter anderem bei 12.7 und 16.9° 2θ, auf. Diese können der dichten lcs-Phase zugesprochen werden und resultieren aus einer partiellen thermisch induzierten Phasenumwandlung. Den Verhältnissen der Reflexintensitäten von Haupt- und Nebenphase zufolge ist die Umwandlung bei SOD-1 im Vergleich zu SOD-2 jedoch fortgeschrittener. Oberhalb von 325 °C erfolgt sowohl bei SOD-1 als auch bei SOD-2 die Verbrennung der organischen Linkermoleküle, welche mit einem Masseverlust von 95.2 bzw. 94.4 Gew% einhergeht. Röntgenographischen Untersuchungen zufolge handelt es sich bei den TG-Analyserückständen um hexagonales ZnO, welches mit einer Rückstandsmasse von 3.6 und 4.1 Gew% bei SOD-1 bzw. SOD-2 vorlag. Wie bereits bei den thermischen Analysen an ZIF-71-1, -2 und -3 festgestellt wurde, weicht auch bei diesen Proben der experimentell ermittelte Masseverlust, möglicherweise aufgrund der Bildung flüchtiger Zinkspezies, von dem erwarteten Masseverlust für eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$  ab. Eine Zusammenfassung der experimentell ermittelten und theoretisch erwarteten Werte ist in Tabelle 21 angegeben.



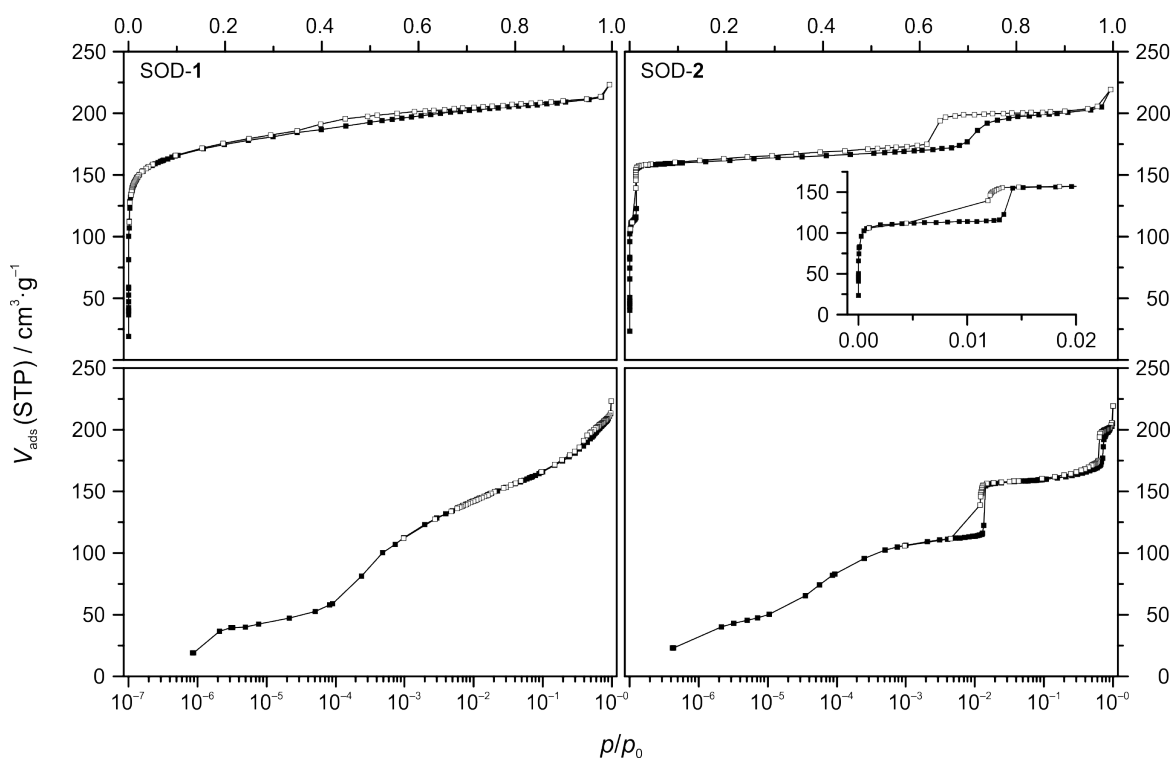
**Abbildung 89:** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SOD-1 und SOD-2, aufgenommen an Luft. Die Amorphisierung beginnt bei  $\approx 325$  °C und geht mit einer partiellen Phasenumwandlung in die dichte lcs-Phase einher (rote Kurven). Die Abbildungseinsätze zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt dieser Diffraktogramme im Bereich von  $10^\circ$  bis  $25^\circ$   $2\theta$ . Die Reflexe der lcs-Phase sind mit einem Stern markiert.

**Tabelle 21:** Zusammengefasste Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen an den aktivierten Proben von SOD-1 und SOD-2 im Vergleich zu dem theoretisch erwarteten Masseverlust einer Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ .

	$m(\text{1. St.}) / \text{Gew}\%$	$m(\text{2. St.}) / \text{Gew}\%$	$m(\text{Rest}) / \text{Gew}\%$
SOD-1	0.9	95.2	3.9
SOD-2	1.0	94.9	4.1
$[\text{Zn}(\text{dcim})_2]$ (theo.)	—	75.9	24.1

Während die beiden Gerüstverbindungen eine annähernd gleiche thermische Stabilität an Luft von 325 °C aufweisen, werden markante Unterschiede in den Sorptionseigenschaften deutlich. Deren Untersuchungen erfolgten durch Aufnahme von Ar-Physisorptionsisothermen bei  $-186$  °C, welche in Abbildung 90 in linearer und halblogarithmischer Darstellung gezeigt sind. Eine zusammengefasste Übersicht der aus den Isothermen entnommenen Daten befindet sich in Tabelle 22.

Nach IUPAC lässt sich die Isotherme von SOD-1 als Kombination der Typen I und IV klassifizieren.<sup>[126]</sup> Diese zeichnet sich zum einen durch den steilen Anstieg des Adsorptionsastes im Bereich niedriger Relativdrücke ( $p/p_0 < 0.04$ ) aus



**Abbildung 90:** Ar-Physisorptionsisothermen von SOD-1 und SOD-2, aufgenommen bei  $-186$  °C und in linearer (oben) und halblogarithmischer Auftragung (unten) dargestellt.



**Tabelle 22:** Übersicht der aus den Ar-Physisorptionsisothermen von SOD-1 und SOD-2 entnommenen Werte für die spezifischen BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) sowie der bei  $p/p_0 = 0.08$  ermittelten Mikroporenvolumina ( $V_{\text{mikro}}$ ) und der bei  $p/p_0 = 0.95$  ermittelten Gesamtporenvolumina ( $V_{\text{ges}}$ ).

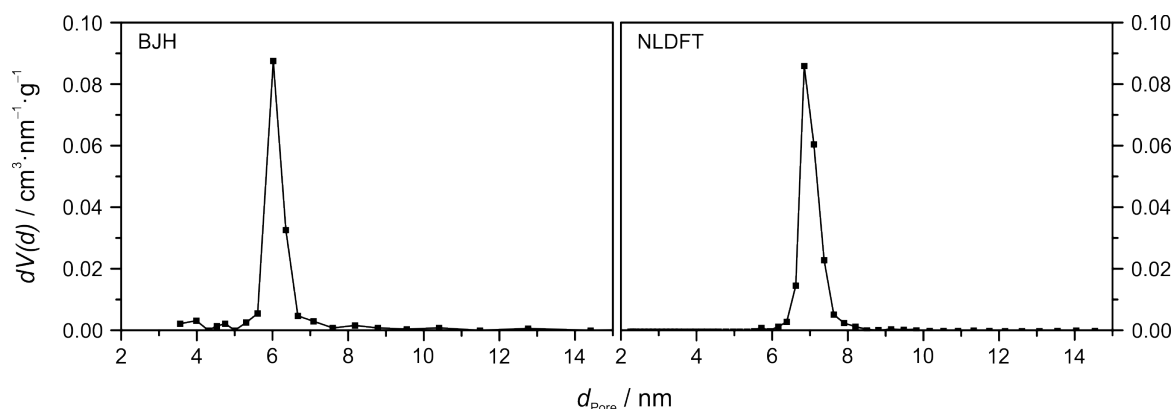
	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ges}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
SOD-1	600	0.21	0.27
SOD-2	600	0.20	0.26

und bestätigt die mikroporöse Natur des Materials. Das bei  $p/p_0 = 0.08$  ermittelte Mikroporenvolumen ( $V_{\text{mikro}}$ ) sowie die im Bereich  $p/p_0 = 0.018 - 0.061$  berechnete spezifische BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) betragen  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die weitere Zunahme des Relativdrucks ( $p/p_0 > 0.04$ ) führt zu einem graduellen Anstieg des Adsorptionsastes, sodass bei  $p/p_0 = 0.95$  ein Gesamtporenvolumen ( $V_{\text{ges}}$ ) von  $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  erreicht wird. Zum anderen ist im Bereich  $p/p_0 \approx 0.35 - 0.70$  zwischen Adsorptions- und Desorptionsast eine langgezogene, schmale Hysterese zu erkennen, die als Typ H4 klassifiziert werden kann.<sup>[126]</sup> Als Ursache für die Hysterese kann das Vorhandensein von zusätzlichen Mesoporen mit einer breiten Weitenverteilung in Betracht gezogen werden. Deren Ursprung kann jedoch bei Vorliegen einer (vorwiegend) defektfreien Gerüststruktur kristallchemisch nicht erklärt werden, sondern resultiert wahrscheinlich aus der in Kapitel 4.2.3 diskutierten Linkerfehlordnung in den Domänengrenzen. Wie auch einige der zuvor diskutierten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SOD-1, ist die Sorptionsisotherme in guter Übereinstimmung mit derjenigen des aus 1-PrOH synthetisierten Materials.<sup>[37]</sup>

Im Gegensatz zu SOD-1 (und der RHO-Phase)<sup>[32,37]</sup> fällt bei der Ar-Physisorptionsisotherme von SOD-2 der mehrstufige Verlauf in Kombination mit einer Hysterese bei niedrigen Relativdrücken auf. Erstgenanntes Merkmal lässt keine eindeutige Klassifizierung nach IUPAC zu, dennoch lassen sich einige Charakteristika der Typen I und IV wiederfinden.<sup>[126]</sup> Der steile Anstieg des Adsorptionsastes bis  $p/p_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  und die anschließende Sättigung beschreiben eine Adsorption in den Mikroporen, welche nach einer Ermittlung bei  $p/p_0 = 0.01$  ein Volumen von  $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweisen. Die Erhöhung des Relativdrucks führt zu einer weiteren, sprunghaften Zunahme im adsorbierten Volumen um 39 %. Auf der zweiten Stufe ergibt sich bei  $p/p_0 = 0.08$  und im Bereich von  $p/p_0 = 0.014 - 0.024$  ein Mikroporenvolumen von  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  bzw. eine BET-Oberfläche von  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Wie daraus ersichtlich wird, sind  $V_{\text{mikro}}$  und  $S_{\text{BET}}$  für SOD-1 und SOD-2 annähernd gleich, was die Ähnlichkeit derer Porensysteme zusätzlich verdeutlicht (vgl. Kapitel 2.3.2). Ferner zeigt die Isotherme bei  $p/p_0 \approx 0.010 - 0.014$  zwischen Adsorptions- und

Desorptionsast eine erste Hysterese, deren Relativdruckbereich zu niedrig ist um mit einer Kapillarkondensation in Verbindung gebracht zu werden. Diese ist somit nicht auf das Vorhandensein von Mesoporen zurückzuführen.<sup>[145]</sup> Im Bereich mittlerer Relativdrücke zeigt sich eine dritte Stufe bei  $p/p_0 \approx 0.6 - 0.8$ , welche mit einer Zunahme im adsorbierten Volumen um 29 % verbunden ist und bei  $p/p_0 = 0.95$  ein Gesamtporenvolumen von  $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ergibt. In diesem Bereich zeigt sich eine zweite Hysterese, welche im Gegensatz zur Erstgenannten als Typ H1 klassifiziert werden kann und auf das Vorhandensein von zusätzlichen, scharf definierten Mesoporen hinweist.<sup>[126]</sup> Die Ermittlung der Mesoporenweitenverteilung erfolgte im Gleichgewichtszustand am Desorptionsast im Bereich von  $p/p_0 = 0.08 - 1.00$  entsprechend der BJH- sowie der NLDFT-Methode (Kernel: Ar @ 87K zeolites/silica (spher./cylindr. pores, NLDFT equ.)). Die dazugehörigen Auftragungen in Abbildung 91 zeigen eine Verteilung von ca. 5 bis 8 nm mit einem deutlichen Maximum bei 6.0 bzw. 6.8 nm. Derart scharf definierte Mesoporen lassen sich nicht aus der Kristallstruktur herleiten und sind im Gegensatz zu SOD-1 nicht im Einklang mit der hohen Kristallinität bzw. geringen Anzahl von Defekten. Der Ursprung der Hysterese ist zum aktuellen Forschungszeitpunkt unklar.

Der mehrstufige Verlauf der Isotherme im Bereich niedriger Relativdrücke beschreibt ein charakteristisches Merkmal bei Vorliegen eines strukturell flexiblen Gerüsts, welches auf einen externen Stimulus, in diesem Fall eine Gastaufnahme, mit einer reversiblen Änderung seiner Struktur reagiert (vgl. Kapitel 2.3.1). Im Gegensatz zu der displaziven Phasenumwandlung des isoretikulären Gerüsts ZIF-7, dessen Porensystem bei niedrigen Relativdrücken nicht zugänglich ist, kann bei SOD-2 in diesem Bereich eine signifikante Adsorption beobachtet werden. Der erste Messpunkt bei  $p/p_0 = 4.1 \cdot 10^{-7}$  entspricht bereits einem adsorbierten Volumen von



**Abbildung 91:** Mesoporenweitenverteilung für SOD-2, ermittelt am Desorptionsast entsprechend der BJH- (links) sowie NLDFT-Methode (rechts).

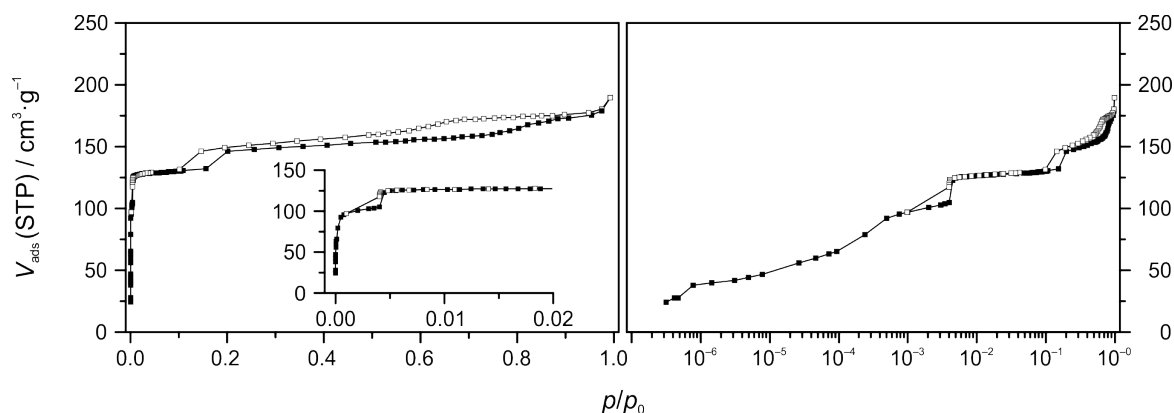
$23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Wie ein Vergleich der experimentell ermittelten Mikroporenvolumina mit einem über die Funktion VOID der Software MERCURY berechneten Wert<sup>k</sup> zeigt, ist jedoch die Porosität im Niederdruckbereich kleiner als es für die experimentelle gastfreie Gerüststruktur von SOD-2 zu erwarten ist. So beträgt das theoretisch berechnete Mikroporenvolumen  $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und liegt demnach in guter Übereinstimmung mit dem nach der zweiten Stufe entnommenen Wert von  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Vorstellbar wäre somit ein zu ZIF-4 ähnlicher Mechanismus, in dem die experimentell bestimmte Struktur von SOD-2 beim Abkühlen (auf  $-186 \text{ }^\circ\text{C}$ ) möglicherweise durch eine geringfügige Rotation der Linker in eine bislang nicht weiter bekannte Tieftemperaturform übergeht. Bei Erreichen des Grenzdrucks  $p/p_0 = 0.013$  führt der innere Druck aufgrund der Gastbeladung möglicherweise zu einer Reorientierung der Linker. Dies könnte zu einer Expansion der Struktur sowie zu einer Umlagerung bereits adsorbierter Argonatome führen, sodass eine höhere Beladung möglich wird.<sup>[145]</sup> Die mögliche Ar-induzierte displazive Umwandlung resultiert schließlich in einer der gastfreien, bei Raumtemperatur vorliegenden, analogen, jedoch mit Gästen beladenen Phase. Zusätzlich zeigt die Hysterese bei  $p/p_0 \approx 0.010 - 0.014$ , dass die mögliche Phasenumwandlung vollständig reversibel, jedoch bei der Desorption im Relativdruckbereich zu niedrigeren Werten hin versetzt stattfindet.

Neben den strukturellen Eigenschaften nehmen auch die Interaktionen zwischen Wirtgerüst und Adsorbat sowie *inter*-Adsorbat-Wechselwirkungen einen entscheidenden Einfluss auf die Form der Isotherme und somit auch auf die Sorptionseigenschaften des Materials. Diese sind abhängig von der Polarisierbarkeit und molekularen Dimension des betrachteten Messgases.<sup>[86,145]</sup> Diesbezüglich wurden für die weitere Charakterisierung von SOD-2 zusätzlich eine  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Physisorptionsisotherme bei  $-196$  bzw.  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Wie aus Abbildung 92 ersichtlich wird, zeigt die erstgenannte Isotherme ebenfalls einen mehrstufigen Verlauf, weist jedoch zusätzlich eine weitere Stufe in Kombination mit einer Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast auf. Die halblogarithmische Darstellung verdeutlicht, dass bereits der erste Messpunkt bei  $p/p_0 = 3.2 \cdot 10^{-7}$ , entsprechend der Ar-Physisorptionsisotherme, ein adsorbiertes Volumen von  $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  wiedergibt. Der weitere Verlauf bis  $p/p_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  ist hingegen stärker gestuft, was auf verschiedene Packungsvarianten innerhalb der Hohlräume aufgrund der unterschiedlichen Geometrien sowie Größen von  $\text{N}_2^{\text{l}}$  und  $\text{Ar}^{\text{m}}$  zurückzuführen ist.<sup>[146]</sup>

<sup>k</sup>Radius des Probenatoms:  $1.7 \text{ \AA}$ ; Rasterabstand:  $0.7 \text{ \AA}$ ; Kontaktoberfläche.

<sup>l</sup> $d_{\text{N}_2, \text{kin.}} = 3.6 \text{ \AA}$

<sup>m</sup> $d_{\text{Ar, kin.}} = 3.4 \text{ \AA}$



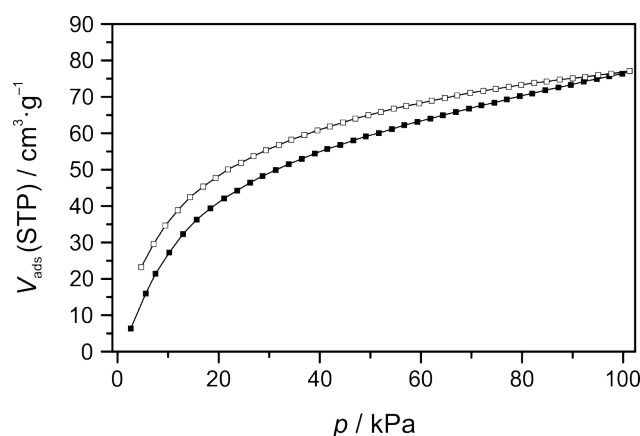
**Abbildung 92:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme von SOD-2, aufgenommen bei –196 °C und in linearer (links) und halblogarithmischer (rechts) Auftragung dargestellt.

Weitere signifikante Unterschiede werden im Bereich bis zu  $p/p_0 = 0.02$  sichtbar. Während der Beginn der ersten Stufe bei  $p/p_0 = 7.6 \cdot 10^{-4}$  im Relativdruck näherungsweise der Ar-Isotherme entspricht, ergibt sich auf diesem Plateau aufgrund der leicht größeren Dimension von N<sub>2</sub> ein niedrigeres adsorbiertes Volumen. Das bei diesem Messpunkt ermittelte Mikroporenvolumen beträgt  $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Der Grenzdruck zum sprunghaften Übergang auf die zweite Stufe liegt bei  $p/p_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  und ist somit im Relativdruckbereich zu kleineren Werten verschoben. Sowohl das Mikroporenvolumen als auch die BET-Oberfläche von  $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $p/p_0 = 0.787$ ) bzw.  $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $p/p_0 = 5.0 \cdot 10^{-3} - 9.1 \cdot 10^{-3}$ ) liegen in diesem Bereich im Einklang mit den aus der Ar-Physisorptionsisotherme ermittelten Werten. Zwar zeigt die Isotherme bei dieser Stufe ebenfalls eine Hysterese, der Desorptionsast schließt jedoch deutlich früher. Die Hysterese erscheint vergleichsweise schmaler. Die Verlagerung der Stufe zu kleineren Relativdrücken hin ist möglicherweise mit dem höheren Platzbedarf des diatomaren N<sub>2</sub>-Moleküls zu begründen, sodass die für eine mögliche Phasenumwandlung notwendige Beladung bereits bei einem niedrigeren Druck erreicht wird.

Der wesentliche Unterschied zu der Ar-Physisorptionsisotherme liegt in der dort nicht auftretenden, dritten Stufe des Adsorptionsastes sowie in der Hysterese im Bereich  $p/p_0 \approx 0.10 - 0.25$ . Wie schon die erste Hysterese kann auch diese mit einer Kapillarkondensation und der Existenz von Mesoporen aufgrund des zu niedrigen Relativdruckbereichs nicht begründet werden,<sup>[145]</sup> sodass prinzipiell zwei mögliche Ursachen in Erwägung gezogen werden können. Einerseits wäre durch die Adsorption von N<sub>2</sub> eine weiter strukturelle Änderung in Form einer leichten Expansion des Gerüsts vorstellbar, welche das auf der dritten Stufe ermittelte ( $p/p_0 = 0.26$ ), höhere Porenvolumen von  $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  erklären könnte. Dass eine durch die Auf-

nahme von Gästen hervorgerufene Vergrößerung des Elementarzellvolumens durchaus möglich ist, wurde bereits bei der Analyse der Kristallstrukturen von SOD-2 und SOD-2-DMF in Kapitel 4.2.3 festgestellt. Andererseits können aufgrund des Quadrupolmoments von  $N_2$  während der Adsorption spezifische Gast-Gast- und Gast-Wirt-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Somit könnte nach der Phasenumwandlung im Niederdruckbereich eine Adsorbatpackung ausgebildet worden sein, die ab einem bestimmten Grenzdruck eine Reorganisation durchläuft und dadurch die Aufnahme von weiterem  $N_2$  ermöglicht. Die vierte Stufe liegt bei  $p/p_0 \approx 0.75 - 0.90$ . Die anschließende leichte Steigung des Adsorptionsastes resultiert bei  $p/p_0 = 0.975$  in einem Gesamtporenvolumen von  $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Zwischen Adsorptions- und Desorptionsast zeigt sich in diesem Bereich, wie auch schon bei der Ar-Physisorption, eine Hysterese. Diese schließt jedoch erst bei  $p/p_0 \approx 0.57$  und hat somit einen vergleichsweise länger gezogenen Verlauf.

Der  $\text{CO}_2$ -Physisorptionsisotherme in Abbildung 93 entsprechend zeigt SOD-2 im Gegensatz zu der Ad- bzw. Desorption von Ar und  $N_2$  keinerlei flexible Reaktion bei der Aufnahme bzw. Abgabe des Probengases. Vielmehr entspricht der Verlauf einer charakteristischen Freundlich-Isotherme,<sup>[147]</sup> bei der Adsorption und Desorption nicht deckungsgleich verlaufen. Das unterschiedliche Sorptionsverhalten unterstützt somit die Vermutung, dass der mögliche Phasenübergang bei kryogenen Temperaturen stattfindet und die hier vorliegende Messtemperatur von  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  dafür nicht ausreichend ist.



**Abbildung 93:**  $\text{CO}_2$ -Physisorptionsisotherme von SOD-2, aufgenommen bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit erfolgten detaillierte Untersuchungen zu permanent porösen metastabilen Phasen von Zink(II)-Imidazolat-Gerüsten (ZIFs) mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern unter mehreren Aspekten. Mit Fokus auf dem Zink(II)-4,5-dichloroimidazolat-System beschäftigte sich der erste Abschnitt mit der weiterführenden Erforschung der Koordinations-/Deprotonierungsmodulation bei der Raumtemperatursynthese von nanokristallinem ZIF-71 mit **RHO**-Topologie. Mittels systematischer Experimente zum Einsatz der einzähnigen Liganden *n*-Butylamin und 1-Methylimidazol sowie der Zink-Gegenionen Nitrat und Acetat wurde die Effizienz der Synthese hinsichtlich der Produktausbeute sowie Teilchengrößenkontrolle gesteigert. Dabei gelang die Entwicklung eines einfachen, rationalen Konzeptes zur Prognostizierung der Modulatorwirkungsweise, indem diese unter Berücksichtigung der Brønsted-Basizität anhand von  $pK_S$ -Werten abgeschätzt werden kann. So konnte durch den Zusatz von *n*-Butylamin mit zunehmendem Modulatoranteil eine Steigerung der Produktausbeute auf bis zu 91 % erzielt werden. Die starke Brønsted-Base bewirkt dabei eine verstärkte Deprotonierung der Linker, die zu einer geringen Teilchengröße führt. Aufgrund der hohen Modulator-Basizität ist davon auszugehen, dass die Deprotonierung zumindest anteilig noch vor der Koordination der Linker an die Metallkationen erfolgt. Die Bildung der hochnukleophilen anionischen Imidazolat-Spezies bewirkt eine schnelle Komplexbildung und Verbrückung der Tetraederzentren. Die Erhöhung der Reaktionskinetik führt schließlich zu einer schlagartigen Nukleation, bei der ein großer Teil der Edukte für die simultane Bildung vieler Keime verbraucht wird, die anschließend nur wenig wachsen. Die Beeinflussung der Bildungsreaktionen durch schwächer basische Modulatoren, wie das als Zink-Gegenion verwendete Acetat, erfolgt hingegen in anderer Weise. Aufgrund des vergleichsweise niedrigen  $pK_S$ -Wertes ist eine Deprotonierung erst im Anschluss an die Bildung der Zink-Linker-Komplexe zu erwarten. Diese wird durch die Verschiebung der Elektronendichte aus dem Imidazolat-Ring in Richtung der Tetraederzentren und der damit verbundenen Erhöhung der Acidität des Protons am pyrrolischen Stickstoffatom erleichtert. Die dabei resultierende hohe Partikelgröße sowie Produktausbeute lassen darauf schließen, dass die Reaktanden im Wesentlichen für das Wachstum vorhandener Keime verbraucht werden. Folglich beeinflussen schwächer basische Modulatoren weniger die Kinetik, sondern vorwiegend die Thermodynamik einer Reaktion. Die Reduzierung der Partikelgröße

gelang in diesem Fall durch die Zugabe geringer Mengen der mittelstarken Base 1-Methylimidazol. Variationen der Syntheseparameter hinsichtlich der molaren Eduktzusammensetzung belegten, dass die verwendete Base nicht ausschließlich deprotonierend wirkt. Mit steigender Modulatorkonzentration lässt die Abnahme der Produktausbeute und Zunahme der Partikelgröße darauf schließen, dass die Deprotonierung als vorliegender Mechanismus zunehmend von der Koordinationsmodulation verdrängt wird. Durch Anwendung dieses Konzeptes konnten definierte Nanokristalle mit Durchmessern zwischen 25 und 100 nm in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Darüber hinaus führte eine weitere Erhöhung der Nukleationsrate zur Ausbildung von Gel-artigen Netzwerken, in denen ca. 10 nm große kristalline Domänen eingebettet in einer interpartikulären amorphen Matrix vorliegen. Mittels thermischer Aktivierung unter reduziertem Druck wurden aus den erhaltenen Produkten Nanomaterialien mit hierarchischen Porenstrukturen hergestellt. Die Mikrometer großen Agglomerate von Primärpartikeln weisen eine hohe thermische Stabilität an Luft bis zu 275 °C auf. Ar-Physisorptionsisothermen belegten, dass neben dem ZIF-71-Mikroporensystem interpartikuläre Meso- und Makroporen vorhanden sind, deren Strukturierung durch Variation der Synthesebedingungen gesteuert werden kann. Durch erfolgreiche Übertragung der erarbeiteten Methode gelang erstmalig die Herstellung von Nanomaterialien der zu ZIF-71 isoretikulären Gerüstverbindungen ZIF-25 und ZIF-97 mit den Linkern 4,5-Dimethylimidazol bzw. 4-Hydroxymethyl-5-methylimidazol. Die Ergebnisse wurden in der referierten Fachzeitschrift „*Microporous and Mesoporous Materials*“ publiziert.<sup>[148]</sup>

Die erfolgreiche Entwicklung einer Synthesevorschrift für den 4,5-Dimethylimidazol-Linker ermöglichte ferner erstmals die Herstellung des experimentell nur wenig bekannten ZIF-25 in größerem Maßstab. Mit dem Ziel zur Überprüfung der Eignung als Füllmaterial für Mixed-Matrix-Membranen wurden Nanokristalle mit einem Durchmesser von ca. 100 nm synthetisiert und deren strukturelle sowie physikochemische Eigenschaften charakterisiert. Langzeituntersuchungen zur Wasserstabilität gaben weder Hinweis auf lösungsvermittelte Umwandlungen in eine dichtere oder amorphe Phase noch auf hydrolytische Zersetzung, sodass die potenzielle Anwendbarkeit des Materials bei Separationsprozessen in wässrigen Medien bestätigt wurde.

Obgleich die Herstellung neuer Materialien auch in Zukunft überwiegend mittels explorativer Ansätze erfolgen wird, stellen die hier erlangten Ergebnisse im Hinblick auf die gezielte Synthese von ZIFs mit definierten Merkmalen einen großen Fortschritt dar. Aufgrund der erfolgreichen Anwendung der vorgestellten



Konzepte auf insgesamt drei isoretikuläre Gerüstverbindungen, wird davon ausgegangen, dass eine sinnvolle Übertragung auch auf weitere Systeme möglich ist. Derartig poröse Materialien eignen sich beispielsweise für Anwendungen in der heterogenen Katalyse oder adsorptiven Separation. So wurden die hergestellten ZIF-25-Nanokristalle bereits im Rahmen einer Bachelorarbeit in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. JÜRGEN CARO erfolgreich als Additive in Matrimid- und Polydimethylsiloxan-Mixed-Matrix-Membranen eingearbeitet und für erste Pervaporationsuntersuchungen zur Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen eingesetzt.<sup>[134]</sup>

Im zweiten Abschnitt erfolgten Untersuchungen des Zink(II)-4,5-dichloroimidazol-System mit speziellem Hinblick auf Gerüstverbindungen mit **SOD**-Topologie (Konformationspolymorphe). Die Existenz der Verbindung **SOD-1** war bereits aus ersten, vorhergehenden Arbeiten bekannt.<sup>[32]</sup> Deren Struktur musste jedoch aufgrund der schlechten Streueigenschaften der synthetisierten Einkristalle als nicht befriedigend gelöst angesehen werden. Mit dem Ziel einer detaillierten Aufklärung der Gerüststruktur erfolgte eine systematische Ausarbeitung von Syntheseverfahren zur Herstellung von **SOD-1** mit verbesserter Kristallinität. Dazu wurde der Ansatz des postsynthetischen lösungsvermittelten Linkeraustausches verfolgt. Als Ausgangsmaterial diente nanokristallines ZIF-8 mit **SOD**-Topologie, das durch Lagerung in einer *Hdcim*-haltigen 1-propanolischen Lösung unter solvothermalen Bedingungen in die gewünschte Verbindung umgesetzt werden konnte. Der Fortschritt des Linkeraustausches wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt und dessen Maximum von annähernd 99 % nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen erreicht. Sowohl die mittels REM-Aufnahmen ermittelte Zunahme der Kristallgröße von ca. 16 auf über 100 nm als auch Strukturbetrachtungen des Ausgangs- und Endproduktes deuten darauf hin, dass der Linkeraustausch nicht unter Gerüsterhalt, sondern wahrscheinlich über einen Auflösungs-Rekristallisations-Mechanismus verläuft. Eine weitaus einfachere Methode zur Darstellung dieser Verbindung wurde später durch die Substitution von 1-PrOH durch THF als Lösungsmittel erarbeitet. Über systematische Variationen der Eduktzusammensetzungen gelang die Etablierung von optimierten Syntheseprotokollen, mit denen sowohl Nano- als auch Mikrokristalle der Gerüstverbindung mit einer deutlich verbesserten Kristallinität erhalten werden können. Die Vorschriften basieren auf einer durch 1-Methylimidazol modulierten Solvothermalsynthese. Unterstützend zur strukturellen Aufklärung von **SOD-1** wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. STEFANO LEONI verschiedene

hypothetische Konformationspolymorphe mit **SOD-Topologie** generiert und einige von ihnen mittels DFT-Rechnungen optimiert. Detaillierte Modellbetrachtungen zeigten, dass sich unendlich viele hypothetische Strukturen als Intermediate des kubischen Aristotypen **SOD-I** und des trigonalen Hettotypen **SOD-III** mit definierten Linker-Orientierungen konstruieren lassen. Dabei wird angenommen, dass die konformative Vielfalt aufgrund der sterisch anspruchsvollen Chlorsubstituenten rein statischer Natur ist und die hypothetischen Phasen lediglich durch rekonstruktive Mechanismen mit hohen Energiebarrieren ineinander überführbar sind. Ferner belegten die DFT-Rechnungen für einige Gerüstkonformere geringe relative Totalenergien, sodass vermutet wurde, dass diese experimentell zugänglich sein könnten. Vor diesem Hintergrund und aufbauend auf einigen vorhergehenden Arbeiten<sup>[38]</sup> konnte erstmals die Existenz des vorhergesagten trigonalen Gerüstkonformeres **SOD-III** experimentell bestätigt werden (**SOD-2**). Als optimale Herstellungsmethode für die experimentelle Phase **SOD-2** erwies sich eine Solvothermalsynthese in DMF unter der Verwendung von 1-Methylimidazol als Deprotonierungsmodulator. Aufgrund der topologischen Analogie zu der bekannten Verbindung **SOD-1** wurde erstmals in einem ZIF-System die synthetische Realisierbarkeit von bei Raumtemperatur koexistierenden Konformationspolymorphen in Betracht gezogen. Die genaue Kristallstrukturbestimmung von **SOD-1** erwies sich hingegen als weitaus komplizierter und nicht trivial. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Materialien mit verbesserter Kristallinität wiesen eindeutig auf eine kubisch-innenzentrierte Struktur hin, sodass erste Ansätze zur Strukturverfeinerung auf zwei kubischen Gerüstkonformeren basierten (**SOD-I** und **SOD-II**). Bessere Ergebnisse wurden dabei hinsichtlich des energetisch ungünstigeren Strukturmodells **SOD-I** in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  erzielt. So wie die hohen  $R$ -Werte der Verfeinerung und die großen atomaren Verschiebungsparameter sprach auch das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung gegen das angenommene kubische Strukturmodell. Den Ergebnissen zufolge liegen in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Linker vor, was lediglich auf die trigonale Struktur von **SOD-III** (bzw. **SOD-2**) zutrifft. Eine genaue Betrachtung zeigte, dass die hexagonale (rhomboedrische) Elementarzelle von **SOD-III** pseudo-kubisch-innenzentriert und die Energie für eine Deformierung zur kubischen Metrik hin, entsprechend DFT-Rechnungen, sehr gering ist ( $E_{\text{kub}} - E_{\text{hex}} = 2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Verfeinerungen der Struktur von **SOD-1** in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit kubischer Metrik ergaben im Wesentlichen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem simulierten und experimentellen Röntgen-Profil, setzten jedoch voraus, dass ein und dieselbe gastfreie Gerüststruktur in der Lage

ist sowohl in einer hexagonalen als auch kubischen Metrik zu kristallisieren. Dass diese Annahme, wie erwartet, nicht zutrifft, wurde durch leichte Unterschiede in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von SOD-1 und SOD-2 sowie einem lediglich schlecht modellierbaren Reflex angezeigt. Eine vollständig befriedigende Verfeinerung wurde schließlich mit einem kubischen Strukturmodell in der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  erhalten, in dem zwei kristallographisch unabhängige Linker in der asymmetrischen Einheit über drei mögliche Orientierungen fehlgeordnet vorliegen. Die experimentell bestimmte Linker-Orientierungsstatistik sowie die Äußerung der Fehlordnung in der Reflex-Modellierung lassen auf das Vorliegen von Domänen- bzw. Viellingskristallen schließen. Diese bestehen vermutlich aus kleinen Nanodomänen, die  $R\bar{3}$ -Symmetrie aufweisen, jedoch zur kubischen Metrik hin verzerrt sind. Als wesentliche Defekte können ihre Domänengrenzen in Betracht gezogen werden, die weitreichende Realstruktureffekte bedingen. Diese wirken sich negativ auf die strukturelle Fernordnung aus und führen zu Mikrospannungen (Gerüstdeformation) sowie zur Ausbildung von Mesoporen mit breiten Weitenverteilungen als innere Volumendefekte. Mit der Ermittlung von drei möglichen Linkerorientierungen bestätigten die Kristallstrukturanalysen die große statische konformative Vielfalt von Imidazolot-Gerüsten im  $[\text{Zn}(dcim)]$ -System mit SOD-Topologie, die von den theoretischen Betrachtungen zur Konformationspolymorphie vorhergesagt worden waren. Während SOD-2 eine geordnete Struktur aufweist, verursacht die konformative Vielfalt bei SOD-1 weitreichende Fehlordnungen. In Anbetracht der Tatsache, dass die offengelegten Unterschiede zwischen den beiden Gerüstverbindungen auf Realstruktureffekte zurückzuführen sind und SOD-1 eine defektreiche Variante von SOD-2 darstellt, sollten diese nicht als echte Konformationspolymorphe betrachtet werden. Welche der beiden Gerüstverbindungen gebildet wird, entscheidet sich während der Synthese und hängt maßgeblich von der Wahl des Lösungsmittels ab. Wie systematische Variationen der DMF/THF-Verhältnisse bei den Synthesen zeigten, reagiert das System bei der Bildung von SOD-2 überaus sensibel auf Lösungsmiteleinflüsse. Unter den verwendeten Reaktionsparametern konnte zu dessen Herstellung lediglich ein schmales Synthesefenster identifiziert werden. Hinsichtlich der Bildung von SOD-1 besteht dem gegenüber eine höhere Toleranz. Die Untersuchungen legten nahe, dass es sich hierbei möglicherweise um die Endglieder einer kompletten Reihe von strukturellen Intermediaten mit geordneten bis hin zu maximal fehlgeordneten Strukturen handelt. Die Charakterisierungen der beiden Gerüstverbindungen SOD-1 und SOD-2 mittels thermischer Analyse und Physisorptionsmessungen belegten eine nahezu gleiche Stabilität an Luft bis ca. 325 °C sowie

eine annähernde Übereinstimmung für die spezifischen BET-Oberflächen (jeweils  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und Mikroporenvolumina (SOD-1:  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; SOD-2:  $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Wesentliche Unterschiede wurden jedoch im Adsorptionsverhalten festgestellt. Im Gegensatz zu SOD-1, dessen Ar-Physisorptionsisotherme als Kombination der Standardtypen I und IV klassifiziert werden kann, weist ein mehrstufiger Verlauf sowie eine Hysterese im Niederdruckbereich bei derjenigen von SOD-2 auf das Vorliegen einer flexiblen Gerüststruktur hin. Hierbei findet möglicherweise beim Abkühlen auf kryogene Temperaturen eine reversible displazive Umwandlung statt, die in der Ausbildung einer neuen, weniger porösen Tieftemperaturform resultiert. Diese wird wiederum Gast-induziert in die zuvor bestimmte Raumtemperaturphase überführt. Durch das Auffinden der neuen Gerüstverbindung SOD-2 sowie deren Phasenumwandlung wurde erstmals ein ZIF-System basierend auf Zn(II)-Kationen und 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern mit mehr als zwei echten topologischen Polymorphen beschrieben (**RHO**, **SOD**, **Ics**). Teile der oben dargelegten Ergebnisse wurden in den referierten Fachzeitschriften „*Dalton Transactions*“ und „*Crystal Engineering Communications*“ publiziert.<sup>[37,149]</sup>

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren den Einfluss der möglichen statischen konformativen Vielfalt bei ZIFs mit 4,5-disubstituierten Imidazolat-Linkern sowie deren Auswirkungen auf die Kristallstrukturen. Durch die erstmalig bei dieser Verbindungsklasse aufgezeigte Korrelation zwischen eindeutig identifizierten Defekten (statische Orientierungsfehlordnungen der Imidazolat-Linker) und dem Sorptionsverhalten leistet diese Arbeit einen bedeutenden Beitrag zum bislang nur geringen Verständnis von Realstruktureffekten auf die physikalischen (und chemischen) Materialeigenschaften. Dabei handelt es sich um Schlüsselmerkmale, deren Charakterisierung hinsichtlich potenzieller Anwendungen von enormer Wichtigkeit ist. An dieser Stelle wäre die weitergehende Erforschung der Struktur der möglichen Tieftemperaturform von SOD-2 und deren thermodynamische Stabilität interessant. Hierfür würden sich in erster Linie dynamische differenzkalorimetrische Messungen sowie Röntgenbeugungsexperimente in Abhängigkeit des Gasdrucks bei tiefen Temperaturen eignen. Durch Aufklärung der Strukturen und dem zugrundeliegenden Phasenumwandlungsmechanismus sollten in Zukunft Untersuchungen zu denkbaren Anwendungsmöglichkeiten angestrebt werden. So ließen sich die Eigenschaften derartig flexibler Gerüstverbindungen beispielsweise für die Entwicklung schaltbarer poröser Materialien ausnutzen, deren Hohlräume für Gastspezies bestimmter Größe erst bei definierten Drücken zugänglich werden.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175–188.
- [2] J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1996**.
- [3] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [4] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie, W. H. J. Stork, in *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276 – 279.
- [6] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [7] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [8] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974–986.
- [9] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [10] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329.
- [11] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [12] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [13] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103*, 10186–10191.

- [15] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- [16] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146–4154.
- [17] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. Okeeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [18] M. P. Attfield, P. Cubillas, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3869–3878.
- [19] J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8067–8071.
- [20] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- [21] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16811–16831.
- [22] I. A. Baburin, S. Leoni, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9437–9443.
- [23] C. A. Schröder, I. A. Baburin, L. van Wüllen, M. Wiebcke, S. Leoni, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4036–4040.
- [24] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [25] Y. S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G. N. Li, W. S. Yang, J. Caro, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3322–3326.
- [26] W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 660–668.
- [27] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–3.
- [28] G. Dong, H. Li, V. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4610–4630.
- [29] L. Diestel, N. Wang, A. Schulz, F. Steinbach, J. Caro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 1103–1112.
- [30] B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2421–2454.
- [31] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.

- [32] M. E. Schweinefuß, *Neue Indium(III)- und Zink(II)-Imidazolat-Gerüstverbindungen: Synthesen, Charakterisierungen und Untersuchungen zu den Kristallisationsmechanismen*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, **2014**.
- [33] A. Nalaparaju, X. S. Zhao, J. W. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11542–11550.
- [34] R. P. Lively, M. E. Dose, J. A. Thompson, B. A. McCool, R. R. Chance, W. J. Koros, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8667–8669.
- [35] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [36] 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*, 11006–11008.
- [37] M. E. Schweinefuß, S. Springer, I. A. Baburin, T. Hikov, K. Huber, S. Leoni, M. Wiebcke, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3528–3536.
- [38] T. Heinemeyer, *Synthese von Zeolithischen Imidazolat-Gerüstverbindungen mit Ammoniak als Modulator*, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, **2014**.
- [39] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- [40] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702.
- [41] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [42] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061.
- [43] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- [44] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1450–1459.
- [45] S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, *9*, 1574–1589.
- [46] J. Della Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 957–968.

- [47] M. J. Katz, J. E. Mondloch, R. K. Totten, J. K. Park, S. T. Nguyen, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 497–501.
- [48] M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789.
- [49] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6th, rev. ed., Elsevier, Amsterdam u. a., **2007**.
- [50] A. Huang, J. Caro, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5083–5086.
- [51] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–3877.
- [52] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207–211.
- [53] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [54] V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311–1319.
- [55] M. O’Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 914–923.
- [56] X. Dong, J. Y. Lin, *Chem. Commun.* **2012**, *49*, 1196–1198.
- [57] Y. Li, L. H. Wee, J. A. Martens, I. F. J. Vankelecom, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10034–10040.
- [58] S. Japip, H. Wang, Y. Xiao, T. S. Chung, *J. Membr. Sci.* **2014**, *467*, 162–174.
- [59] K. M. Gupta, K. Zhang, J. Jiang, *Langmuir* **2015**, *31*, 13230–13237.
- [60] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [61] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [62] J.-P. Zhang, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2385–2396.
- [63] 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**, *2*, 1432–1433.



- [64] A. J. Cruz-Cabeza, J. Bernstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2170–2191.
- [65] J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3646–3669.
- [66] G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 1089–1090.
- [67] H. G. Brittain, *J. Pharm. Sci.* **2012**, *101*, 464–484.
- [68] C.-P. Li, M. Du, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5958–5972.
- [69] G. R. Desiraju, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 77–79.
- [70] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, Leipzig, **1939**.
- [71] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2272–2276.
- [72] J. A. Gee, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20636–20642.
- [73] L. Bourg, A. U. Ortiz, A. Boutin, F.-X. Coudert, *APL Mater.* **2014**, *2*, 124110.
- [74] E. C. Spencer, R. J. Angel, N. L. Ross, B. E. Hanson, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4022–4026.
- [75] T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555–1562.
- [76] 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.
- [77] T. D. Bennett, D. A. Keen, J. C. Tan, E. R. Barney, A. L. Goodwin, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3067–3071.
- [78] M. T. Wharmby, S. Henke, T. D. Bennett, S. R. Bajpe, I. Schwedler, S. P. Thompson, F. Gozzo, P. Simoncic, C. Mellot-Draznieks, H. Tao, Y. Yue, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *5*, 6447–6451.
- [79] T. D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friscic, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14546–14549.
- [80] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914–3918.

- [81] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096.
- [82] S. Aguado, G. Bergeret, M. P. Titus, V. Moizan, C. Nieto-Draghi, N. Bats, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 546–550.
- [83] P. Zhao, G. I. Lampronti, G. O. Lloyd, M. T. Wharmby, S. Facq, A. K. Cheetham, S. A. T. Redfern, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1767–1769.
- [84] Y. Du, B. Wooler, M. Nines, P. Kortunov, C. S. Paur, J. Zengel, S. C. Weston, P. I. Ravikovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13603–13611.
- [85] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900–8902.
- [86] D. Fairen-Jimenez, R. Galvelis, A. Torrisi, A. D. Gellan, M. T. Wharmby, P. A. Wright, C. Mellot-Draznieks, T. Düren, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10752–10762.
- [87] G. Garberoglio, S. Taioli, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *163*, 215–220.
- [88] S. A. Moggach, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7087–7089.
- [89] S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 41–44.
- [90] 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*, 24084–24090.
- [91] I. A. Baburin, S. Leoni, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10152–10154.
- [92] W. Depmeier, *Rev. Mineral. Geochemistry* **2005**, *57*, 203–240.
- [93] J.-P. Zhang, A.-X. Zhu, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11395–11397.
- [94] K. Knorr, C. M. Braunbarth, G. V. D. Goor, P. Behrens, C. Griewatsch, W. Depmeier, *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 503–507.
- [95] X. Huang, J. Zhang, X. Chen, *Chinese Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1531–1534.
- [96] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Frišćić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640–9643.

- 
- [97] 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, 1758–1762.
- [98] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.
- [99] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4531–4538.
- [100] O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18790–18796.
- [101] H. Fei, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4011–4016.
- [102] O. Karagiari, W. Bury, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4530–4540.
- [103] M. B. Lalonde, J. E. Mondloch, P. Deria, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, O. I. Osman, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7142–7144.
- [104] O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3256–3260.
- [105] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 2, 98–100.
- [106] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.* **1944**, 56, 174–181.
- [107] G. Williamson, W. Hall, *Acta Metall.* **1953**, 1, 22–31.
- [108] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [109] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 160, 49–56.
- [110] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373–380.
- [111] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, 22, 756–764.
- [112] A. X. Zhu, R. B. Lin, X. L. Qi, Y. Liu, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 157, 42–49.
- [113] C. W. Sauer, R. J. Bruni, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2559–2560.
- [114] M. Bellas, J. Duvall, *Preparation of Imidazoles*, Eastman Kodak Company (Rochester, NY), US Patent (4,409,389), **1982**.
-

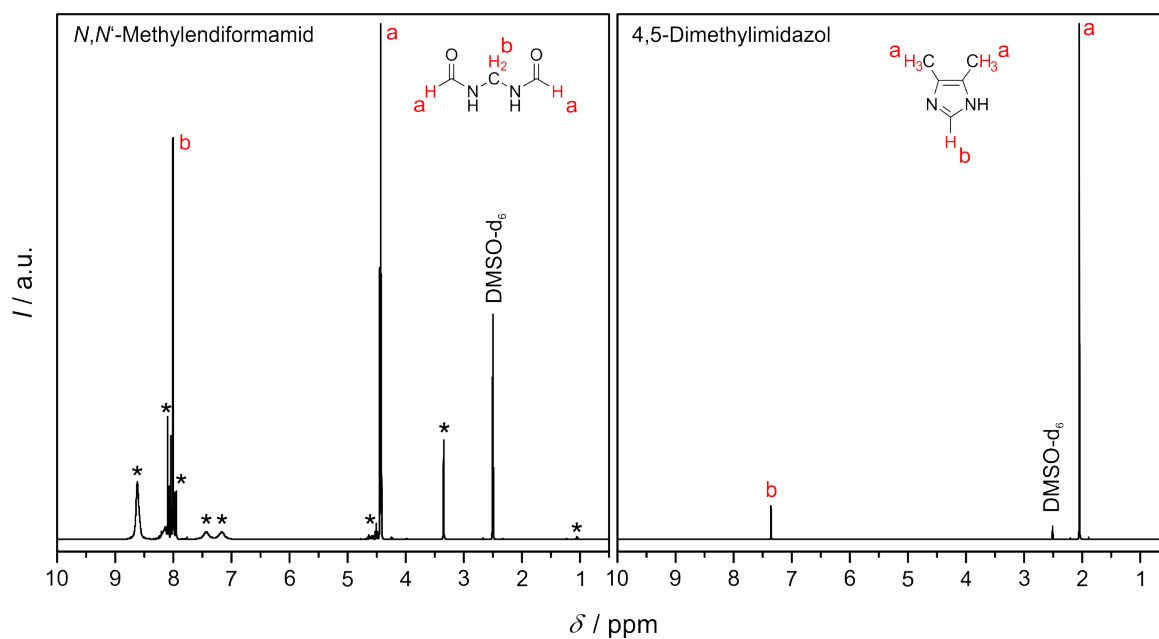
- [115] T. C. Bruice, G. L. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 148–156.
- [116] M. R. Grimmett, in *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, Vol. 12, R. Neier (Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**.
- [117] G. Yagil, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2855–2861.
- [118] E. Kimura, Y. Kurogi, M. Shionoya, M. Shiro, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4524–4530.
- [119] H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5439–5441.
- [120] J. A. Dean (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. ed., McGraw-Hill, New York u. a., **1999**.
- [121] N. C. Li, J. M. White, E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6219–6223.
- [122] S. Saha, S. Springer, M. E. Schweinefuß, D. Pontoni, M. Wiebcke, K. Huber, *Cryst. Growth Des.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01594.
- [123] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12694–12696.
- [124] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**.
- [125] J. B. Hodgson, G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **1980**, *66*, 75–80.
- [126] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [127] K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros, R. R. Chance, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3245–3247.
- [128] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1–17.
- [129] M. Thommes, in *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, G.Q. Lu, X. S. Zhao (Eds.), Imperial College Press, London, **2004**.
- [130] K. Kurdziel, J. Jezierska, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1857–1863.
- [131] J. E. Amoore, E. Hautala, *J. Appl. Toxicol.* **1983**, *3*, 272–290.
- [132] G. Becker, O. Mundt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *443*, 53–69.

- [133] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [134] P. Wulfert-Holzmann, *Mixed-Matrix-Membranen auf Basis MOF-Polymer für die hydrophile/hydrophobe Pervaporation*, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, **2015**.
- [135] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- [136] Y. Ban, Y. Li, Y. Peng, H. Jin, W. Jiao, X. Liu, W. Yang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11402–11409.
- [137] Y. Ban, Y. Peng, Y. Zhang, H. Jin, W. Jiao, A. Guo, P. Wang, Y. Li, W. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *219*, 190–198.
- [138] M. B. Lalonde, J. E. Mondloch, P. Deria, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, O. I. Osman, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7142–7144.
- [139] H. Burzlaff, H. Zimmermann, in *International Tables for Crystallography*, Vol. A., T. Hahn (Ed.), Springer, Dordrecht, **2005**.
- [140] Y. Q. Tian, Z. X. Chen, L. H. Weng, H. B. Guo, S. Gao, D. Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4631–4635.
- [141] K. Liu, Z.-R. Shen, Y. Li, S.-D. Han, T.-L. Hu, D.-S. Zhang, X.-H. Bu, W.-J. Ruan, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6023.
- [142] J. Zhao, M. Li, J. Sun, L. Liu, P. Su, Q. Yang, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3163–3168.
- [143] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255.
- [144] F. Cataldo, *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *4*, 92–97.
- [145] C. O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J. J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solís, J. B. Parra, S. Calero, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1159–1164.
- [146] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- [147] H. M. F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–470.
- [148] S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, M. Wiebcke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 161–170.

- [149] S. Springer, I. A. Baburin, T. Heinemeyer, J. G. Schiffmann, L. van Wüllen, S. Leoni, M. Wiebcke, *CrystEngComm* **2016**, DOI: 10.1039/C6CE00312E.

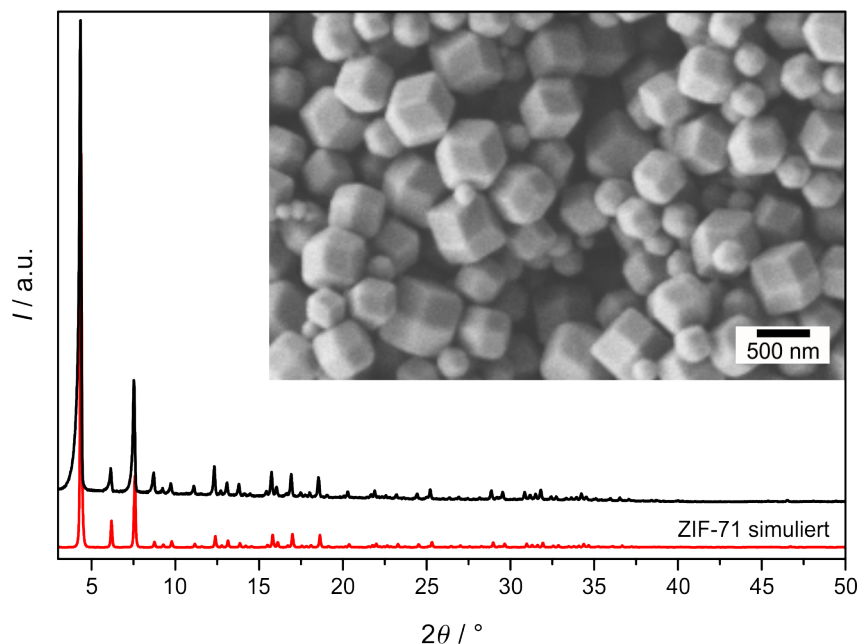
## 7 Anhang

### 7.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $N,N'$ -Methyldiformamid und 4,5-Dimethylimidazol



**Abbildung 94:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $N,N'$ -Methyldiformamid und 4,5-Dimethylimidazol in  $\text{DMSO-d}_6$ . Die mit einem Stern markierten Signale können nicht weiter identifizierten Verunreinigungen zugeordnet werden.

## 7.2 REM-Aufnahme und Röntgen-Pulverdiffraktogramm von ZIF-71-Ref

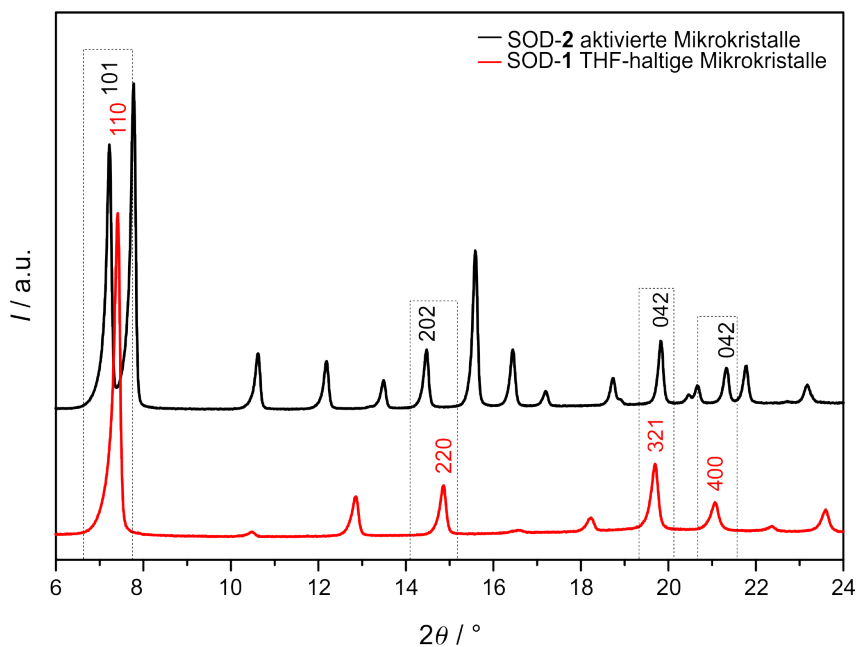


**Abbildung 95:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Referenzprobe ZIF-71-Ref aus einer Solvothermalsynthese (120 °C, 24 h) mit der molaren Eduktzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Hdcim} / 1\text{-PrOH} = 1:4:1000$  (schwarz) im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm von ZIF-71 (rot). Der Abbildungseinsatz zeigt eine REM-Aufnahme der synthetisierten Kristalle.

## 7.3 Ermittlung der Mikrospannung von SOD-1

Zur Subtraktion der instrumentellen Reflexverbreiterung wurde das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der aktivierten Mikrokristalle von SOD-2 verwendet. Dies erfolgte unter der Annahme, dass die Probe aufgrund der hohen Kristallinität und Kristallgröße keine weiteren Beiträge zur Reflexverbreiterung leistet und somit lediglich der instrumentelle Anteil vorliegt. Darüber hinaus sollten die Korrekturreflexe möglichst im selben Beugungswinkelbereich liegen wie die zu untersuchenden Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von SOD-1, sodass die Verwendung eines der üblichen Standards (z.B. Si) nicht in Frage kam. Die korrigierte Halbwertsbreite ergibt sich zu  $\beta = \beta_0 - \beta_R$ . Abbildung 96 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser beiden Proben mit Markierungen der für die Untersuchungen verwendeten Reflexe. Eine Zusammenfassung der für die Auswertung entsprechend der Methode nach WILLIAMSON und HALL ermittelten, relevanten Werte ist in Tabelle 23 angegeben.





**Abbildung 96:** Für die Untersuchung der mikrospannungsbedingten Reflexverbreiterung verwendeten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SOD-1 (THF-haltige Mikrokristalle) und SOD-2 (aktivierte Mikrokristalle).

**Tabelle 23:** Übersicht der für die Auftragung des Williamson-Hall-Diagramms ermittelten Daten.

Reflex	$2\theta / ^\circ$	hkl	$4 \sin \theta$	$\beta_0 / ^\circ$	$\beta_I / ^\circ$	$\beta \cdot 10^{-4} / \text{rad}$	$\beta \cos \theta \cdot 10^{-4}$
1	7.41	110	0.2584	0.1424	0.1149	4.7997	4.7897
2	14.87	220	0.5175	0.1525	0.1068	7.9772	7.9102
3	19.70	321	0.6843	0.1671	0.1091	10.1238	9.9745
4	21.07	400	0.7314	0.1750	0.1023	12.6934	1.2479

## 7.4 Liste der verfeinerten Atomparameter für ZIF-25

**Tabelle 24:** Aus der finalen Rietveld-Verfeinerung erhaltene Atomkoordinaten und atomare Verschiebungsparameter für ZIF-25.

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Zn1	48n	0.3939(2)	0.1052(2)	0.2520(3)	7.7(2)
H11	24k	0.4269	0	0.2720	13.8(4)
C11	24k	0.3985	0	0.2547	13.8(4)
N11	48n	0.3747	0.0380	0.2402	13.8(4)
C21	48n	0.3382	0.0243	0.2179	13.8(4)
C31	48n	0.3032	0.0542	0.1964	13.8(4)
H21	48n	0.3114	0.0864	0.2015	13.8(4)
H31	48n	0.2732	0.0481	0.2102	13.8(4)
H41	48n	0.3019	0.0481	0.1634	13.8(4)
H12	24l	1/2	0.1186	0.2224	13.8(4)
C12	24l	1/2	0.1082	0.2541	13.8(4)
N12	48n	0.4603	0.1010	0.2762	13.8(4)
C22	48n	0.4776	0.0849	0.3202	13.8(4)
C32	48n	0.4486	0.0706	0.3594	13.8(4)
H22	48n	0.4162	0.0736	0.3510	13.8(4)
H32	48n	0.4552	0.0901	0.3859	13.8(4)
H42	48n	0.4552	0.0385	0.3671	13.8(4)
H13	24m	0.3063	0.0861	0.3063	13.8(4)
C13	24m	0.3174	0.1155	0.3174	13.8(4)
N13	48n	0.3536	0.1362	0.2969	13.8(4)
C23	48n	0.3562	0.1767	0.3237	13.8(4)
C33	48n	0.3903	0.2138	0.3168	13.8(4)
H23	48n	0.4103	0.2060	0.2910	13.8(4)
H33	48n	0.4086	0.2175	0.3447	13.8(4)
H43	48n	0.3741	0.2426	0.3101	13.8(4)
H14	24m	0.3912	0.1952	0.1952	13.8(4)
C14	24m	0.3999	0.1725	0.1725	13.8(4)
N14	48n	0.4053	0.1304	0.1866	13.8(4)
C24	48n	0.4208	0.1127	0.1448	13.8(4)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Tabelle 24 – Fortsetzung von Seite 166

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
C34	48n	0.4352	0.0645	0.1374	13.8(4)
H24	48n	0.4322	0.0474	0.1662	13.8(4)
H34	48n	0.4673	0.0639	0.1273	13.8(4)
H44	48n	0.4158	0.0505	0.1139	13.8(4)

## 7.5 Listen der verfeinerten Atomparameter für SOD-1 und SOD-2

Tabelle 25: Aus der finalen Rietveld-Verfeinerung erhaltene Atomkoordinaten, statistische Besetzungsfaktoren und atomare Verschiebungsparameter für SOD-1

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Zn	12d	1/2	1/4	0	1	9.7(3)
N11	96l	0.4286	0.3347	0.0319	0.266	16.1(2)
C11	48j	0.3732	0.3732	-0.0097	0.266	16.1(2)
H11	48j	0.3625	0.3625	-0.0632	0.266	16.1(2)
C21	96l	0.4264	0.3668	0.1070	0.266	16.1(2)
Cl11	96l	0.4876	0.3362	0.1827	0.266	16.1(2)
N12	48j	0.6029	0.3037	0	0.453	16.1(2)
C12	24h	0.6183	0.3816	0	0.453	16.1(2)
H12	24h	0.5791	0.4209	0	0.453	16.1(2)
C22	48j	0.6756	0.2665	0	0.453	16.1(2)
Cl12	48j	0.6865	0.1651	0	0.453	16.1(2)

**Tabelle 26:** Aus der finalen Rietveld-Verfeinerung erhaltene Atomkoordinaten, statistische Besetzungsfaktoren und atomare Verschiebungsparameter für das THF-haltige SOD-1

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Zn	12d	1/2	1/4	0	1	7.01(13)
N11	96l	0.4277	0.3352	0.0371	0.283	12.52(12)
C11	48j	0.3731	0.3731	-0.0065	0.283	12.52(12)
H11	48j	0.3558	0.3558	-0.0555	0.283	12.52(12)
C21	96l	0.4237	0.3684	0.1116	0.283	12.52(12)
Cl11	96l	0.4829	0.3390	0.1893	0.283	12.52(12)
N12	48j	0.6029	0.3037	0	0.472	12.52(12)
C22	24h	0.6183	0.3816	0	0.472	12.52(12)
H12	24h	0.5792	0.4206	0	0.472	12.52(12)
C22	48j	0.6756	0.2665	0	0.472	12.52(12)
Cl12	48j	0.6865	0.1651	0	0.472	12.52(12)
O13	96l	-0.1611	0.2451	-0.2260	0.066	14.1(5)
C13	96l	-0.2152	0.1942	-0.1880	0.066	14.1(5)
H13	96l	-0.2097	0.1946	-0.1304	0.066	14.1(5)
H23	96l	-0.2030	0.1347	-0.2148	0.066	14.1(5)
C23	96l	-0.2990	0.2170	-0.2129	0.066	14.1(5)
H33	96l	-0.3310	0.1668	-0.2406	0.066	14.1(5)
H43	96l	-0.3310	0.2406	-0.1668	0.066	14.1(5)
C33	96l	-0.2871	0.2777	-0.2773	0.066	14.1(5)
H53	96l	-0.3021	0.3359	-0.2555	0.066	14.1(5)
H63	96l	-0.3221	0.2654	-0.3299	0.066	14.1(5)
C43	96l	-0.1994	0.2713	-0.2952	0.066	14.1(5)
H73	96l	-0.1895	0.2297	-0.3429	0.066	14.1(5)
H83	96l	-0.1763	0.3284	-0.3129	0.066	14.1(5)
O14	96l	0.5930	0.5282	0.6216	0.021	14.1(5)
C14	96l	0.5970	0.4474	0.6001	0.021	14.1(5)
H14	96l	0.5409	0.4187	0.6089	0.021	14.1(5)
H24	96l	0.6424	0.4171	0.6306	0.021	14.1(5)
C24	96l	0.6151	0.4417	0.5123	0.021	14.1(5)
H34	96l	0.5617	0.4409	0.4768	0.021	14.1(5)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Tabelle 26 – Fortsetzung von Seite 168

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
H44	96l	0.6502	0.3897	0.4991	0.021	14.1(5)
C34	96l	0.6613	0.5162	0.4970	0.021	14.1(5)
H54	96l	0.7241	0.5052	0.5062	0.021	14.1(5)
H64	96l	0.6502	0.5402	0.4415	0.021	14.1(5)
C44	96l	0.6331	0.5719	0.5623	0.021	14.1(5)
H74	96l	0.6829	0.6030	0.5880	0.021	14.1(5)
H84	96l	0.5935	0.6153	0.5366	0.021	14.1(5)

Tabelle 27: Aus der finalen Rietveld-Verfeinerung erhaltene Atomkoordinaten, statistische Besetzungsfaktoren und atomare Verschiebungsparameter für SOD-2

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Zn	18f	0.06958(8)	0.39768(8)	0.65656(14)	1	6.3(1)
N11	18f	0.0246	0.3431	0.5545	1	9.84(9)
C11	18f	-0.0030	0.3637	0.4939	1	9.84(9)
H11	18f	-0.0086	0.4014	0.4998	1	9.84(9)
N21	18f	-0.0218	0.3242	0.4240	1	9.84(9)
C21	18f	0.0232	0.2864	0.5212	1	9.84(9)
C31	18f	-0.0050	0.2750	0.4407	1	9.84(9)
Cl11	18f	0.0535	0.2418	0.5757	1	9.84(9)
Cl21	18f	-0.0178	0.2135	0.3676	1	9.84(9)
N12	18f	0.0784	0.4870	0.6328	1	9.84(9)
C12	18f	0.0541	0.5232	0.6715	1	9.84(9)
H12	18f	0.0217	0.5061	0.7148	1	9.84(9)
N22	18f	0.0816	0.5869	0.6410	1	9.84(9)
C22	18f	0.1248	0.5303	0.5738	1	9.84(9)
C32	18f	0.1269	0.5918	0.5788	1	9.84(9)
Cl12	18f	0.1695	0.5072	0.5076	1	9.84(9)
Cl22	18f	0.1761	0.6642	0.5212	1	9.84(9)

**Tabelle 28:** Aus der finalen Rietveld-Verfeinerung erhaltene Atomkoordinaten, statistische Besetzungsfaktoren und atomare Verschiebungsparameter für das DMF-haltige SOD-2

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Zn	18f	-0.0697(2)	-0.40728(2)	0.3201(4)	1	4.25(14)
N11	18f	-0.0310	-0.3531	0.4190	1	4.53(11)
C11	18f	-0.0066	-0.3730	0.4853	1	4.53(11)
H11	18f	-0.0124	-0.4157	0	1	4.53(11)
N21	18f	0.0268	-0.3247	0.5453	1	4.53(11)
C21	18f	-0.0117	-0.2892	0.4379	1	4.53(11)
C31	18f	0.0229	-0.2721	1	1	4.53(11)
Cl11	18f	-0.0278	-0.2372	0.3720	1	4.53(11)
Cl21	18f	0.0562	-0.1952	0.5691	1	4.53(11)
N12	18f	-0.1565	-0.4124	0.2967	1	4.53(11)
C12	18f	-0.1929	-0.3893	0.338	1	4.53(11)
H12	18f	-0.1767	-0.3592	0.3837	1	4.53(11)
N22	18f	-0.2557	-0.4152	0.3052	1	4.53(11)
C22	18f	-0.1986	-0.4548	0.2368	1	4.53(11)
C32	18f	-0.2585	-0.4564	0.2419	1	4.53(11)
Cl12	18f	-0.1781	-0.4997	0.1637	1	4.53(11)
Cl22	18f	-0.3288	-0.5044	0.1770	1	4.53(11)
N13	18f	0.3206	0.1620	-0.3531	0.503	10.7(5)
C13	18f	0.2676	0.1677	-0.3968	0.503	10.7(5)
H13	18f	0.2900	0.2139	-0.4355	0.503	10.7(5)
H23	18f	0.2308	0.1680	-0.3510	0.503	10.7(5)
H33	18f	0.2406	0.1254	-0.4410	0.503	10.7(5)
C23	18f	0.3727	0.1621	-0.4065	0.503	10.7(5)
H43	18f	0.3501	0.1178	-0.4494	0.503	10.7(5)
H53	18f	0.4123	0.1612	-0.3667	0.503	10.7(5)
H63	18f	0.3965	0.2080	-0.4470	0.503	10.7(5)
O13	18f	0.2813	0.1602	-0.2193	0.503	10.7(5)
H73	18f	0.3617	0.1515	-0.2344	0.503	10.7(5)
C33	18f	0.3227	0.1574	-0.2649	0.503	10.7(5)
N14	18f	0.0018	0.0080	-0.9242	0.12	10.7(5)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Tabelle 28 – Fortsetzung von Seite 170

Atom	Wykoff-Position	$x$	$y$	$z$	sBf	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
C14	18f	-0.0623	-0.0159	-0.9673	0.12	10.7(5)
H14	18f	-0.1049	-0.0439	-0.9227	0.12	10.7(5)
H24	18f	-0.0671	-0.0503	-1.0201	0.12	10.7(5)
H34	18f	-0.0646	0.0272	-0.9944	0.12	10.7(5)
C24	18f	0.0625	0.0409	-0.9760	0.12	10.7(5)
H44	18f	0.0510	0.0431	-1.0452	0.12	10.7(5)
H54	18f	0.0902	0.0134	-0.9701	0.12	10.7(5)
H64	18f	0.0935	0.0928	-0.9534	0.12	10.7(5)
O14	18f	-0.0422	-0.0212	-0.7903	0.12	10.7(5)
H74	18f	0.0551	0.0206	-0.8071	0.12	10.7(5)
C34	18f	0.0069	0.0027	-0.8365	0.12	10.7(5)
N15	18f	0.6233	0.3137	-0.0575	0.265	10.7(5)
C15	18f	0.6539	0.3691	0.0040	0.265	10.7(5)
H15	18f	0.6177	0.3855	0.0207	0.265	10.7(5)
H25	18f	0.6979	0.4118	-0.0251	0.265	10.7(5)
H35	18f	0.6700	0.3548	0.0642	0.265	10.7(5)
C25	18f	0.6205	0.2504	-0.0385	0.265	10.7(5)
H45	18f	0.6240	0.2440	0.0321	0.265	10.7(5)
H55	18f	0.6625	0.2495	-0.0711	0.265	10.7(5)
H65	18f	0.5725	0.2078	-0.0616	0.265	10.7(5)
O15	18f	0.5707	0.2781	-0.1859	0.265	10.7(5)
H75	18f	0.6079	0.3718	-0.1512	0.265	10.7(5)
C35	18f	0.6009	0.3236	-0.1350	0.265	10.7(5)





## 7.6 Veröffentlichungen

### Schriftliche Veröffentlichungen

*A Zeolitic Imidazolate Framework with Conformational Variety: Conformational Polymorphs versus Frameworks with static Conformational Disorder*

**Sergej Springer**, Igor A. Baburin, Thea Heinemeyer, Jan Gerrit Schiffmann, Leo van Wüllen, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

*CrystEngComm* **2016**, DOI: 10.1039/C6CE00312E

*Insight into Fast Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework-71 by In Situ Time-Resolved Light and X-Ray Scattering Experiments*

Sanjib Saha, **Sergej Springer**, Maria E. Schweinefuß, Diego Pontoni, Michael Wiebcke, Klaus Huber

*Cryst. Growth Des.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01594

*Aqueous Synthesis of PEGylated Quantum Dots with Increased Colloidal Stability and Reduced Cytotoxicity*

Mehriban Ulusoy, Rebecca Jonczyk, Johanna-Gabriela Walter, **Sergej Springer**, Antonina Lavrentieva, Frank Stahl, Mark Green, Thomas Scheper

*Bioconjugate Chem.* **2016**, 27, 414–426.

*Nanocrystals and Nanomaterials of Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks*

**Sergej Springer**, Alexandra Satalov, Jann Lippke, Michael Wiebcke

*Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 161–170.

*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 Trans.* **2014**, 43, 3528–3536.

*Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering*

Janosch Cravillon, Roman Nayuk, **Sergej Springer**, Armin Feldhoff, Klaus Huber, Michael Wiebcke

*Chem. Mater.* **2011**, 23, 2130–2141.

## Vorträge

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

**Sergej Springer**, Sanjib Saha, Igor A. Baburin, Stefano Leoni, Klaus Huber, Michael Wiebcke

Berichtskolloquium des DFG-SPP 1415: Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen (KNG) – Präparation, Charakterisierung und *in-situ*-Untersuchung der Bildungsmechanismen **2015**, Bad Sooden-Allendorf.

*Exploring the Polymorphism and Crystallization Mechanisms in a ZIF-System: Syntheses, In Situ Studies and DFT Calculations*

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

27. Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg.

## Poster

*A Novel SOD-type ZIF: Rietveld Analysis and DFT-Calculations*

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

17. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker **2014**, Dresden.

*Synthesis of ZIF-71 Investigated In Situ Using Time-Resolved X-Ray and Light Scattering Experiments*

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

17. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker **2014**, Dresden.

*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 A. Baburin, Klaus Huber, Stefano Leoni, Michael Wiebcke

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

*Modulated Synthesis and Characterization of a Novel ZIF*

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

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

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

*Fine-Tuning of ZIF-8 Nanocrystal Size*

Janosch Cravillon, **Sergej Springer**, Roman Nayuk, Klaus Huber, Michael Wiebcke  
23. Deutsche Zeolith-Tagung **2011**, Erlangen.

## 7.7 Lebenslauf

### Sergej Springer

**Geburtsdatum** 15. August 1986  
**Geburtsort** Kotschkor-Ata  
**Staatsangehörigkeit** deutsch  
**Ausbildungsabschluss** Master of Science (M. Sc.)

### Akademische Ausbildung

- ab 12 / 2012 **Promotion zum Dr. rer. nat.**  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Behrens  
Institut für Anorganische Chemie  
Leibniz Universität Hannover
- 10 / 2010 – 10 / 2012 **Studium im Masterstudiengang Material- und Nanochemie**  
Leibniz Universität Hannover  
Titel der Masterarbeit: „Nano- und Mikrokristalle von Metallimidazolaten“
- 10 / 2007 – 10 / 2010 **Studium im Bachelorstudiengang Chemie**  
Leibniz Universität Hannover  
Titel der Bachelorarbeit: „Synthese und Charakterisierung von ZIF-8 Nanomaterialien“

### Wehrdienst

- 10 / 2006 – 03 / 2007 **Krafffahrer C1**  
Unteroffizierschule des Heeres  
Lehrgruppe B, Münster
- 07 / 2006 – 10 / 2006 **Allgemeine Grundausbildung**  
7./Logistikbataillon 3, Schwanewede

### Abitur

- 08 / 2003 – 06 / 2006 **Gymnasium**  
Georgianum, Lingen  
Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife