



# Abstimmung des Hochdruckphasenverhaltens hochkomprimierbarer zeolithischer Imidazolaterüstverbindungen: Vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Porenverschluss durch Linkersubstitution

Jianbo Song, Roman Pallach, Louis Frenzel-Beyme, Pascal Kolodzeiski, Gregor Kieslich, Pia Vervoorts, Claire L. Hobday, und Sebastian Henke\*

**Abstract:** Das Hochdruckverhalten von flexiblen Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) des Typs  $ZIF-62$  und der chemischen Zusammensetzung  $M(im)_{2-x}(bim)_x$  wird vorgestellt ( $M^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}$ ;  $im^- =$  Imidazolat;  $bim^- =$  Benzimidazolat,  $0.02 \leq x \leq 0.37$ ). Mittels Hochdruck-Pulverröntgendiffraktion wird gezeigt, dass die Materialien unter einem hydrostatischen Druck von bis zu 4000 bar reversibel von einer offenporigen (open pore, *op*) in eine geschlossenporige (closed pore, *cp*) Phase kontrahieren. Eine sukzessive Erhöhung des *bim*<sup>-</sup>-Anteils (*x*) verstärkt das Netzwerk und führt zu einem höheren Schwellendruck für den Übergang von der *op*- zur *cp*-Phase, wohingegen die Volumenkontraktion während des Übergangs abnimmt. Bemerkenswert ist, dass der typische diskontinuierliche Übergang von der *op*- zur *cp*-Phase (erster Ordnung) für  $x \geq 0.35$  ein ungewöhnlicher kontinuierlicher Übergang wird (zweiter Ordnung). Dies ermöglicht eine kontinuierliche Feinabstimmung des Hohlraumvolumens und der Porengröße des Materials durch Anpassung des Drucks und eröffnet somit neue Möglichkeiten für den Einsatz von MOFs in druckschaltbaren Systemen, Membranen und Aktuatoren.

## Einleitung

Responsive Materialien, die ihre physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Umgebung drastisch verändern, sind von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer energieeffizienter Technologien.<sup>[1–3]</sup> Flexible Metallorganische Gerüstverbindungen (Metal–Organic Frameworks, MOFs)<sup>[4,5]</sup> stellen eine hochgradig variable Familie responsiver poröser Materialien dar, die Anwendungen in der Gas-<sup>[6,7]</sup> und Energiespeicherung,<sup>[8]</sup> der Molekültrennung<sup>[9]</sup> und der Sensorik<sup>[10,11]</sup> finden könnten. In Reaktion auf verschiedene Stimuli durchlaufen typische flexible MOFs Phasenübergänge erster Ordnung zwischen zwei verschiedenen Zuständen mit deutlich unterschiedlicher Porosität und Dichte.<sup>[12]</sup> Stimuli sind hierbei meist die Ad-/Desorption von Gastmolekülen oder Temperaturänderungen.<sup>[4,12–16]</sup> Zahlreiche frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die responsiven Eigenschaften flexibler MOFs durch Austausch oder Modifikation der entsprechenden anorganischen oder organischen Bausteine der Materialien eingestellt werden können, z. B. durch Austausch von Metallionen oder durch Funktionalisierung des organischen Linkers.<sup>[16]</sup> Dies bietet die Möglichkeit, die Responsivität des Materials für eine bestimmte Anwendung anzupassen.<sup>[4,5,13,14,17,18]</sup>

Neben ihrer Ansprache auf die Adsorption von Gästen und die Temperatur hat die Ansprache flexibler MOFs auf mechanischen Druck zuletzt immer mehr Aufmerksamkeit erregt, nicht nur wegen ihrer Bedeutung für die Formung und Pelletierung von MOFs für Anwendungen in der Katalyse und Sorption, sondern auch für die Erforschung neuer Anwendungen, etwa als Stoßdämpfer.<sup>[19–24]</sup> Mehrere Derivate der Familie MIL-47/MIL-53 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier,  $M(X)(bdc)$ ;  $M = V^{4+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ ;  $X = O^{2-}, OH^-, F^-$ ;  $bdc^{2-} = 1,4$ -Benzoldicarboxylat)<sup>[25]</sup> zeigen unter mechanischem Druck Phasenübergänge erster Ordnung von einer großporigen (large pore, *lp*) zu einer engporigen (narrow pore, *np*) Phase.<sup>[20,21,23,26]</sup> Aufgrund der weinregalartigen Struktur dieser Materialien ist der Übergang von der *lp*- zur *np*-Phase hochgradig anisotrop und beinhaltet eine starke Kompression des Netzwerks entlang einer Richtung, die geometrisch mit einer Expansion senkrecht dazu gekoppelt ist. Ein stark verwandtes strukturelles Verhalten wurde für MOFs des Typs  $M_2(fu-bdc)_2(dabco)$  ( $M^{2+} = Zn^{2+}, Cu^{2+}$ ;  $fu-bdc^{2-} =$  dialkoxyfunktionalisiertes  $bdc^{2-}$ ,  $dabco = 1,4$ -Diazabicyclo[2.2.2]octan) nachgewiesen, die ebenfalls eine weinregalartige Struktur aufweisen.<sup>[13,27–30]</sup> Sowohl für die MIL-

[\*] J. Song, R. Pallach, L. Frenzel-Beyme, P. Kolodzeiski, Prof. Dr. S. Henke

Anorganische Materialchemie  
Fakultät für Chemie & Chemische Biologie  
Technische Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)  
E-mail: sebastian.henke@tu-dortmund.de

Dr. G. Kieslich, Dr. P. Vervoorts  
Fakultät für Chemie, Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)

Dr. C. L. Hobday  
Centre for Science at Extreme Conditions und EaStCHEM School of Chemistry  
The University of Edinburgh, King's Buildings  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3FJ (Großbritannien)

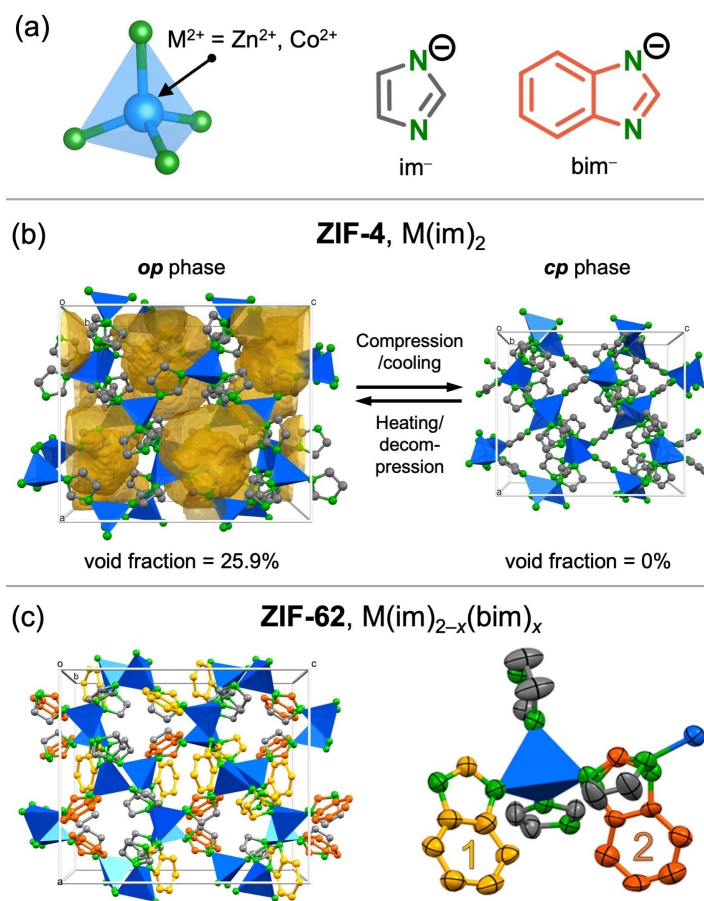
© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

47/MIL-53-Materialien als auch für die MOFs des Typs  $M_2(\text{fu-bdc})_2(\text{dabco})$  konnte gezeigt werden, dass sowohl die Art des Metallions als auch die Funktionalisierung des organischen Linkers den Übergangsdruck der *lp*-zu-*np*-Phasenumwandlung beeinflussen.<sup>[21,23,26,29,31,32]</sup> Der genaue Einfluss solcher Modifikationen auf das Phasenverhalten flexibler MOFs ist jedoch schwer vorherzusagen. Daher muss eine Methodik für die Einstellung der supramolekularen Mechanik flexibler MOFs entwickelt werden.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass das mechanische Hochdruckverhalten eines flexiblen MOF-Systems durch die Herstellung von Linker-Mischkristallen (festen Lösungen) sehr präzise eingestellt werden kann. Als flexible MOF-Plattform wird die etablierte zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindung ZIF-4 verwendet.<sup>[34–38]</sup> ZIF-4 besteht aus tetraedrisch koordinierten, zweiwertigen Metallkationen  $M^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ ), die über die Stickstoffe von Imidazolat-Linkern ( $\text{im}^-$ ) verbrückt sind (Abbildung 1a). ZIF-4 weist die chemische Zusammensetzung  $M(\text{im})_2$  auf und kristallisiert in einem zeolithartigen Netzwerk mit der *cag*-Topologie mit der Raumgruppe *Pbca*. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass sich ZIF-4 von der gastfreien *op*-Phase in eine stark kontrahierte *cp*-Phase umwandelt, wenn das Material

im Vakuum auf Temperaturen unter 140 K gekühlt<sup>[33]</sup> wird oder wenn es hydrostatisch komprimiert wird. Bei letzterem liegt der Phasenübergangsdruck, abhängig von dem verwendeten druckübertragenden Medium (Pressure Transmitting Medium, PTM), der Kompressionsrate und dem gewählten Metallion ( $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ ), zwischen 280 und 5000 bar.<sup>[19,39,40]</sup> Die Netzwerkkonnektivität bleibt vollständig erhalten, während sich das Material nahezu isotrop um etwa 23% zusammenzieht. Die starke Kontraktion wird durch erhebliche Rotationen der  $\text{im}^-$ -Linker (bis zu  $69.3^\circ$ ) um die M-N-Bindungen erreicht, was zu einer Ineinanderfaltung des Netzwerks führt.<sup>[33]</sup> Die *op*-Phase weist einen für Gäste zugänglichen Porenanteil von 25.9% des Kristallvolumens auf, der in der *cp*-Phase eliminiert ist (Abbildung 1b; der Porenanteil wurde auf der Grundlage der veröffentlichten Kristallstrukturen<sup>[33]</sup> mit geometrisch hinzugefügten H-Atomen unter Verwendung eines Sondenradius von 1.5 Å berechnet).

Es ist bekannt, dass einige der  $\text{im}^-$ -Linker in ZIF-4 gegen sperrigere Benzimidazole ( $\text{bim}^-$ ) ausgetauscht werden können, wobei Netzwerkstruktur und Topologie unverändert bleiben. Die entsprechenden Materialien mit der allgemeinen chemischen Formel  $M(\text{im})_{2-x}(\text{bim})_x$  sind unter



**Abbildung 1.** a) Schematische Darstellung der Bausteine von ZIF-4 und ZIF-62. b) Darstellung des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangs von ZIF-4, wobei der freie Raum in den Kristallstrukturen<sup>[33]</sup> gelb hervorgehoben ist. c) Abbildung der Elementarzelle (links) und der asymmetrischen Einheit (rechts) der Kristallstruktur des gastfreien ZIF-62 (*op*-Phase) aus der vorliegenden Arbeit. Die partiell besetzten  $\text{bim}^-$ -Linker an den symmetrieunabhängigen Positionen 1 und 2 sind hervorgehoben.

dem Namen ZIF-62 bekannt und wurden erstmals für  $M^{2+} = Zn^{2+}$  und  $x=0.25$  beschrieben.<sup>[41]</sup> Das Cobalt-Derivat wurde zu einem späteren Zeitpunkt beschrieben.<sup>[42]</sup> L. Frenzel-Beyme et al. haben kürzlich nachgewiesen, dass ZIF-62 und ZIF-4 kontinuierliche Mischkristalle mit  $x$  im Bereich von 0 (für ZIF-4) bis 0.35 bilden.<sup>[43]</sup> In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass  $x$  die Schmelztemperatur der ZIFs beeinflusst, was vorteilhaft für die Herstellung von ZIF-Gläsern<sup>[44,45]</sup> bei niedrigeren Temperaturen ist.

In der vorliegenden Arbeit wird das strukturelle Verhalten von acht verschiedenen Mischkristallen der ZIF-62-Familie mittels Hochdruck-Röntgenpulverdiffraktometrie (High-Pressure Powder X-ray Diffraction, HP-PXRD) im Druckbereich von Atmosphärendruck bis 4000 bar untersucht. Unterstützende Einblicke in das entsprechende Tiefemperaturverhalten der Materialien werden mittels PXRD bei variabler Temperatur (VT) im Bereich von 300 K bis 100 K gewonnen. Die Messdaten zeigen, dass das Hochdruckphasenverhalten der Materialien systematisch eingestellt werden kann, indem der Anteil ( $x$ ) von  $bim^-$  im Material präzise angepasst wird, was zu (i) einer Verstärkung der Gerüststruktur und folglich zu einer Verschiebung des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangsdrucks zu höheren Drücken, (ii) einer gleichzeitigen Verringerung der Volumenänderung ( $\Delta V$ ) beim Übergang und (iii) dem Wandel von einem diskontinuierlichen (erster Ordnung) zu einem kontinuierlichen (zweiter Ordnung) Phasenübergang mit zunehmendem  $x$  führt. Strukturverfeinerungen auf der Grundlage der HP-PXRD-Daten (Rietveld-Methode<sup>[46,47]</sup>) zeigen, dass der kontinuierliche Übergang von der *op*- zur *cp*-Phase eine genaue Einstellung des Porenvolumens und der Porengröße des Materials durch die Wahl des entsprechenden Drucks ermöglicht. Unsere Arbeit liefert einen Leitfaden für die gezielte Feinabstimmung der supramolekularen Mechanik flexibler MOFs und schafft damit die Voraussetzungen für deren Anwendung in druckschaltbaren Membranen, Nano-dämpfern oder nanoskopischen Aktuatoren.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese

Acht verschiedene ZIF-62(M)- $bim_x$ -Mischkristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $M(im)_{2-x}(bim)_x$  (mit  $M^{2+} = Zn^{2+}$  oder  $Co^{2+}$ ) sowie die Referenzverbindung ZIF-4(Zn) wurden gemäß den literaturbekannten Verfahren hergestellt (sechs ZIF-62(Zn)- $bim_x$ -Proben mit  $x = 0.02, 0.05, 0.17, 0.25, 0.30$  und  $0.35$ ; zwei ZIF-62(Co)- $bim_x$ -Materialien mit  $x = 0.27$  und  $0.37$ ; für weitere Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen).<sup>[41,43]</sup> Nach dem Waschen und dem Lösungsmittelaustausch wurden die ZIF-Einkristalle unter hohem dynamischem Vakuum bei 120 °C evakuiert, um die gastfreien porösen Kristalle zu erhalten. Die vollständige Entfernung aller Lösungsmittelgäste wurde durch Festkörper-FTIR-Spektroskopie (Abbildung S1) sowie durch Flüssigphasen-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3 in den Hintergrundinformationen) sichergestellt. Der Anteil an

$bim^-$  pro Formeleinheit ( $x$ ) wurde ebenfalls mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

### Einkristallröntgenbeugung

Gastfreie Einkristalle aller ZIF-62(M)- $bim_x$ -Mischkristalle wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugung untersucht. Alle Verbindungen weisen die *cag*-Topologie auf und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrischen Einheiten weisen zwei unabhängige  $M^{2+}$ -Kationen und vier unabhängige Linker vom Imidazolol-Typ auf. In allen Verbindungen besetzen die  $bim^-$ -Linker zwei der vier kristallographisch unabhängigen Linkerpositionen partiell (in Abbildung 1c als Position **1** und **2** hervorgehoben). Für  $x=0.02$  konnte  $bim^-$  nur an der Position **1** lokalisiert werden, während  $bim^-$  Position **1** und **2** für  $x \geq 0.05$  partiell besetzt (siehe Tabelle S2). Bemerkenswert ist, dass der  $bim^-$ -Linker an der Position **2** zur Vermeidung von ungünstigen sterischen Wechselwirkungen eine andere Orientierung aufweist als der kleinere *im^-*-Linker an der gleichen Position.

### Röntgenpulverdiffraktometrie bei niedriger Temperatur

Das Tiefemperaturverhalten ausgewählter Vertreter der ZIF-62(M)- $bim_x$ -Materialien wurde mit dem Verhalten der hochflexiblen Ausgangsverbindung ZIF-4(Zn) verglichen. Hochauflösende VT-PXRD-Messungen gemörserter Pulverproben wurden an der Beamline P02.1 von PETRA III bei DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Deutschland) aufgenommen. Hierbei wurden die Materialien von 300 K auf 100 K abgekühlt, und es wurde alle 10 K ein Beugungsbild aufgenommen. Entsprechend der Literatur<sup>[33]</sup> beginnt die *op*-zu-*cp*-Umwandlung von ZIF-4(Zn) bei 190 K und ist bei 110 K abgeschlossen. Mit Ausnahme von ZIF-62(Zn)- $bim_{0.02}$  verbleiben alle untersuchten Mischkristalle in der *op*-Phase, wenn sie auf 100 K abgekühlt werden. Bei Temperaturen unter 150 K erscheinen in den VT-PXRD-Daten von ZIF-62(Zn)- $bim_{0.02}$  schwache Reflexe, die mit der *cp*-Phase assoziiert sind. Die *cp*-Phase bleibt jedoch auch bei 100 K eine Minderheit im Beugungsmuster. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bereits sehr geringe Mengen an  $bim^-$  einen entscheidenden Einfluss auf die Potentialhyperfläche dieser Materialien haben und somit die Umwandlung in die enthalpisch begünstigte *cp*-Phase behindern. Man beachte, dass für  $x=0.02$  nur 1% aller Linker im Material  $bim^-$  sind (das entspricht nur 0.32  $bim^-$ -Linkern pro Elementarzelle).

Auf Grundlage von Elementarzellenparametern, die aus der strukturlosen Profilverfeinerung (Le-Bail-Methode)<sup>[48]</sup> der temperaturabhängigen PXRD-Daten abgeleitet wurden, wurden die Wärmeausdehnungskoeffizienten (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) der *op*-Phasen der ZIF-62(M)- $bim_x$ -Materialien bestimmt. Der volumetrische CTE bei 110 K sinkt mit zunehmendem  $x$  von ca.  $600 \times 10^{-6} K^{-1}$  für ZIF-62(Zn)- $bim_{0.02}$  auf nur noch ca.  $100 \times 10^{-6} K^{-1}$  für ZIF-62(Zn)- $bim_{0.35}$  (die linearen CTEs sind in Abschnitt 7 der

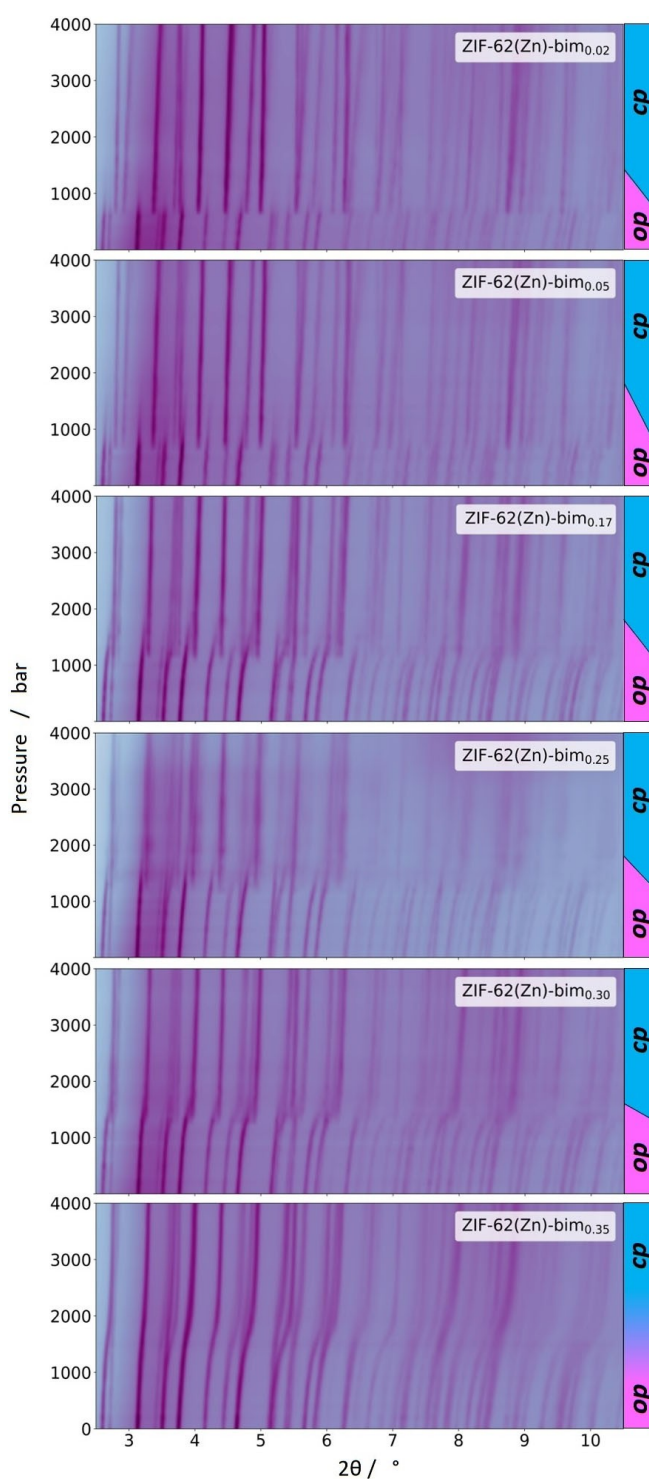
Hintergrundinformationen zu finden). Dies veranschaulicht die fortlaufende Verstärkung und abnehmende Flexibilität der ZIF-62(M)-bim<sub>x</sub>-Derivate mit zunehmendem  $x$ .

### Hochdruck-Pulver-Röntgenbeugung

Das Hochdruckverhalten der ZIF-62(M)-bim<sub>x</sub>-Derivate wurde in einem Druckbereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar mit Hilfe einer hydraulischen Druckzelle an der Beamline I15 der Diamond Light Source (Oxon, UK) untersucht.<sup>[27,39,49,50]</sup> Mit diesem Aufbau können qualitativ hochwertige PXRD-Daten von weichen und flexiblen MOFs mit einer hohen Druckauflösung aufgenommen werden (die Druckstufengröße betrug 100 bar von 1 bis 2000 bar und 250 bar von 2000 bis 4000 bar). Die Pulver der gastfreien ZIFs wurden zusammen mit Silikonöl (AP 100) als PTM in Kunststoffkapillaren gefüllt und anschließend mit der Epoxidklebepaste Araldite-2014-1 versiegelt. Die HP-PXRD-Daten der ZIF-62(Zn)-bim<sub>x</sub>-Materialien sind in Abbildung 2 in Form von Konturplots dargestellt. Die entsprechenden Daten der verwandten ZIF-62(Co)-bim<sub>x</sub>-Derivate sind in Abbildung S31 gezeigt. Im Gegensatz zur Abwesenheit eines Phasenübergangs in fast allen VT-PXRD-Experimenten findet bei allen ZIF-Proben durch die Einwirkung des mechanischen Drucks ein Übergang von der *op*- zur *cp*-Phase statt (beide Phasen weisen die gleiche orthorhombische Raumgruppe *Pbca* auf).

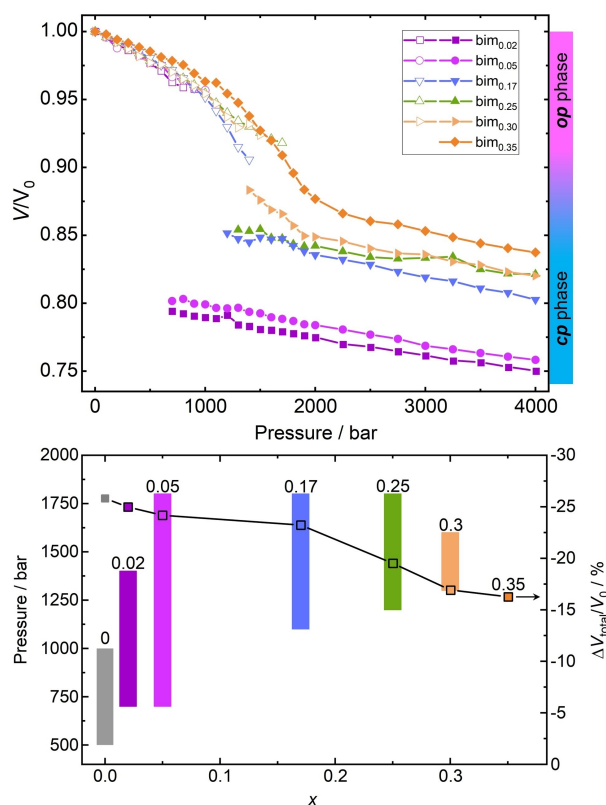
Um ein detailliertes Bild des Hochdruckverhaltens dieser Mischkristalle zu zeichnen, wurden die HP-PXRD-Daten der einzelnen Materialien nacheinander mittels Profilverfeinerung (Le-Bail-Methode) analysiert.<sup>[48]</sup> Begonnen wurde mit Referenzparametern für die *op*-Phase, die der Einkristallröntgenbeugung entstammen. Die *cp*-Phasen wurden mit Elementarzellenparametern angepasst, die aus der literaturbekannten *cp*-Phase von ZIF-4 bei niedrigen Temperaturen entlehnt wurden.<sup>[33]</sup> Die resultierende Entwicklung der Elementarzellvolumina als Funktion des Drucks, die Gesamtvolumenänderung bei Kompression von Umgebungsdruck auf 4000 bar sowie die Phasenübergangsbereiche sind in Abbildung 3 dargestellt. Die folgenden Trends werden für das Hochdruckverhalten der ZIF-62(Zn)-bim<sub>x</sub>-Materialien als Funktion von  $x$  beobachtet:

- (i) Der Schwellendruck für den Übergang von *op* zu *cp* steigt mit zunehmendem  $x$  kontinuierlich von 700 bar für  $x=0.02$  auf 1300 bar für  $x=0.30$ . Man beachte, dass der Schwellendruck für den Übergang von ZIF-4(Zn) ( $x=0$ ) in einer früheren Studie unter Verwendung desselben Versuchsaufbaus und PTMs bei 500 bar lag.<sup>[39]</sup>
- (ii) Der Übergangsbereich, in dem beide Phasen, *op* und *cp*, vorhanden sind, wird zunächst von  $x=0.02$  bis  $x=0.05$  breiter, wird dann mit weiter steigendem  $x$  wieder deutlich schmaler und verschwindet schließlich bei  $x=0.35$  vollständig.
- (iii) Während das Elementarzellvolumen der *op*-Phase bei 1 bar für alle Derivate ähnlich ist ( $4287.1(3) \text{ \AA}^3$  bis  $4341.7(4) \text{ \AA}^3$ ), steigt das Elementarzellvolumen der *cp*-Phase bei 4000 bar von  $3248.4(8) \text{ \AA}^3$  für  $x=0.02$  auf



**Abbildung 2.** Konturenkarten der HP-PXRD-Daten der ZIF-62(Zn)-bim<sub>x</sub>-Proben. Jede Karte wurde aus 29 PXRD-Datensätzen erstellt, die an Druckpunkten zwischen 1 bar und 4000 bar aufgenommen wurden. Der Übergang von *op* zu *cp* ist für  $x \leq 0.30$  diskontinuierlich (erster Ordnung), während er für  $x = 0.35$  kontinuierlich ist (zweiter Ordnung). Die Bereiche der *op*- (pink) und *cp*-Phasenstabilität (cyan) sowie die Übergangsbereiche sind auf der rechten Seite hervorgehoben.

$3635.5(10) \text{ \AA}^3$  für  $x=0.35$ . Die Volumenkompression bei 4000 bar beträgt 24.8% für  $x=0.02$  und 16.7% für



**Abbildung 3.** Oben: relatives Volumen der ZIF-62(Zn)- $bim_x$ -Materialien als Funktion des mechanischen Drucks. Unten: Übergangsdruckbereich (Balken) und Gesamtvolumenkontraktion (relative Volumenänderung von 1 bar bis 4000 bar, quadratische Symbole) von ZIF-62(Zn)- $bim_x$ . Literaturdaten des prototypischen ZIF-4 ( $x=0$ ) sind zum Vergleich beigefügt.<sup>[39]</sup> Die Linien dienen lediglich als Orientierungshilfe.

$x=0.35$ . Ebenso wird die Volumenänderung  $\Delta V$  beim Phasenübergang mit zunehmendem  $x$  kleiner.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Austausch von bereits geringen Mengen an  $im^-$  gegen  $bim^-$  im ZIF-4/ZIF-62-System zu einer deutlichen Verstärkung der Gerüststruktur und damit zu einer Verschiebung des Übergangsdrucks führt. Die  $cp$ -Phasen der Materialien mit höherem  $bim^-$ -Gehalt besitzen naturgemäß ein größeres Elementarzellvolumen, da die größeren  $bim^-$ -Linker mehr Platz benötigen und somit eine weitere Kontraktion der Gerüststrukturen verhindern. Der größere Druckbereich des Übergangs von der  $op$ - zur  $cp$ -Phase der Materialien mit  $x=0.02$  und  $x=0.05$  könnte auf eine größere Heterogenität dieser Proben auf lokaler Ebene zurückzuführen sein (d.h. nanoskalige Regionen mit höherem oder niedrigerem  $bim^-$ -Anteil als der durchschnittliche Wert  $x$ ). Eine Verengung des Übergangsbereichs mit weiter steigendem  $x$  deutet auf eine homogenere Verteilung der  $bim^-$ -Linker in diesen Materialien hin.

Wie für Übergänge flexibler MOFs typisch, ist der Übergang von der  $op$ - zur  $cp$ -Phase für alle Verbindungen mit  $x \leq 0.30$  erster Ordnung (d.h. einer diskontinuierlichen Volumenänderung). Dies wird durch das Verschwinden der zur  $op$ -Phase gehörenden Reflexe bei gleichzeitigem Auftre-

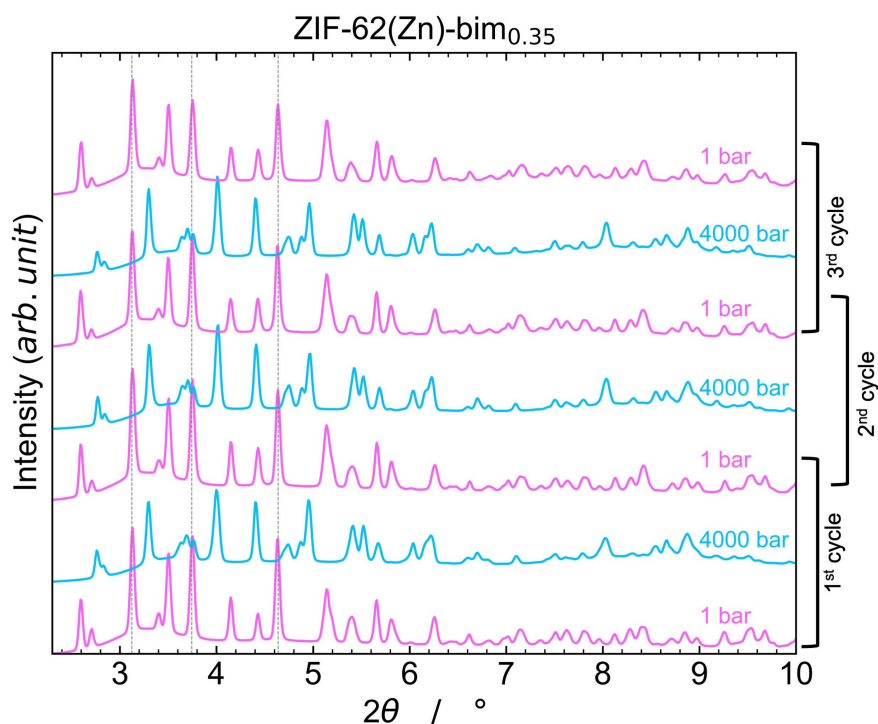
ten der zur  $cp$ -Phase gehörenden Reflexe in den Bereichen des Phasenübergangs deutlich. Bemerkenswerterweise ist die Situation für  $x=0.35$  deutlich anders: Die zur  $op$ -Phase gehörenden Reflexe verschieben sich gleichmäßig zu höheren Winkeln und gehen kontinuierlich in das Beugungsmuster der  $cp$ -Phase über. Dieses Verhalten wird als Phasenübergang zweiter Ordnung identifiziert und beinhaltet eine kontinuierliche Volumenänderung. Obwohl die Materialien mit  $x \leq 0.30$  während des Phasenübergangs erster Ordnung sowohl die  $op$ - als auch die  $cp$ -Phase in unterschiedlichen Mengen aufweisen, besitzt das Material mit  $x=0.35$  bei jedem Druck nur eine wohldefinierte Einzelphase. Aus thermodynamischer Sicht wird durch die Substitution von weiteren  $im^-$  durch  $bim^-$  im ZIF-62 die Potentialhyperfläche des Systems flacher, so dass immer mehr Zustände zwischen den  $op$ - und den  $cp$ -Zuständen verfügbar sind. Für  $x=0.35$  weist das Material einen kontinuierlichen Bereich von Zuständen zwischen vollständig geöffnet und geschlossen auf, wobei jeder dieser Zustände durch Anpassung des Drucks zugänglich ist.

Die beiden Cobalt-basierten Materialien ZIF-62(Co)- $bim_{0.27}$  und ZIF-62(Co)- $bim_{0.37}$  zeigen ein Phasenverhalten analog zu den entsprechenden ZIF-62(Zn)- $bim_x$ -Materialien mit ähnlichen  $x$ , allerdings verschoben zu höheren Übergangsdrücken. ZIF-62(Co)- $bim_{0.27}$  durchläuft einen diskontinuierlichen  $op$ -zu- $cp$ -Phasenübergang erster Ordnung, der bei 1700 bar beginnt, was etwa 500 bar höher ist als bei ZIF-62(Zn)- $bim_{0.25}$ . Das Derivat ZIF-62(Co)- $bim_{0.37}$  zeigt wiederum einen kontinuierlichen  $op$ -zu- $cp$ -Übergang zweiter Ordnung, vergleichbar mit ZIF-62(Zn)- $bim_{0.35}$ . Der höhere Phasenübergangsdruck der Cobalt-basierten ZIFs kann durch eine etwas stärkere und gerichtete Ligand-Metall-Bindung für ZIF-62(Co)- $bim_x$  im Vergleich zu ZIF-62(Zn)- $bim_x$  erklärt werden. Dies liegt in der höheren Elektronegativität (1.65 für Zn und 1.88 für Co) und der unterschiedlichen Valenzelektronenkonfiguration ( $3d^{10}$  für  $Zn^{2+}$  vs.  $3d^7$  für  $Co^{2+}$ ) des Cobalts begründet.<sup>[19]</sup>

Es ist erwähnenswert, dass alle druckinduzierten  $op$ -zu- $cp$ -Phasenübergänge der untersuchten ZIF-62(M)- $bim_x$ -Materialien nach Entlastung auf Umgebungsdruck vollständig reversibel sind. Darüber hinaus wurden für ausgewählte Vertreter zyklische Drucksprungexperimente zwischen 1 bar und 4000 bar durchgeführt (Abbildung 4 und Abschnitt 9 der Hintergrundinformationen). Die Daten zeigen, dass die Materialien wiederholt den  $op$ -zu- $cp$ -Phasenübergang durchlaufen, ohne dass es zu einem Verlust an Kristallinität kommt. Darüber hinaus ändert sich die Peakbreite der Reflexe während der Druckzyklen nicht signifikant, was darauf hindeutet, dass es zu keiner Verringerung der Kristallitgröße und zu keiner Ausbildung von Mikrospannungen kommt (Abbildung S40).

### Kompressionsmodul und Kompressibilität

Auf Grundlage empirischer Anpassungen der druckabhängigen Elementarzellenparameter aus den Profilanpassungen der HP-PXRD-Daten wurden die druckabhängigen linearen Kompressibilitäten, Volumenkompressibilitäten und Kom-



**Abbildung 4.** Gestapelte HP-PXRD-Daten von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0.35</sub>, aufgenommen mit zyklischen Drucksprüngen zwischen 1 bar (pink, *op*-Phase) und 4000 bar (cyan, *cp*-Phase).

pressionsmodul sowie die Kompressionsarbeit für alle ZIF-62(M)-bim<sub>x</sub>-Materialien bestimmt (siehe Abschnitt 11 und 12 der Hintergrundinformationen). Die bei Erhöhung des Drucks von Atmosphärendruck auf 4000 bar an den Gerüstmaterialien geleistete Kompressionsarbeit liegt zwischen 18 und 25 J g<sup>-1</sup> (Abbildung S98). Die im Druckbereich bis 4000 bar in den Gerüstmaterialien gespeicherte Energie ist bei höheren Werten von *x* generell geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Drücken durch die geringere Volumenänderung ( $\Delta V_{\text{total}}/V_0$ ) bei zunehmendem *x* ausgeglichen wird.

Die bei 1 bar bestimmten Kompressionsmodul ( $K_0$ ) der *op*-Phasen steigen von  $2.3 \pm 0.1$  GPa auf  $4.1 \pm 0.5$  GPa, wenn *x* von 0.02 auf 0.35 erhöht wird. Dieser Befund bestätigt die erhöhte Steifigkeit der Gerüstmaterialien bei fortschreitendem Austausch von im<sup>-</sup> gegen bim<sup>-</sup>. Bei steigendem Druck nehmen die Kompressionsmoduln der *op*-Phasen kontinuierlich ab, was belegt, dass die Gerüstmaterialien leichter komprimierbar werden, je näher sie zur *op*-zu-*cp*-Phasenumwandlung kommen (Abbildung S97). Auch wenn ein solches druckerweichendes Verhalten für herkömmliche Festkörper ungewöhnlich ist, wurde es auch bei anderen porösen Gerüstverbindungen beobachtet<sup>[49,51]</sup> und kann als Anzeichen für eine druckinduzierte Flexibilität (d.h. einen Phasenübergang) angesehen werden. Naturgemäß sind die Kompressionsmoduln der entsprechenden *cp*-Phasen bei erhöhtem Druck (4000 bar) größer ( $4.00 \pm 0.45$  GPa bis  $8.81 \pm 1.49$  GPa), was auf ihre dichteren, nicht porösen Gerüststrukturen zurückzuführen ist.

Auf die ungewöhnliche Kompressibilität des kontinuierlich kontrahierenden ZIF-62(Zn)-bim<sub>0.35</sub> wird hier näher

eingegangen. Die *V*-*p*-Kurve von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0.35</sub> (Abbildung 3) zeigt, dass das Material im niedrigeren Druckbereich von 0 bis 1100 bar nur um etwa 3.8% komprimiert (die geringste Kompression aller hier untersuchten Materialien). Im mittleren Bereich von 1200 bis 2000 bar weist die Gerüstverbindung mit einer weiteren Kontraktion um zusätzliche 8.6% eine bemerkenswert starke Reaktion auf den Druck auf. Oberhalb von 2000 bar befindet sich die Gerüstverbindung in der *cp*-Phase und komprimiert um weitere 3.9% bis zu einem Druck von 4000 bar. Im mittleren Druckbereich von 1200 bis 2000 bar, wo ZIF-62(Zn)-bim<sub>0.35</sub> am stärksten auf mechanischen Druck reagiert, steigt die volumetrische Kompressibilität von etwa 800 TPa<sup>-1</sup> auf über 1300 TPa<sup>-1</sup>, was einem Kompressionsmodul von nur 1.2 bis 0.75 GPa entspricht. Dieser extrem niedrige Kompressionsmodul ist geringer als der Kompressionsmodul anderer hochflexibler MOFs (z. B. 2.0–7.7 GPa für ZIF-4(Zn) und 2.0 GPa für MIL-53(Cr))<sup>[24,26]</sup> und eher vergleichbar mit den Kompressionsmoduln von Flüssigkeiten (der Kompressionsmodul von Methanol beträgt etwa 0.82 GPa bei 20 °C und 1 bar<sup>[52]</sup>). Dieser Befund bestätigt die ultrahohe Kompressibilität dieses flexiblen Gerüstmaterials im Bereich des kontinuierlichen Phasenübergangs.

#### Strukturelle Verfeinerung und Analyse

Im Gegensatz zur Hochdruck-Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse wird nur selten über atomistische Verfeinerungen von MOF-Strukturen basierend auf HP-PXRD-Daten berichtet, da die Qualität der mit herkömmlichen Diamant-

stempelzellen gewonnenen Daten oft nicht ausreicht. Angesichts der hohen Qualität der HP-PXRD-Daten, die unter Verwendung der hydraulischen Druckzelle aufgenommen wurden, konnten hier sequenzielle Strukturverfeinerungen (Rietveld-Methode) für den gesamten Druckbereich der HP-PXRD-Daten durchgeführt werden. Dazu wurden zwei Proben von beiden Enden des Spektrums ausgewählt, nämlich ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> (das die typische *op*-zu-*cp*-Umwandlung erster Ordnung zeigt) und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> (das die ungewöhnliche *op*-zu-*cp*-Umwandlung zweiter Ordnung zeigt). In Anbetracht der sehr geringen Menge an bim<sup>-</sup> in ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> wurde dessen Struktur unter Verwendung der bekannten *op*- und *cp*-Modelle von ZIF-4 verfeinert (d.h. unter Vernachlässigung von bim<sup>-</sup> im Strukturmodell).<sup>[33]</sup> Das *op*-Phasenmodell wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 600 bar verwendet, das *cp*-Phasenmodell im Bereich von 700 bis 4000 bar. Für ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> wurde ein vereinfachtes Strukturmodell mit reduzierter Fehlordnung verwendet, um die Verfeinerung zu vereinfachen (siehe Abschnitt 13 in der Hintergrundinformationen). Im Allgemeinen lieferten die Rietveld-Verfeinerungen sehr gute Fits an beide HP-PXRD-Datensätze. Die Gitterparameter und Elementarzellenvolumina stimmen außerdem mit den Ergebnissen der vorherigen strukturlosen Profilanpassungen überein (Tabelle S17, Abbildung S100 und S101).

Abbildung 5 zeigt eine vereinfachte graphische Darstellung der verfeinerten Kristallstrukturen von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> bei 1 bar sowie bei 4000 bar (siehe Tabelle 1 für die kristallographischen Daten). Die Darstellung zeigt einen uneingeschränkten Blick auf den zentralen 8-Ring, welcher auf der (100)-Ebene liegt (man beachte, dass es sich hierbei um einen 8-Zyklus in der Sprache der Netzwerktopologien handelt<sup>[53]</sup>). Dieser 8-Ring ist ein Hauptmerkmal für den offenen Käfig in der *cag*-Topologie. In Analogie zu dem *op*-zu-*cp*-Phasenübergang von ZIF-4(Zn) verläuft die Kontraktion der ZIF-62(Zn)-bim<sub>x</sub>-Gerüststrukturen über kollektive Rotationen der im<sup>-</sup> und bim<sup>-</sup>-Linker um die Zn-N-Koordinationsbindungen, wobei die Zn...Zn-Abstände nur geringfügig kontrahieren (Abbildung 5 und Tabelle 1). Bei ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> treten

die Linker-Rotationen abrupt während des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangs erster Ordnung bei 700 bar auf. Im Gegensatz dazu findet bei ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> eine kontinuierliche Rotation der Linker mit zunehmendem mechanischem Druck statt, was auf die kontinuierliche Kontraktion und die Natur des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangs zweiter Ordnung zurückzuführen ist (siehe Animationen in der Hintergrundinformationen). Beim Vergleich der *cp*-Phasen beider Derivate bei 4000 bar sind die Rotationen der Linker bei ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> viel weniger drastisch als bei ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> (Tabelle S18), was sich durch den größeren sterischen Anspruch des bim<sup>-</sup>-Linkers erklären lässt, welcher weitere Rotationen verhindert. Dies zeigt sich auch in der Gesamtkontraktion der Gerüstmaterialien bei 4000 bar. ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> weist bei diesem Druck nur noch 75.2% des ursprünglichen Volumens auf, ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> hingegen 83.3%. Zudem beeinflusst der bim<sup>-</sup>-Linker auch die Drehrichtung anderer Linker. Der Linker **im2** beispielsweise rotiert in ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> in entgegengesetzte Richtungen.

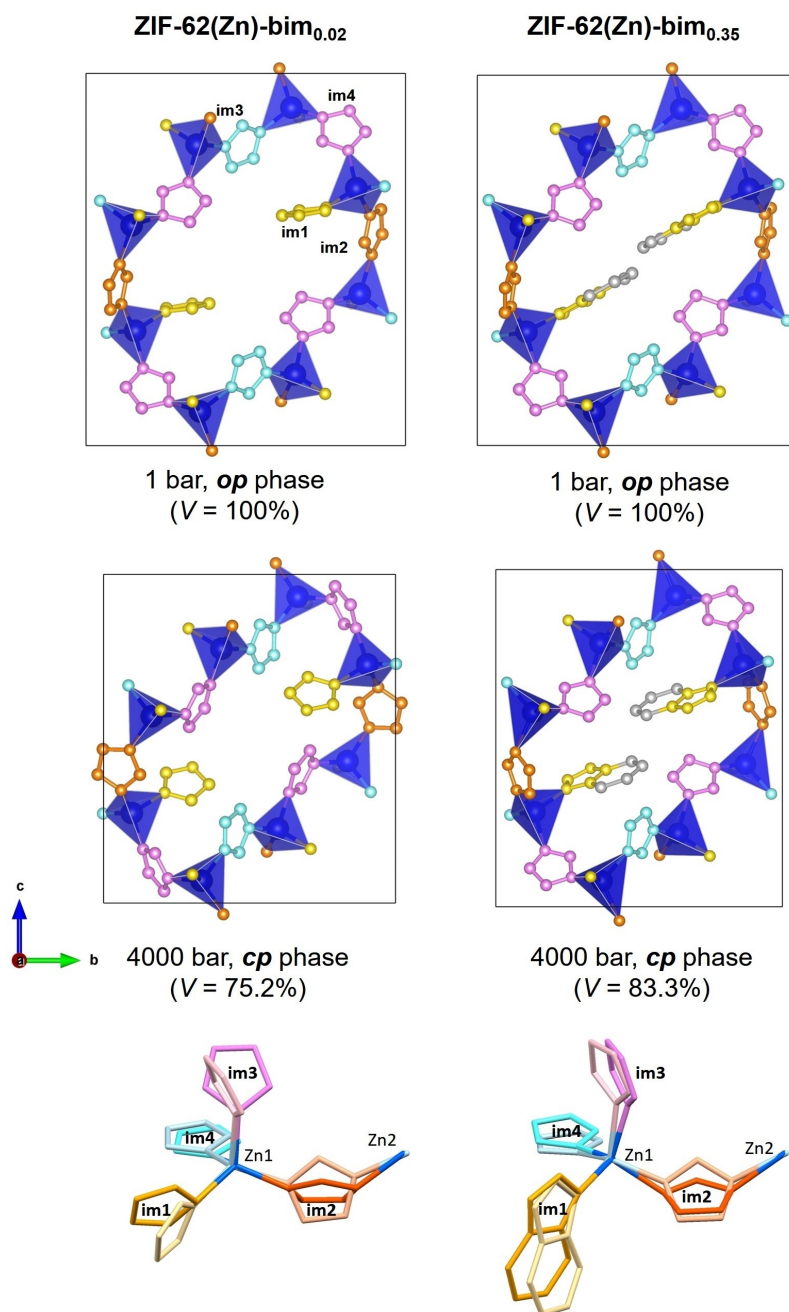
Auf Grundlage der verfeinerten Kristallstrukturen wurde die Entwicklung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung (Pore Size Distribution, PSD) von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> als Funktion des mechanischen Drucks mit dem Softwarepaket Zeo++ analysiert.<sup>[54]</sup> Um physikalisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurde die zweifache Fehlordnung des bim<sup>-</sup>-Linkers, die durch die *Pbca*-Raumgruppensymmetrie im Strukturmodell von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> erzwungen wird, durch Transformation der Rietveld-verfeinerten Strukturen in die Untergruppe *Pbc2*<sub>1</sub> aufgelöst (siehe Hintergrundinformationen). Wie erwartet, zeigen die Graphen des Porenvolumens gegen den Druck (Abbildung 6) ein sehr ähnliches Verhalten wie die Graphen des Volumens der Elementarzelle gegen den Druck (Abbildung 3 oben). ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> erfährt eine leichte Abnahme des Porenvolumens von 0.21 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> zu 0.18 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> im Druckbereich von 1 bar bis 600 bar (*op*-Phase). Beim Übergang in die *cp*-Phase bei 700 bar erreicht das Porenvolumen der Gerüstverbindung sofort 0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> eine kontinuierliche Abnahme des Porenvolumens über den gesamten Druckbereich von 0.18 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 1 bar bis 0.02 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 4000 bar.

Die aus den Kristallstrukturen berechneten PSDs bei verschiedenen Drücken sind in Abbildung 6 als Konturenkarten dargestellt. Bei Umgebungsdruck weisen ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> sehr ähnliche PSDs auf, die von 4 Å bis fast 7 Å Porendurchmesser mit einem Maximum bei etwa 6.2 Å reichen. Bis zu einem Druck von 600 bar weisen die PSDs beider Materialien nur geringe Änderungen auf. Ab 700 bar zeigt die PSD von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> keine Porenradialen mehr an, da der Übergang erster Ordnung zur *cp*-Phase mit dem Verschwinden der Porosität einhergeht. ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> zeigt jedoch eine allmähliche Verengung der PSD zusammen mit einer progressiven Verschiebung des maximalen Porendurchmessers von 6.7 Å bei 700 bar auf nur etwa 5 Å bei 3000 bar. Diese Analyse zeigt, dass die Porengröße von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> durch die Anwendung von mechanischem Druck präzise eingestellt

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten der Rietveld-Verfeinerungen der *op*- und *cp*-Phasen von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub>.

Phase	ZIF-62(Zn)-bim <sub>0,02</sub>		ZIF-62(Zn)-bim <sub>0,35</sub>	
	<i>op</i>	<i>cp</i>	<i>op</i>	<i>cp</i>
Druck	1 bar	4000 bar	1 bar	4000 bar
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.4786(15)	14.4068(18)	15.482(4)	14.416(4)
<i>b</i> [Å]	15.4833(11)	14.1610(15)	15.572(3)	14.575(3)
<i>c</i> [Å]	18.0544(13)	15.954(2)	17.967(4)	17.164(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4326.9(6)	3254.9(7)	4331.8(5)	3606.4(4)
<i>d</i> <sub>Zn1...Zn2</sub> [Å] <sup>[a]</sup>	5.91(4)	5.75(10)	5.9(2)	5.78(13)
<i>R</i> <sub>wp</sub>	2.02	4.52	7.17	7.73
<i>R</i> <sub>Bragg</sub>	1.36	2.48	5.08	5.92
$\chi^2$	0.52	1.14	1.76	1.95

[a] Mittlerer Zn...Zn-Abstand aller vier kristallographisch unabhängigen Zn...Zn-Abstände mit Angabe der Standardabweichung des Mittelwertes.



**Abbildung 5.** Oben: vereinfachte Strukturen ausgewählter ZIF-62(Zn)-bim<sub>x</sub>-Derivate, die nur die repräsentativen 8-Ringe bei Umgebungsdruck (*op*-Phase) und bei 4000 bar (*cp*-Phase) zeigen. Alle Strukturen sind im selben Maßstab gezeichnet. Unten: eine Überlagerung der asymmetrischen Einheiten der Strukturen bei 1 bar (blasse Farbe) und 4000 bar (kräftige Farben). Die Zn1- und Zn2-Atome der beiden asymmetrischen Einheiten wurden übereinander gelegt, um die relativen Veränderungen der anderen Gerüstbausteine zu veranschaulichen.

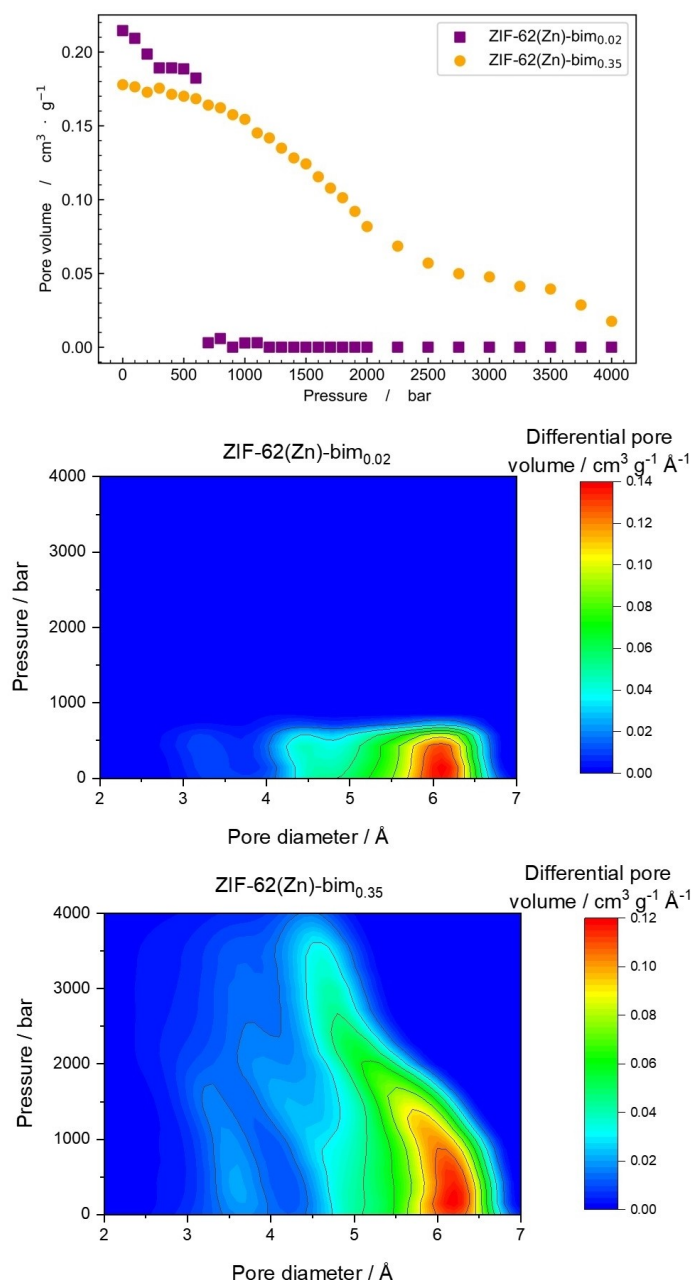
werden kann, was neue Möglichkeiten für eine reversible Modulation des Porenraums von flexiblen MOFs durch eine mechanische Kraft aufzeigt. Das mechanische Phasenverhalten von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> könnte eine außergewöhnliche Möglichkeit für die Feinabstimmung der Gassorptionsselektivität des Materials durch Ausüben eines mechanischen Drucks bieten.<sup>[55,56]</sup> Angesichts der Einfachheit, mit der Gastrennmembranen aus ZIFs hergestellt werden können,<sup>[43,57,58]</sup> kann diese Studie den Grundstein für die Ent-

wicklung von neuartigen ZIF-62-Membranen legen, deren Trennleistung durch mechanischen Druck abgestimmt werden kann.

### Zusammenfassung

Das Hochdruck-Strukturverhalten von acht flexiblen ZIF-62(M)-bim<sub>x</sub>-Derivaten mit unterschiedlichen bim<sup>-</sup>-Anteilen





**Abbildung 6.** Diagramm des Porenvolumens als Funktion des Drucks, berechnet mit Zeo++<sup>[54]</sup> aus den (idealisierten) Kristallstrukturen (oben). Visualisierung der Veränderungen der PSDs mit zunehmendem mechanischem Druck (unten). Jede Konturkarte wurde aus 29 einzelnen PSDs erstellt, die über den Druckbereich von 1 bis 4000 bar verteilt sind.

( $x$ ) wurde mittels Röntgenpulverbeugung im Bereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar untersucht. Alle Materialien sind sehr weich und weisen bei Umgebungsdruck relativ niedrige Kompressionsmoduln zwischen 2.3 und 4.1 GPa auf. Mit zunehmendem mechanischem Druck gehen die ZIF-62(M)-bim <sub>$x$</sub> -Derivate von einer *op*- in eine *cp*-Phase über. Der Phasenübergang ist bei allen Verbindungen reversibel und kann mehrmals ohne Verlust der Kristallinität wiederholt werden. Relevant ist, dass der Übergang in Bezug auf das Volumen der Materialien für  $x \leq 0.30$  diskontinuierlich ist (erster Ordnung), während er für  $0.35 \leq x$  kontinuierlich wird (zweiter Ordnung). Die Rietveld-Verfei-

nerung an zwei ausgewählten Vertretern mit  $x=0.02$  und  $x=0.35$  lieferte tiefe Einblicke in die mechanistischen Unterschiede der Varianten des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangs erster und zweiter Ordnung. Die Erkenntnisse zeigen, dass der *op*-zu-*cp*-Übergang zweiter Ordnung die gezielte Einstellung der Porositätseigenschaften des Materials (Porenvolumen und Porengröße) durch einen charakteristischen Druckreiz ermöglicht. Damit sind potenziell Gastrennmembranen denkbar, deren Trennleistung (z.B. Selektivität, Permeanz) durch mechanischen Druck reguliert werden kann.

Die Umkehrbarkeit und Wiederholbarkeit des *op*-zu-*cp*-Phasenübergangs bei den ZIF-62-Materialien ist besonders motivierend für ihre Anwendung als Nanodämpfer. In Form von Nanopartikeln könnten diese Materialien außerdem als funktionelle Additive in tribologischen Anwendungen nützlich sein. Die selektive Abstimmung des mechanischen Phasenverhaltens flexibler MOFs, wie hier durch einfaches Mischen von Linkern mit unterschiedlichen sterischen Anforderungen gezeigt, kann zudem einen effektiven Ansatz zur Optimierung der Enthalpie- und Entropieänderung bei druckgetriebenen *op*-zu-*cp*-Phasenübergängen darstellen. Die synthetische Maximierung der Entropieänderung solcher Phasenübergänge könnte die Tür für die Anwendung solcher flexibler MOFs in der Barokalorik öffnen.

**Hintergrundinformationen:** Die Hinterlegungsnummern 2130178–2130185 (für Einkristalldaten), 2130193–2130221 (für druckaufgelöste Kristallstrukturen von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub>) und 2130225–2130253 (für druckaufgelöste Kristallstrukturen von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub>) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures). Einzelheiten zu synthetischen Verfahren, FTIR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, VT-PXRD- und weitere HP-PXRD-Daten sind in einer PDF-Datei zu finden. Idealierte druckaufgelöste Kristallstrukturen von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> mit der aufgelösten Fehlordnung sind im CIF-Format vorhanden. Animationen des Phasenverhaltens von ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,02</sub> und ZIF-62(Zn)-bim<sub>0,35</sub> sind im GIF-Format verfügbar.

## Danksagung

Dieses Projekt wurde von der TU Dortmund, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (447344931 und Schwerpunktprogramm SPP1928 COORNETs) und der Max-Buchner-Forschungstiftung (Förderkennzeichen 3699) gefördert. J.S. dankt dem China Scholarship Council und P.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Verleihung von Promotionsstipendien. C.L.H. dankt der University of Edinburgh für eine Chancellor's Fellowship. Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde durch das Projekt CALIPSOplus unter dem Grant Agreement 730872 des EU-Rahmenprogramms für Forschung und Innovation HORIZON 2020 unterstützt. Wir danken Diamond Light Source (DLS) für den Zugang zur Beamline I15 (Experimentnummer CY21603-3). Beamline Scientist Dr. Annette Kleppe danken wir für ihre Unterstützung bei den HP-PXRD-Experimenten an der DLS. Wir danken DESY (Hamburg, Deutschland), einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, für die Bereitstellung von Experimentiereinrichtungen. Teile dieser Forschung wurden an PETRA III an der Beamline P02.1 (Antrag I-20170615) durchgeführt, und wir danken Dr. Michael Wharmby für seine Unterstützung. Marvin Kloß danken wir für seine Hilfe bei den VT-PXRD-Experimenten. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

**Stichwörter:** Hochdruckkristallographie · Mechanische Eigenschaften · Metallorganische Gerüstverbindungen · Phasenübergänge · Responsive Materialien

- [1] A. Darabi, P. G. Jessop, M. F. Cunningham, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4391.
- [2] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14.
- [3] J. M. McCracken, B. R. Donovan, T. J. White, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906564.
- [4] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062.
- [5] Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5432.
- [6] J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor, M. R. Hudson, J. Rodriguez, J. E. Bachman, M. I. Gonzalez, A. Cervellino, A. Guagliardi, C. M. Brown, P. L. Llewellyn, N. Masciocchi, J. R. Long, *Nature* **2015**, *527*, 357.
- [7] C. M. McGuirk, T. Runčevski, J. Oktawiec, A. Turkiewicz, M. K. Taylor, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15924.
- [8] J. Rodriguez, I. Beurroies, T. Loiseau, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4626; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4709.
- [9] V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. de Vos, G. V. Baron, J. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 221.
- [10] N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4501.
- [11] N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 787.
- [12] F.-X. Coudert, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1905.
- [13] A. Schneemann, P. Vervoorts, I. Hante, M. Tu, S. Wannapaiboon, C. Sternemann, M. Paulus, D. F. Wieland, S. Henke, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1667.
- [14] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695.
- [15] L. Vanduyfhuys, S. M. J. Rogge, J. Wieme, S. Vandenbrande, G. Maurin, M. Waroquier, V. van Speybroeck, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 204.
- [16] S. Henke, A. Schneemann, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5990.
- [17] R. Pallach, J. Keupp, K. Terlinden, L. Frenzel-Beyme, M. Kloß, A. Machalica, J. Kotschy, S. K. Vasa, P. A. Chater, C. Sternemann, M. T. Wharmby, R. Linser, R. Schmid, S. Henke, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4097.
- [18] I. Schwedler, S. Henke, M. T. Wharmby, S. R. Bajpe, A. K. Cheetham, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4230.
- [19] S. Henke, M. T. Wharmby, G. Kieslich, I. Hante, A. Schneemann, Y. Wu, D. Daisenberger, A. K. Cheetham, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1654.

- [20] P. G. Yot, L. Vanduyfhuys, E. Alvarez, J. Rodriguez, J.-P. Itié, P. Fabry, N. Guillou, T. Devic, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, V. van Speybroeck, C. Serre, G. Maurin, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 446.
- [21] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, R. Denoyel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7526; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7688.
- [22] P. Iacomì, J. S. Lee, L. Vanduyfhuys, K. H. Cho, P. Fertey, J. Wieme, D. Granier, G. Maurin, V. van Speybroeck, J.-S. Chang, P. G. Yot, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5682.
- [23] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock, G. Maurin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9462.
- [24] P. Vervoorts, J. Stebani, A. S. J. Méndez, G. Kieslich, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 1635.
- [25] F. Millange, R. I. Walton, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1019.
- [26] A. V. Neimark, F.-X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies, R. Denoyel, *Langmuir* **2011**, *27*, 4734.
- [27] P. Vervoorts, J. Keupp, A. Schneemann, C. L. Hobday, D. Daisenberger, R. A. Fischer, R. Schmid, G. Kieslich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 787; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 800.
- [28] S. Henke, A. Schneemann, A. Wütscher, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464.
- [29] J. Wieme, S. M. J. Rogge, P. G. Yot, L. Vanduyfhuys, S.-K. Lee, J.-S. Chang, M. Waroquier, G. Maurin, V. van Speybroeck, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22663.
- [30] G. F. Turner, S. C. McKellar, D. R. Allan, A. K. Cheetham, S. Henke, S. A. Moggach, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13793.
- [31] P. G. Yot, K. Yang, V. Guillermin, F. Ragon, V. Dmitriev, P. Parisiades, E. Elkaïm, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, N. Stock, J. P. S. Mowat, P. A. Wright, G. Férey, G. Maurin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4424.
- [32] P. G. Yot, Q. Ma, J. Haines, Q. Yang, A. Ghoufi, T. Devic, C. Serre, V. Dmitriev, G. Férey, C. Zhong, G. Maurin, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1100.
- [33] 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**, *54*, 6447; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6547.
- [34] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- [35] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186.
- [36] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146.
- [37] Y.-Q. Tian, Z.-X. Chen, L.-H. Weng, H.-B. Guo, S. Gao, D. Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4631.
- [38] P. Iacomì, G. Maurin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 50602.
- [39] P. Vervoorts, C. L. Hobday, M. G. Ehrenreich, D. Daisenberger, G. Kieslich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 970.
- [40] R. N. Widmer, G. I. Lampronti, S. Chibani, C. W. Wilson, S. Anzellini, S. Farsang, A. K. Kleppe, N. P. M. Casati, S. G. MacLeod, S. A. T. Redfern, F.-X. Coudert, T. D. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9330.
- [41] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- [42] L. Frenzel-Beyme, M. Kloß, R. Pallach, S. Salamon, H. Moldenhauer, J. Landers, H. Wende, J. Debus, S. Henke, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 985.
- [43] L. Frenzel-Beyme, M. Kloß, P. Kolodzeiski, R. Pallach, S. Henke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12362.
- [44] T. D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N. G. Greaves, T. Richards, G. I. Lampronti, S. A. T. Redfern, F. Blanc, O. K. Farha, J. T. Hupp, A. K. Cheetham, D. A. Keen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3484.
- [45] H. Tao, T. D. Bennett, Y. Yue, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1601705.
- [46] R. A. Young, *The Rietveld method*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [47] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- [48] A. Le Bail, *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316.
- [49] S. Dissegna, P. Vervoorts, C. L. Hobday, T. Düren, D. Daisenberger, A. J. Smith, R. A. Fischer, G. Kieslich, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11581.
- [50] N. J. Brooks, B. L. L. E. Gauthe, N. J. Terrill, S. E. Rogers, R. H. Templar, O. Ces, J. M. Seddon, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 064103.
- [51] K. W. Chapman, G. J. Halder, P. J. Chupas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17546.
- [52] M. Taravillo, F. J. Pérez, J. Núñez, M. Cáceres, V. G. Baonza, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 481.
- [53] V. A. Blatov, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44.
- [54] T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, M. Harnczyk, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 134.
- [55] N. Chanut, A. Ghoufi, M.-V. Coulet, S. Bourrelly, B. Kuchta, G. Maurin, P. L. Llewellyn, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1216.
- [56] H. Zhao, G. Maurin, A. Ghoufi, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 084702.
- [57] A. Knebel, B. Geppert, K. Volgmann, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, J. Twiefel, P. Heitjans, D. Volkmer, J. Caro, *Science* **2017**, *358*, 347.
- [58] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4365; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 4395.

Manuskript erhalten: 23. Dezember 2021  
Akzeptierte Fassung online: 4. Februar 2022  
Endgültige Fassung online: 24. März 2022