





**Anwendung und Weiterentwicklung von  
Hochdurchsatz-Methoden zur systematischen  
Untersuchung anorganisch-organischer  
Hybridverbindungen unter solvothermalen  
Reaktionsbedingungen**

**Kumulative Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von  
Sebastian Bauer

**Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

**November 2007**





**Referent/in:** \_\_\_\_\_

**Koreferent/in:** \_\_\_\_\_

**Tag der mündlichen Prüfung:** \_\_\_\_\_

**Zum Druck genehmigt, Kiel,** \_\_\_\_\_

**Der Dekan**



An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert Stock für das faszinierende und abwechslungsreiche Thema, für die Freiheit eigene Ideen zu entwickeln sowie für sein Vertrauen in meine Arbeit und die stetige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Thomas Bein möchte ich mich sehr herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis zu Beginn meiner Promotion in München und für die Möglichkeit nach Kiel zu wechseln bedanken.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis Stock und Arbeitskreis Bein gilt ein ganz herzliches Dankeschön für die tolle Atmosphäre und die exzellente Zusammenarbeit.

Bei meinen Kooperationspartnern Dr. Christian Serre und Dr. Thomas Devic von der Universität Versailles sowie Frau Dr. Mónica Fernández González von der BASF AG möchte ich mich für die hervorragende und produktive Zusammenarbeit bedanken.

Weiterhin danke ich

Herrn Priv. Doz. Dr. Christian Näther für die Durchführung der Datensammlung an Einkristallen und der Unterstützung bei kristallographischen Problemen.

Frau Inke Jeß für die Durchführung der thermischen Analysen sowie der Datensammlung an Einkristallen.

Herrn Dr. Peter Mayer an der Universität München für die Durchführung der Datensammlung an Einkristallen.

Frau Uschi Cornelissen und Frau Stephanie Pehlke in der spektroskopischen Abteilung für die Durchführung der Elementaranalysen und der IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie.

Herrn Dr. Gerhard Peters für die Messung der NMR-Spektren.

Herrn Dr. Sönke Ziesmer für das Aufspüren von Fehlern in dieser Arbeit.

den Laboranten und F-Praktikanten

dem Team der Werkstatt in Kiel.

Herrn Peter Straube von der Feinmechanik II an der Universität München für die  
geniale Umsetzung meiner Ideen.

den Sekretärinnen Britta Bahn, Cornelia Möller und Ute Sobotta.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung  
und die Ermutigung während des Studiums und während der Diplom- und  
Doktorarbeit danken. Ein ganz besonderes Dankeschön möchte ich nochmals an  
meine Eltern richten, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung das Studium und  
das Reisen ermöglicht haben.

per Enrica



## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 Einleitung</b>	1
<b>2 Untersuchungsmethoden</b>	6
<b>3 Experimenteller Teil</b>	16
<b>3.1 Die Solvothermalsynthese</b>	16
<b>3.2 Hochdurchsatz-Technologie im AK Stock</b>	17
<b>4 Kumulativer Hauptteil</b>	27
<b>4.1 Überblick</b>	27
4.1.1 Anorganisch-organische Hybridverbindungen	27
4.1.2 MOFs – Funktionale poröse Materialien mit faszinierenden Eigenschaften	29
4.1.3 Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie	47
<b>4.2 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf         der Diphosphonocarbonsäure <math>\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}</math> (<math>\text{H}_5\text{L}</math>)</b>	74
4.2.1 Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Synthesis and Characterization of Three New Metal Phosphonates with Similar Characteristic Structural Features	74
4.2.2 High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy-Phosphonates	87
4.2.3 High-Throughput Investigation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Systematic Study of the System $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} / \text{NaOH}$	97

4.2.4 Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds	127
4.2.5 $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ : A Layered Cadmium Phosphonate with Reversible Dehydration/Hydration Properties	133
<b>4.3 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf der Monophosphonodicarbonsäure <math>(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2</math> (<math>\text{H}_4\text{L}</math>)</b>	153
4.3.1 Synthesis and Characterization of Four New Metal 5-Phosphonoisophthalates Discovered by High-Throughput Experimentation	153
4.3.2 Synthesis and Characterization of Three Zinc Phosphonates Based on 5-Phosphonoisophthalic Acid, $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$	165
<b>4.4 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf der Dicarbonsäure 2-Aminoterephthalsäure (<math>\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}</math>)</b>	183
4.4.1 High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal-Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System	183
<b>5 Ausblick</b>	215
<b>6 Zusammenfassung</b>	219
<b>7 Summary</b>	230
<b>8 Anhang</b>	240
<b>9 Publikationsliste</b>	321



# 1 Einleitung

Die Chemie kristalliner poröser Materialien war bis in die 1990er Jahre auf rein anorganische Verbindungen beschränkt.<sup>[1]</sup> Zu den mit Abstand wichtigsten Vertretern zählen die Zeolithe, poröse Aluminosilicate, deren Porenweiten von etwa 2.5 Å bei Sodalithen bis ca. 10 Å in UTD-1 reichen.<sup>[2,3]</sup> Das große industrielle Interesse an diesen Materialien beruht auf ihrer hohen thermischen Stabilität, ihren hervorragenden Ionenaustauschereigenschaften sowie auf ihren ausgezeichneten Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften.<sup>[4,5]</sup> Großtechnische Anwendung finden sie z.B. als Wasserenthärter in Waschmitteln, als Molekularsiebe bei der Lufttrennung oder als Katalysatoren für Cracking- und Isomerisierungsreaktionen.<sup>[1]</sup>

Seit Beginn der 1990er Jahre ist eine neue Substanzklasse mit hohem Anwendungspotential verstärkt ins Interesse der wissenschaftlichen und industriellen Forschung gerückt. Dabei handelt es sich um poröse kristalline anorganisch-organische Hybridverbindungen. Diese enthalten sowohl anorganische als auch organische Baugruppen als integralen Bestandteil eines Netzwerkes mit einer unendlichen Verknüpfung in mindestens eine Dimension.<sup>[6]</sup> Die anorganischen Baugruppen können aus isolierten Metallatomen, Metall-Sauerstoff-Cluster, -Ketten oder -Schichten bestehen. Bei dem organischen Teil handelt es sich um chemisch modifizierbare Linkermoleküle (z.B. Phosphonsäuren, Carbonsäuren, Amine, Nitrile).<sup>[7-11]</sup>

Metallphosphonate zählen zu den ältesten untersuchten Systemen im Bereich der anorganisch-organischen Hybridverbindungen. Basierend auf den Arbeiten von Clearfield und Stynes über Zirconiumphosphate<sup>[12]</sup>, publizierten Alberti und Mitarbeiter 1978 eine Arbeit über schichtartig aufgebaute Zirconiumphosphonate,<sup>[13]</sup> was seitdem viele Wissenschaftler zu Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Metallphosphonate inspiriert hat.<sup>[14,15]</sup> Es wurden verschiedenste Metallionen mit funktionalisierten Phosphonsäuren mit dem Ziel der Synthese poröser anorganisch-

organischer Hybridverbindungen umgesetzt. Im Bereich der Metallphosphonate gibt es jedoch noch kein allgemeingültiges Prinzip zur gezielten Synthesemaßgeschneiderter poröser Verbindungen.<sup>[11]</sup> Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der hohen Koordinationsflexibilität der Phosphonsäuregruppe.

Aufgrund ihres modularen Aufbaus zählen Metal-Organic Frameworks (MOFs), auch als Koordinationspolymere bezeichnet, zu den bedeutendsten kristallinen, porösen anorganisch-organischen Hybridverbindungen.<sup>[7,9,16]</sup> Der modulare Aufbau ermöglicht mittels isoretikulärer Synthese die gezielte Einstellung von Eigenschaften wie Porengröße oder Polarität. Es lassen sich Materialien mit riesigen Poren und Käfigen (vgl. MIL-101<sup>[17]</sup>), sowie bisher nicht da gewesenen scheinbaren spezifischen Oberflächen herstellen. Diese Materialien weisen zum Teil Eigenschaften auf, die bisher bei kristallinen Verbindungen nicht beobachtet wurden.<sup>[18]</sup> Vor allem die Möglichkeit MOFs aus leicht zugänglichen und günstigen Basischemikalien wie z.B. aus Eisen-, Aluminium- oder Zinksalzen und Terephthalsäure herzustellen, machen diese faszinierenden Verbindungen zu geeigneten Materialien für industrielle Anwendungen wie z.B. Gasspeicherung, -trennung, -reinigung oder Katalyse.<sup>[16]</sup>

Die Entdeckung neuer Materialien mit interessanten Eigenschaften ist ein sehr zeit- und arbeitsintensiver Prozess. Dies liegt an der Vielzahl der zu untersuchenden chemischen Parameter und Prozessparameter. Die Anwendung von Hochdurchsatz-Methoden im Bereich der Materialwissenschaften kann diesen Prozess erheblich beschleunigen.<sup>[19,20]</sup> Nach den Arbeiten in den frühen 1990er Jahren von Schulz und Mitarbeitern im Bereich der Dünnschicht-Methoden,<sup>[21,22]</sup> wurden verschiedene Ansätze zur Hochdurchsatz-Synthese mikroporöser zeolithischer Verbindungen publiziert.<sup>[23-25]</sup> Diese leistungsstarke Technologie wurde auf die Synthese kristalliner anorganisch-organischer Hybridverbindungen unter solvothermalen Bedingungen ausgeweitet.<sup>[26,27]</sup> Die hohe Informationsdichte trägt zu einem besseren Verständnis zum Einfluss von chemischen und physikalischen Parametern bei der Bildung anorganisch-organischer Hybridmaterialien bei. Hochdurchsatz-Methoden steigern somit die Effizienz bei der Entdeckung und Entwicklung neuer Materialien.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer funktionalisierter Phosphonsäuren und deren Verwendung zur solvothermalen Synthese neuer

anorganisch-organischer Hybridverbindungen, sowie deren Charakterisierung. Des Weiteren sollten durch Verwendung von 2-Aminoterephthalsäure die isoretikulären Verbindungen der Strukturen MIL-53, MIL-88 und MIL-101 hergestellt und deren solvothermalen Synthesebedingungen systematisch untersucht werden. Für die solvothermalen Reaktionen sollte die in unserer Arbeitsgruppe etablierte Hochdurchsatz-Technologie angewendet und erweitert werden.

## Literatur

- [1] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
- [2] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [3] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., M. E. Davis, *Nature* **1996**, 381, 295.
- [4] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
- [5] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [6] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2338.
- [8] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701.
- [9] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3.
- [10] G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 37.
- [11] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 47.
- [12] A. Clearfield, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 117.
- [13] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113.
- [14] G. Cao, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420.
- [15] A. Clearfield, *Metal Phosphonate Chemistry. In Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 47*, John Wiley, New York, USA, **1998**.
- [16] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- [17] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040.
- [18] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Ferey, *Science* **2007**, 315, 1828.
- [19] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.
- [20] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nature Mat.* **2004**, 3, 429.
- [21] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273.
- [22] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738.

- [23] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 609.
- [24] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 37, 3369.
- [25] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2891.
- [26] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.
- [27] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7608.

## 2 Untersuchungsmethoden

Zur Identifizierung und Charakterisierung der Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Methoden angewendet: Röntgenbeugung an Einkristallen und mikrokristallinen Pulvern, IR- und NMR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, Elementaranalyse (Bestimmung des prozentualen Anteils an C, H bzw. N), Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX) Analyse. Da die Röntgenbeugung zur Strukturaufklärung anhand der Einkristall- sowie der Pulverdaten und Phasenidentifizierung die Hauptcharakterisierungsmethode war, wird diese im Folgenden ausführlich behandelt. Alle anderen Methoden und verwendeten Geräte sind tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit benutzten Methoden und Geräte.

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS 1	Mo-K <sub>α</sub> (0.71073 Å)
	Bruker-Nonius X8-APEX2	CCD Flächendetektor Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)
	Enraf Nonius Kappa-CCD	Rotierende Anode
Pulverdiffraktometrie	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie, Cu-K <sub>α1</sub> (1.54056 Å); lin. PSD, Öffnungswinkel 6°
	STOE Stadi-P Kombi	Transmissionsgeometrie, Cu-K <sub>α1</sub> (1.54056 Å); lin. PSD, Öffnungswinkel 6°; ausgestattet mit xy-Probenhalter
	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie Cu-K <sub>α1</sub> (1.54056 Å); Szintillationszähler, Punktdetektor
TG-DTA-Untersuchungen	Netzsch STA-409CD	N <sub>2</sub> -Strom, 75 ml/min;
TG-DSC-Untersuchungen	NETZSCH STA 449C	synthetische Luft, 25 ml/min
MIR	ATI Matheson Genesis	in KBr-Matrix, 400–4000 cm <sup>-1</sup> ; Auflösung: 1 cm <sup>-1</sup>
ESEM/EDX	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Detektor (Fa.EDAX)
Elementaranalyse	Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer	C-, H-, N-, S-Analyse, He-Trägergas; Verbrennung in O <sub>2</sub> bei 1010°C; Detektion über Wärmeleitzelle

## 2.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung ist eine der exaktesten und die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur kristalliner Festkörper. Der Vorteil gegenüber der Röntgenbeugung an Pulvern liegt darin, dass alle Reflexe getrennt voneinander registriert werden.<sup>[1,2]</sup>

### 2.1.1 Strukturbestimmung

Aus den vorhandenen Informationen über Reflexintensitäten und Raumgruppe kann die Lage der Atome in der asymmetrischen Einheit bestimmt werden. Mit dem Computerprogramm SHELXS<sup>[3]</sup> wird ein Strukturmodell unter Verwendung direkter Methoden<sup>[4,5]</sup> oder der Patterson-Synthese<sup>[6]</sup> erstellt.

Betrachtet man einen Kristall als eine dreidimensional periodische Elektronendichtefunktion  $\rho$ , so kann man sich vorstellen, dass der kohärente Röntgenstrahl durch diese mittels Fouriertransformation in lauter Einzelwellen  $F_o(hkl)$  zerlegt werden kann. Das Beugungsbild, welche das intensitätsgewichtete reziproke Gitter darstellt, ist dann als die Fouriertransformierte des Kristalls zu sehen. Kennt man nun alle Einzelwellen, die Strukturfaktoren  $F_o$  mit ihren Phasen, so kann man durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion  $\rho$  zurückberechnen (Gleichung (8)).

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (8)$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt nun darin, dass lediglich die Intensitäten (Strukturamplituden)  $I_o(hkl)$  der gebeugten Reflexe, welche dem Quadrat des Betrags der Strukturfaktoren proportional sind, experimentell zugänglich sind, nicht jedoch die Phasen. Dies ist das sogenannte Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Lösungsansätze können über die Patterson-Synthese oder mit direkten Methoden erhalten werden.<sup>[1,2]</sup>

### Patterson-Synthese

Die Patterson-Synthese<sup>[6]</sup> eignet sich besonders für Strukturen, die wenige Schweratome enthalten. Zur Berechnung der Patterson-Funktion (Gleichung 1) werden die gemessenen Strukturamplituden  $F_o^2$  verwendet. Die erhaltenen Maxima stellen Endpunkte aller interatomaren Vektoren der Kristallstruktur dar.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \{ \cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \} \quad (1)$$



## Direkte Methoden

Bei den Direkten Methoden<sup>[4,5]</sup> werden anhand von statistischen Verfahren unter Berücksichtigung der Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren die systematischen Phasenbeziehungen ermittelt. Aus dem Ergebnis erhält man die Phasen der Strukturfaktoren.

### 2.1.2 Strukturverfeinerung

Die Bestimmung der Atomlagen von leichteren Atomen erfolgt bei beiden Verfahren durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen, die auf dem Vergleich der berechneten mit den beobachteten Strukturfaktoren beruhen.

Das vollständige Strukturmodell wird durch weitere Verfeinerung von Atomlagen und zunächst isotropen, später anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Abschätzung der Qualität der Daten liefert das Programm SHELXL<sup>[7]</sup> Residual- oder R-Werte für  $R_{\text{int}}$ , der eine Abschätzung für die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe ermöglicht sowie für  $R_{\sigma}$ , der das durchschnittliche Verhältnis von Intensität zu Standardabweichung der Reflexe beschreibt.  $R_{\text{int}}$  und  $R_{\sigma}$  sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (2)$$

mit  $n$ : Zahl der gemessenen Reflexe,

$F_o^2$ : beobachtetes Quadrat des Strukturfaktors,

$\overline{F_o^2}$ : aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelt  
Quadrat des Strukturfaktors

und

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (3)$$

mit  $\sigma(F_o^2)$ : Standardabweichung der Strukturfaktoren.

Über die Übereinstimmung von Datensatz und Strukturmodell geben verschiedene Gütefaktoren Auskunft. Der von SHELXL-97 direkt minimierte Wert ist  $wR_2$ . Dieser ist wie folgt definiert:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum_{i=1}^n w(F_o^2)^2}} \quad (4)$$

mit  $F_c^2$ : aus dem Strukturmodell berechnetes Quadrat des Strukturfaktors,  
 $w$ : Wichtungsfaktor, wobei letzterer definiert ist als

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 - bP} \quad (5)$$

mit  $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$  sowie  $a$  und  $b$  als aus der Verfeinerung ermittelte Größen. Die einzelnen Reflexe werden somit nach den Quadraten ihrer Standardabweichung gewichtet.

Der Wert  $R_1$  ist definiert als

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^n ||F_o| - |F_c||}{\sum_{i=1}^n |F_o|} \quad (6)$$

und beruht nicht auf den Quadraten der Strukturfaktoren, sondern auf deren Beträgen.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal für das Strukturmodell ist der „Gütefaktor“ (engl.: „Goodness of Fit“, GooF):

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p}} \quad (7)$$

mit  $p$  als Zahl der verfeinerten Parameter. Dieser unterscheidet sich von allen anderen Kennzahlen dadurch, dass sein optimaler Wert 1 ist, während alle anderen 0 als optimalen Wert aufweisen.<sup>[1,2]</sup>

### 2.2 Röntgenbeugung an mikrokristallinen Pulvern

Die Pulverdifraktometrie stellt in der Festkörperchemie eine sehr leistungsstarke Methode zur schnellen und einfachen Identifizierung der Bestandteile polykristalliner Proben dar. Für Beugungsexperimente bedient man sich entweder der Beugung von Röntgenstrahlung oder der von Neutronen beim Durchdringen von Materie.<sup>[8]</sup> Neben der Identifizierung von Verbindungen<sup>[9]</sup> und Anwendungen im Bereich der quantitativen Analyse<sup>[10]</sup> wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei der Strukturbestimmung aus Pulverbeugungsdaten erzielt.<sup>[11,12]</sup> Dazu sind nacheinander die essentiellen Schritte der Bestimmung der Gitterparameter und der Raumgruppe, Strukturlösung und -verfeinerung notwendig. Das Problem der Strukturlösung aus Pulverdaten im Gegensatz zur Einkristalldaten, liegt an der „Komprimierung“ der Information vom dreidimensionalen Raum auf den eindimensionalen Raum, was zu einer erheblichen Überlagerung von Reflexen im Beugungsmuster führt.<sup>[12]</sup>

#### 2.2.1 Bestimmung der Elementarzelle und Symmetrie

Die Indizierung von Pulverdifraktogrammen erfolgt rechnergestützt mit Hilfe verschiedener Algorithmen. Nach einer strukturlosen Profilanpassung mit geeigneter Software (z.B. WinXPow<sup>[13]</sup>) können die Reflexlagen extrahiert werden und mit Hilfe verschiedener Softwarepakete indiziert werden (z.B. WinXPow<sup>[13]</sup> oder Crysfire Suite<sup>[14]</sup>). In diese Pakete sind unter anderem die leistungsstarken Indizierungsalgorithmen ITO<sup>[15]</sup> und DICVOL<sup>[16, 17]</sup> implementiert. Die gefundenen Gitterparameter können dann mit geeigneter Software verfeinert werden (z.B. WinXPow<sup>[13]</sup> oder WinPLOT<sup>[18,19]</sup>).

Unter Einbeziehung der Gitterparameter und Berücksichtigung der Auslöschungsbedingungen kann anschließend die Raumgruppe bestimmt bzw. eingeschränkt werden.

### 2.2.2 Strukturlösung

#### Konventionelle Verfahren

Zur Strukturlösung aus Pulverdaten nach konventionellen Verfahren können aus dem Pulverdiffraktogramm nach einer Profilanpassung (z.B. LeBail-Fit<sup>[20]</sup>) die Intensitäten  $I(hkl)$  für die einzelnen Reflexe direkt extrahiert werden. Diese werden dann für die Strukturlösung verwendet, wie man es für Beugungsdaten aus Einkristallen kennt. Hierzu zählen die Direkten Methoden<sup>[4, 5]</sup> und die Patterson-Methode<sup>[6]</sup>. Ein Softwarepaket für diese Prozesse ist z.B. EXPO.<sup>[21]</sup> Ein großes Problem hierbei ist die eindeutige Zuordnung der Intensitäten zu den jeweiligen Reflexen aufgrund der Peaküberlappung.

#### Der Realraum-Ansatz

Zur Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten mit Hilfe des Realraum-Ansatzes werden Teststrukturen im direkten Raum vorgeschlagen. Die Teststruktur wird aus Vorinformationen erhaltenen Daten generiert (Elementarzelle, Raumgruppe, Zahl der Formeleinheiten, vorhandene Atome, Polyeder, Moleküle oder Molekülfragmente). Jeder Strukturvorschlag wird durch direkten Vergleich des für die Teststruktur berechneten mit dem experimentellen Diffraktogramm mit einer geeigneten Maßzahl evaluiert.<sup>[12, 22]</sup> Die Strukturlösung entspricht dann dem Durchsuchen einer Hyperfläche nach dem globalen Minimum. Dazu kommen verschiedene Suchmethoden zu Einsatz:<sup>[12]</sup> Monte-Carlo-Methode, Methode des simulierten Temporns, Raster-Suche und Methoden auf Grundlage eines genetischen Algorithmus. Bei der Strukturlösung von  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Programm FOX<sup>[23]</sup> benutzt, welches die Suchmethode des parallelen Temporns benutzt.<sup>[24]</sup>

### 2.2.3 Strukturverfeinerung

Ist ein hinreichend genaues Strukturmodell vorhanden, erfolgt eine Strukturverfeinerung (Rietveld-Verfeinerung) und das Auffinden der restlichen Atompositionen zur Vervollständigung des Strukturmodells durch Berechnung der Differenz-Fourier-Funktion. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dies mit dem Programm FullProf2K, in welches das Softwarepaket WinPLOTR integriert ist.<sup>[18,19]</sup> Bei der Rietveld-Verfeinerung werden die Atompositionen, die Besetzungs- sowie Temperaturfaktoren nacheinander verfeinert. Zusätzlich werden die in einem strukturlosen Fit bestimmten Profilparameter, der Untergrund und die Nullpunktverschiebung zur Verfeinerung freigegeben. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem Diffraktogramm und aus dem Strukturmodell berechneten Diffraktogramm wird an Hand der Gütefaktoren  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_F$  beurteilt (Gleichungen 8-10).<sup>[18,19]</sup>

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w|I_o - I_c|^2}{\sum wI_o^2}} \quad (8)$$

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (9)$$

$$R_F = R_{Bragg} = \frac{\sum |F_o - SF_c|}{\sum |F_o|} \quad (10)$$

mit

- $I_o$ : beobachtete Intensität
- $I_c$ : berechnete Intensität
- $w$ : Wichtungsfaktor
- $F_o$ : beobachteter Strukturfaktor
- $F_c$ : berechneter Strukturfaktor
- $S$ : Skalierungsfaktor

## Literatur

- [1] M. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, **1996**.
- [2] C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, **2000**.
- [3] G. M. Sheldrick, in *SHELXTI-PLUS Crystallographic System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, **1992**.
- [4] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 635.
- [5] H. Hauptman, J. Karle, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 267.
- [6] A. L. Patterson, *Physical Review* **1934**, 46, 372.
- [7] Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2001**.
- [8] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1594.
- [9] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [10] D. L. Bish, J. E. Post, *Modern Powder Diffraction, Vol. 20*, The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., **1989**.
- [11] K. D. M. Harris, M. Tremayne, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2554.
- [12] K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1626.
- [13] *WinXPow 2.11*, STOE&Cie GmbH, Darmstadt.
- [14] R. Shirley, *The Crystfire 2002 System for Automatic Powder Indexing*, The Lattice Press, Guildford, Surrey, **2002**.
- [15] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [16] A. Boulif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [17] D. Louer, R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 542.
- [18] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378-381, 118.
- [19] J. Rodriguez-Carvajal, in *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, 1990*, p. 127.
- [20] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [21] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339.
- [22] D. G. Porob, T. N. G. Row, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2001**, 113, 435.
- [23] V. Favret-Nicolin, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734.

[24] M. Falcioni, M. W. Deem, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1754.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Die Solvothermalsynthese

Fast alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen anorganisch-organischen Hybridverbindungen wurden durch Solvothermalsynthesen dargestellt.<sup>[1-3]</sup> Dabei handelt es sich um eine Methode zur Synthese von Feststoffen aus Lösungen, wobei die Gesetzmäßigkeiten chemischer Transportreaktionen gelten.<sup>[4]</sup> Es werden oft die kinetisch stabilen anstatt der thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukte gebildet, was z. B. bei der Synthese von Zeolithen ausgenutzt wird.<sup>[5,6]</sup> Reaktionsmedien sind meist Wasser, aber es können auch Ammoniak und polare organische Lösemittel wie Alkohole, Amine oder Dimethylformamid eingesetzt werden. Die Synthesen werden bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels in Ampullen oder Autoklaven durchgeführt. Da die Lösungen bei hohen Temperaturen relativ kleine Viskositäten besitzen, und die Dichte insbesondere im Bereich des kritischen Punktes stark variiert, kommt es zu einer intensiven Konvektion. Dies führt zu sehr effektiven Transportleistungen, sodass auch unter Normalbedingungen ansonsten schwerlösliche Verbindungen zur Synthese eingesetzt werden können. Eines der bekanntesten Beispiele für eine Solvothermalsynthese ist die hydrothermale Darstellung von  $\alpha$ -Quarz.

Bei der Synthese der anorganisch-organischen Hybridmaterialien in Solvothermalsynthesen wurde sowohl auf Hochdurchsatz-Methoden als auch auf konventionelle Methoden zurückgegriffen. Eine ausführliche Behandlung der Solvothermalsynthese sowie ein Überblick zu Hochdurchsatz-Methoden in der anorganischen Festkörperchemie finden sich im kumulativen Hauptteil (Kap. 4.1.3, Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie).



### 3.2 Hochdurchsatz-Technologie im AK Stock

Der Vorteil der Hochdurchsatz-Methoden besteht darin, möglichst viele Reaktionen innerhalb kurzer Zeit unter Verwendung geringer Substanzmengen durchzuführen bzw. möglichst viele Parameter wie z.B. Zusammensetzung der Reaktionsmischung, Reaktionstemperatur oder Reaktionsdauer schnell und effektiv zu untersuchen.<sup>[7-10]</sup> Parallelisierung, Automatisierung und Miniaturisierung spielen hierbei eine wichtige Rolle bei allen notwendigen Schritten wie Dosierung, Synthese, Aufarbeitung und Charakterisierung.<sup>[11]</sup> Ziel ist dabei, die Manipulation einzelner Proben zu vermeiden.

Hochdurchsatz-Methodik auf hohem Niveau generiert nicht nur zahllose Einzelproben oder Materialbibliotheken, sondern basiert auf einem Gesamtkonzept, das Engpässe wie z. B. die manuelle Bearbeitung einzelner Proben minimiert oder vermeidet. In Abbildung 3.1 ist ein typischer Arbeitsablauf für die am AK Stock entwickelte Hochdurchsatz-Methodik schematisch dargestellt.

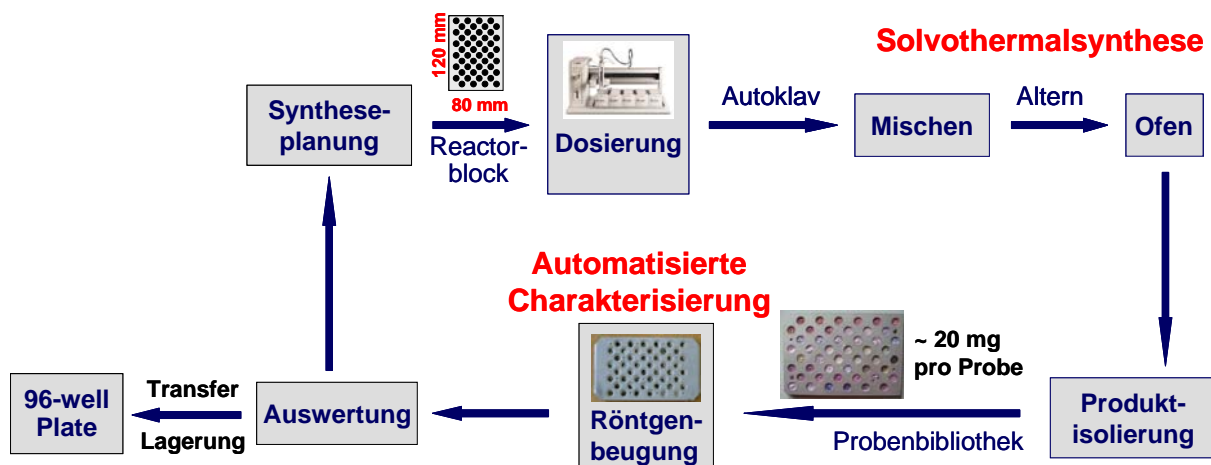


Abbildung 3.1: Typischer Arbeitsablauf zur Hochdurchsatz-Synthese unter solvothermalen Bedingungen.

Reaktorblock sowie Aufarbeitungs- und Charakterisierungswerkzeuge basieren auf dem 96-well Mikrotiterplattenformat, einem in der biochemischen und pharmazeutischen Forschung standardisiertes Format. Dies bietet den Vorteil, dass bereits vorhandene, kommerziell erhältliche Technologien direkt bzw. in modifizierter Form in den Arbeitsablauf integriert werden können. Dies spart sowohl Zeit als auch

Entwicklungskosten. Allerdings müssen alle Geräte und Werkzeuge aufeinander abgestimmt sein, um ein effizientes Arbeiten zu gewährleisten. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte und Komponenten in dem am AK Stock etablierten Hochdurchsatz-Arbeitsablauf näher beschrieben.

#### **Dosierung und Reaktion**

Die berechneten Eduktmengen werden direkt in die entsprechenden Tefloneinsätze des Reaktorblocks dosiert. Feststoffe können entweder von Hand oder automatisch mit einem Dosierroboter<sup>[11]</sup> für Pulver eingewogen werden (ca. zwischen 1 und 20 mg). Flüssigkeiten bzw. Lösungen werden mit einem Pipettierroboter oder mit einer Mikroliterpipette dosiert. Das Gesamtvolumen an dosierten Flüssigkeiten beträgt üblicherweise 250  $\mu$ L. Die einzelnen Reaktionsmischungen können anschließend mit kleinen Magnetrührstäben homogenisiert werden. Der Edelstahlblock wird dann im Multiklaven mit Hilfe einer Presse luftdicht versiegelt. Bei manchen Reaktionssystemen spielt das Altern der Synthesegale eine wichtige Rolle (z. B. in der Zeolith-Synthese). Dazu wird der Multiklav für eine gewisse Zeit bei der gewünschten Temperatur stehen gelassen. Danach erfolgt die Solvothermalsynthese in einem Umluftofen. Nach Ende der Reaktionszeit wird der Multiklav auf Raumtemperatur gebracht (möglichst schnell oder mit einer definierten Abkühlrampe). Der Multiklav wird wieder mit Hilfe einer Presse geöffnet und die pH Werte der einzelnen Reaktionsmischungen können durch Kopplung einer pH-Mikroelektrode mit einem Pipettierroboter automatisiert bestimmt werden.<sup>[11]</sup>

#### **Produktisolierung und Charakterisierung**

Die Feststoffe werden durch Filtration bzw. Zentrifugation direkt auf den Probeträger für die Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überführt. Die röntgenographische Charakterisierung dauert zwischen 5 min (Imageplate-Detektor) und 15 min (linearer Zählrohr) pro Probe. Nach Auswertung der Pulverdiffraktogramme können Kristallisationsdiagramme aufgestellt werden, aus welchen Reaktionstrends abgeleitet werden können. Diese Erkenntnisse und Ergebnisse weiterführender Untersuchungen an phasenreinen Reaktionsprodukten (z.B. Röntgenbeugung an Einkristallen, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie) bestimmen das Vorgehen bei weiteren Hochdurchsatz-

Experimenten. Im Folgenden werden wichtige Elemente unserer Methode genauer beschrieben.

#### Der Multiklav

Das Herzstück des Multiklaven (Abbildung 3.2) ist der Reaktorblock aus Edelstahl mit den Maßen  $80 \times 115 \text{ mm}^2$ . Dieser besitzt 48 Vertiefungen, in die Tefloneinsätze mit einem Fassungsvermögen von ca.  $400 \mu\text{L}$  eingepasst sind. Die Vertiefungen besitzen wiederum Bohrungen, die von Edelstahlscheiben abgedeckt sind. Nach Reaktionsende werden Tefloneinsätze mit Hilfe eines Nagelbretts nach oben gedrückt und können so leicht entfernt und gereinigt werden. Der Reaktorblock befindet sich in der Bodenplatte des Multiklaven und wird mit einer dünneren Teflonfolie (1.5 mm) und einer dickeren Teflonfolie (0.2 mm) abgedeckt. Nachdem das Oberteil des Multiklaven mit einer Hydraulikpresse auf das Unterteil gedrückt wurde, werden beide Teile mit zwei Schrauben fixiert. Beim Zusammenführen der beiden Multiklaventeile sorgt eine Führung über zwei Metallbolzen dafür, dass die federgelagerten Metallstempel exakt auf die einzelnen Tefloneinsätze drücken und diese dadurch gasdicht verschließen (Abbildung 3.3).

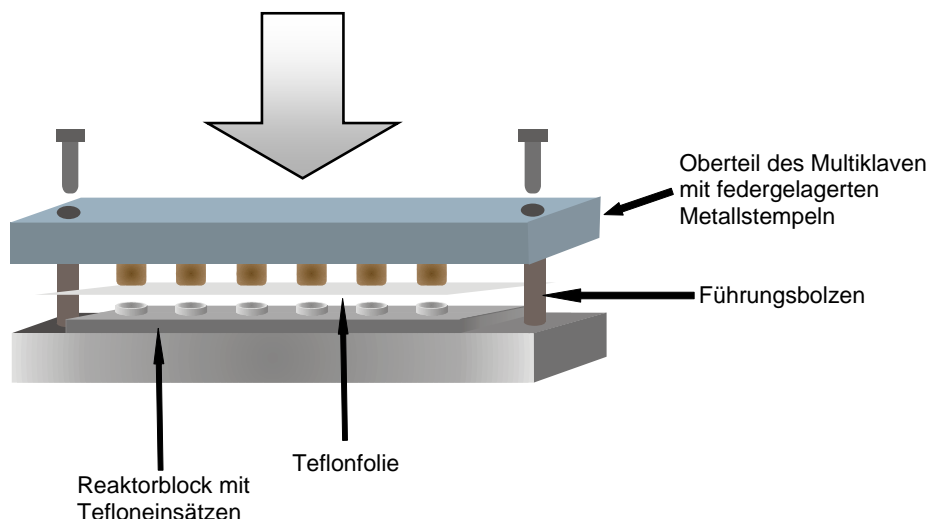


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Multiklaven.

Der Autoklav kann dann im Umluftofen bei Temperaturen bis zu  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  eingesetzt werden. Nach Reaktionsende wird der Reaktorblock auf Raumtemperatur gebracht und mit Hilfe der Hydraulikpresse zunächst etwas zusammengepresst. Die Schrauben lassen sich so leicht lösen. Die Stahlfedern hinter den einzelnen

Metallstempeln drücken den Multiklaven auseinander und der Deckel kann abgenommen werden.

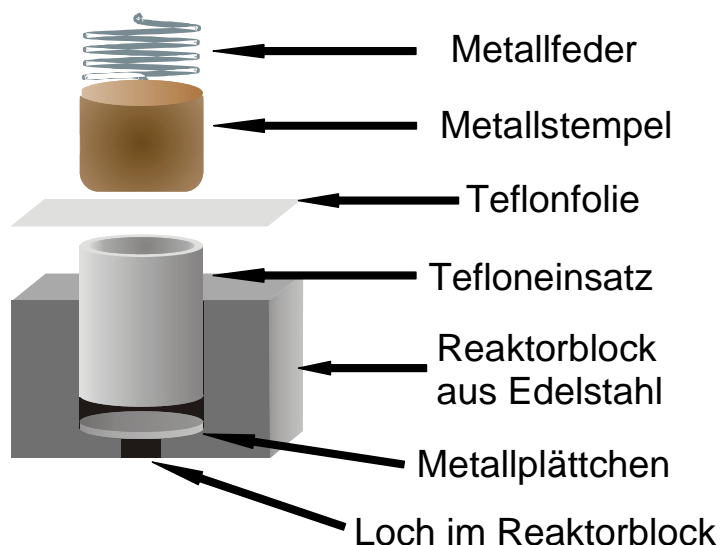


Abbildung 3.3: Die Tefloneinsätze, in welchen die Solvothermalsynthese durchgeführt wird, werden individuell über federgelagerte Metallstempel verschlossen.

### Das Filtriersystem

Die Filtrierapparatur (Abbildung 3.4) dient dazu, die Feststoffe direkt auf den Probenträger für die automatisierte Röntgenbeugung an Pulvern zu überführen. Sie bietet außerdem gleichzeitig die Möglichkeit, die Reaktionsprodukte mit verschiedensten Lösemitteln zu waschen. Der Auffangbehälter für Flüssigkeiten ist mit einem Vakuumanschluss versehen. Er besitzt eine Vertiefung mit einem 6x8 Lochmuster, komplementär zum Reaktorblock und zum Probenträger für die Pulverdiffraktometrie. In diese Auflagefläche werden nacheinander eine Dichtungsmatte aus Silikon, das Unterteil des Probenträgers, Filterpapier, Oberteil des Probenträgers, Dichtungsmatte aus Silikon und schließlich ein Filtrierblock mit einer Höhe von 15 mm. Der Filtrierblock wird mit Hilfe eines verschraubbaren Rahmens auf den Auffangbehälter gepresst, sodass die gesamte Apparatur dicht mit einander verbunden ist. Die einzelnen Reaktionsprodukte werden jeweils aus den Tefloneinsätzen in die entsprechenden Vertiefungen überführt. Durch Anlegen von Vakuum wird dann das flüssige Reaktionsmedium nach unten in den Auffangbehälter gesaugt und der Feststoff bleibt zurück auf dem Filterpapier. Das feste

Reaktionsprodukt kann noch optional mit Wasser oder organischen Lösemitteln gewaschen werden.

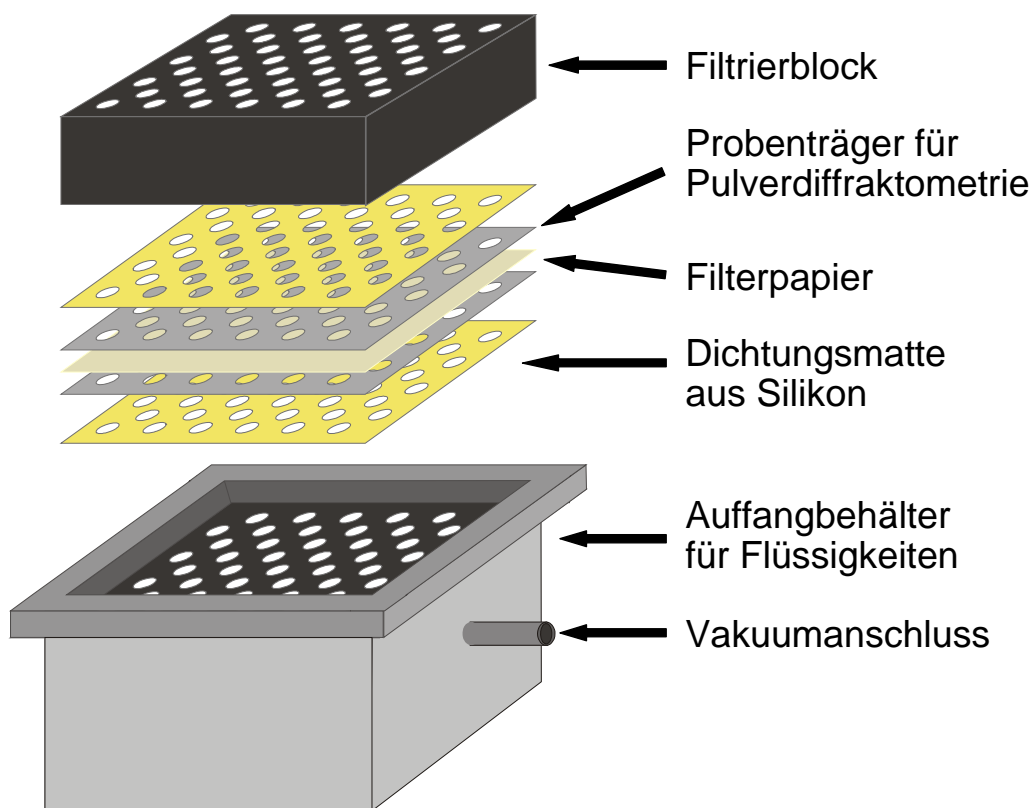


Abbildung 3.4: Aufbau der Filtrierapparatur zur Isolierung der Feststoffe nach der Solvothermalreaktion.

### Das Zentrifugiersystem

Die Zentrifugierapparatur dient alternativ zur Filtriereinrichtung dazu, die Feststoffe nach der Reaktion zu isolieren. Dabei werden die Reaktionsprodukte mit Hilfe einer Zentrifuge direkt auf den Probenträger für das Pulverdiffraktometer überführt. Die Flüssigkeiten werden in einem Reservoir aufgefangen. Sollen die Reaktionsprodukte gewaschen werden, wird der Probenträger in die Filtrierapparatur eingebracht und kann dann wie oben bereits beschrieben nachbehandelt werden.

### Neuentwicklung zur parallelen Filtration

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein neues System zur Probenisolierung entwickelt werden. Die Apparatur wird kopfüber in folgender Weise

### 3 Experimenteller Teil

zusammengebaut: Auf den Reaktorblock mit den 48 Tefloneinsätzen, die die Reaktionsprodukte enthalten wird eine Siliconmatte mit 48 Löchern als Dichtung gelegt. Dann folgt das Herzstück der Apparatur, ein Bauteil mit 48 Düsen, die jeweils in die 48 Tefloneinsätze des Reaktorblocks reichen. Danach folgt eine weitere Siliconmatte, Filterpapier, der Probenhalter für die Röntgenbeugungsuntersuchung und schließlich das Flüssigkeitsreservoir mit Vakuumschluß (Abbildung 3.5, links).

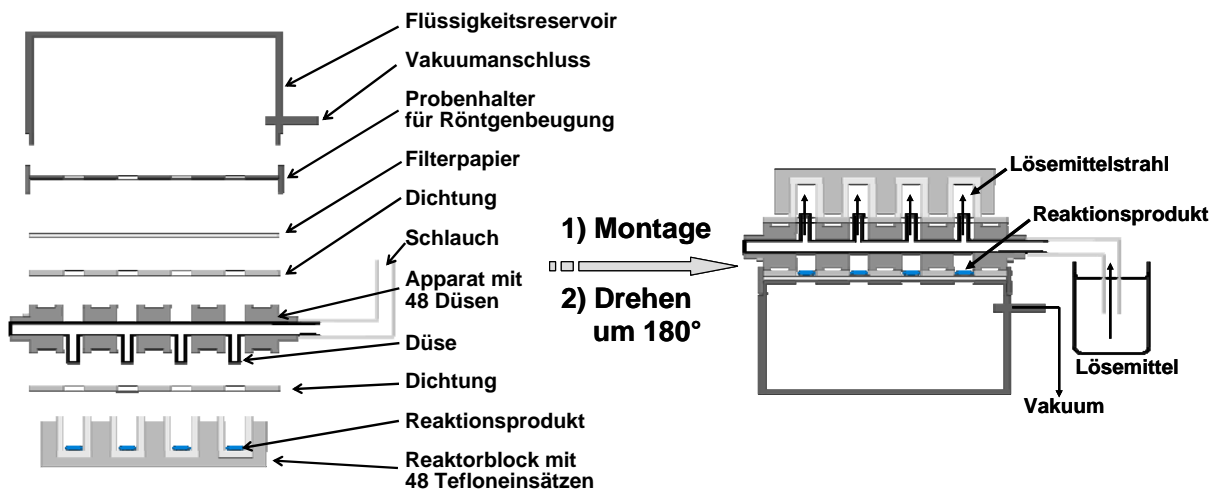


Abbildung 3.5: Querschnitt der neu entwickelten Apparatur zur Produktisolierung (links). Nach der Montage wird diese um 180° gedreht (rechts).

Nach dem Verschrauben wird die Apparatur um 180° gedreht. Beim Anlegen von Vakuum wird Lösemittel durch den Schlauch in die Apparatur gesaugt und es werden 48 Flüssigkeitsstrahlen erzeugt, die die Reaktionsprodukte räumlich getrennt an den Düsen vorbei, durch die Aussparungen auf das Filterpapier spülen (Abbildung 3.6). Die Flüssigkeit wird durch das Filterpapier in das Reservoir gesaugt. Nach dem Auseinanderbauen kann die Probenbibliothek sofort mittels automatisierter Röntgenbeugung charakterisiert werden.

Diese Apparatur ermöglicht die Produktisolierung und das Waschen der Reaktionsprodukte mit beliebigen Lösemitteln in einem einzigen Schritt. Gleichzeitig wird die Probenbibliothek bereits direkt auf dem bei der Röntgenbeugungsuntersuchung eingesetzten Probenträger erhalten.

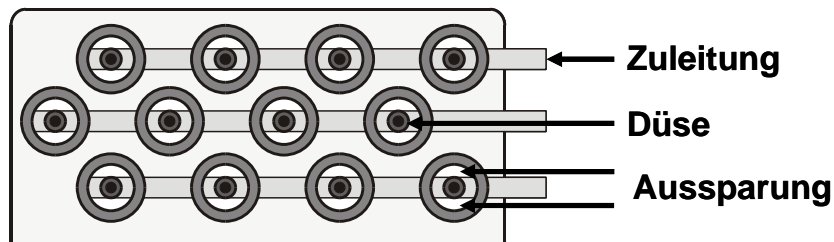


Abbildung 3.6: Ausschnitt der neuen Filtrationsapparatur. Es sind 12 der 48 Düsen abgebildet. Durch die Zuleitung gelangt das Lösemittel in die Apparatur. Es bilden sich Flüssigkeitsstrahlen, die die Reaktionsprodukte jeweils an den Düsen vorbei durch die Aussparung spülen.

### Das Transfersystem

Da mit der Hochdurchsatzmethode eine große Anzahl von Proben innerhalb kurzer Zeit hergestellt werden kann, ist eine übersichtliche und systematische Lagerung der Probenbibliotheken besonders wichtig. Darüber hinaus sollte auch wieder ein schneller Zugriff auf einzelne Proben oder die gesamte Probenbibliothek möglich sein. Zur Aufbewahrung der Proben haben wir ein 48-Trichtersystem entwickelt (Abbildung 3.7). Das Format dieses Systems ist zu dem Probenhalter für das Pulverdiffraktometer und den kommerziell erhältlichen 96-well Mikrotiterplatten kompatibel. Dadurch gelingt die parallele Überführung der gesamten Probenbibliothek in einem Schritt. Die Mikrotiterplatten können platzsparend gestapelt werden und erlauben zugleich einen schnellen Zugriff auf einzelne Proben.

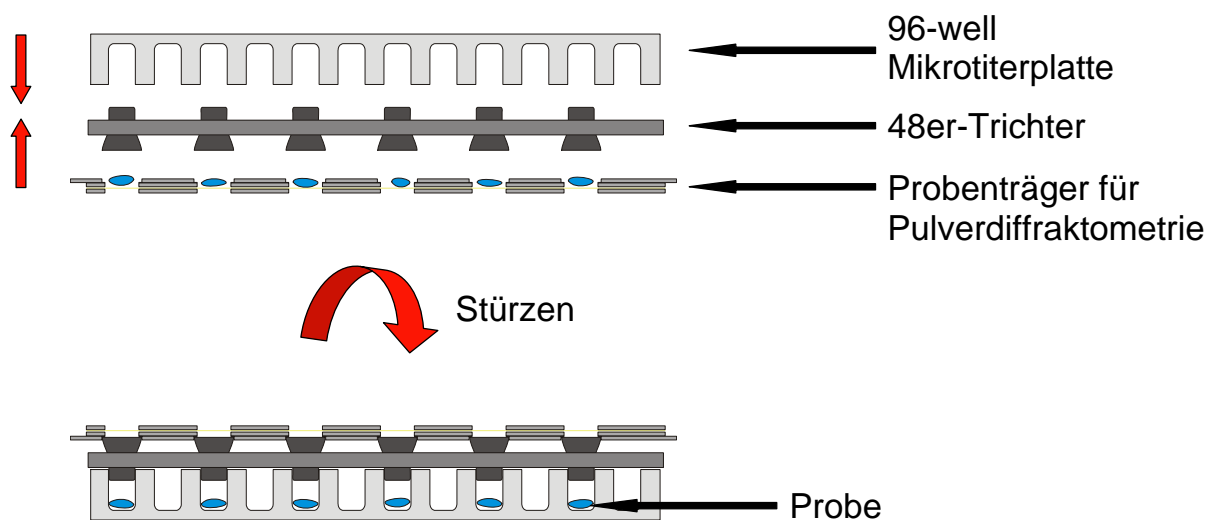


Abbildung 3.7: Werkzeuge zum Transfer der Probenbibliothek in 96-well Mikrotiterplatten.

## Charakterisierung der Parallelreaktoren

Zum besseren Verständnis der Reaktionsbedingungen wurde die Aufheizrate und Abkühlrate der Parallelreaktoren bestimmt. Dazu wurde ein Thermoelement in den Innenraum eines PTFE-Mikroreaktors implementiert (Abbildung 3.8, links). Der verschlossene Reaktor wurde in einen auf 150 bzw. 100 °C vorgeheizten Ofen gestellt. Die Temperatur wurde als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die beiden Aufheizkurven zeigen, dass die Aufheizdauer unabhängig von der voreingestellten Temperatur ca. 7.5 h beträgt. Die Abkühlzeit von 150 °C auf Raumtemperatur beträgt ca. 5.5 h (Abbildung 3.8).

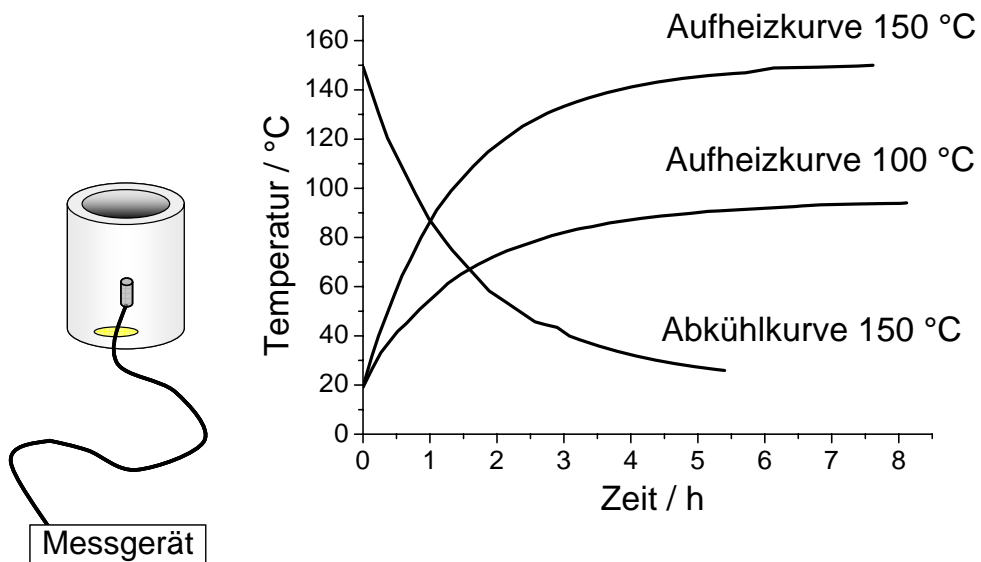


Abbildung 3.8: Schematischer Messaufbau (links) und Aufheiz- und Abkühlkurven der Parallelreaktoren (rechts).



## Literatur

- [1] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [2] A. K. Cheetham, P. Day, *Solide state chemistry techniques, Vol. 24*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [3] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Springer, Berlin, **2000**.
- [4] H. Schaefer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [5] H. van Bekkum, E. Flanigen, M. P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [6] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, **1989**.
- [7] F. Schüth, in *Winnacker-Kuechler: Chemische Technik* (Ed.: R. Dittmeyer), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2004**, pp. 549.
- [8] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.
- [9] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nature Mat.* **2004**, 3, 429.
- [10] S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, accepted for publication.
- [11] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.

## 4 Kumulativer Hauptteil

### 4.1 Überblick

Die folgenden drei Kapitel geben einen Überblick zu der untersuchten Substanzklasse der anorganisch-organischen Hybridverbindungen sowie zu Hochdurchsatz-Methoden in der Anorganischen Festkörperchemie.

#### 4.1.1 Anorganisch-organische Hybridverbindungen

Die große Substanzklasse der anorganisch-organischen Hybridverbindungen bietet nicht nur kreative Ansätze zur Herstellung neuer Materialien oder Verbindungen für die akademische Forschung, sondern hat bereits Einzug in industrielle Anwendungen gefunden.<sup>[1,2]</sup>

Gängige Herstellungsprozesse beinhalten:<sup>[3]</sup> a) Kopolymerisation funktionalisierter Organosilane, Makromonomere und Metallalkoxide, b) Einschluss organischer Komponenten in Sol-Gel-basierte Silica oder Metalloxide, c) organische Funktionalisierung von Oberflächen sowie anorganischer Nanopartikel als Additive z.B. für Lacke oder Formulierungen, d) lösungsmittelbasierte Reaktion bei Raumtemperatur bzw. solvothermale Reaktion anorganischer Salze oder Metallalkoxide mit organischen Templaten oder polyfunktionellen organischen Liganden.

Während die Ansätze a) bis c) in der Regel röntgenamorphe bzw. schwach geordnete Strukturen ergeben, führt der Ansatz d) oft zu hochkristallinen Verbindungen. Eine mögliche Definition dieser kristallinen anorganisch-organischen Hybridmaterialien wurde von A. K. Cheetham formuliert. Danach handelt es sich um Verbindungen, die sowohl anorganische als auch organische Baugruppen als integralen Bestandteil eines Netzwerkes mit unendlicher Konnektivität in mindestens

einer Dimension enthalten.<sup>[2]</sup> Diese Verbindungen lassen sich weiter in zwei Kategorien einteilen: Koordinationspolymere oder Metal-Organic Frameworks (MOFs) bestehen aus Metallionen (M) oder Metall-Sauerstoff-Clustern, die über polytopische, oft auch funktionalisierte organische Linkermoleküle (L) zu einem Netzwerk mit M-L-M-Konnektivität verknüpft sind. Die zweite Kategorie wird als erweiterte anorganisch-organische Hybridverbindungen (extended inorganic hybrids) bezeichnet und enthält unendliche Metall-Sauerstoff-Metall (M-O-M) Einheiten, die sich in bis zu drei Dimensionen erstrecken können. In der Literatur wird jedoch der Begriff MOF häufig auch für Verbindungen der zweiten Kategorie verwendet.

### Literatur

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- [2] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [3] C. Sanchez, P. Gomez-Romero, *Functional Hybrid Materials*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.

### **4.1.2 MOFs – Funktionale poröse Materialien mit faszinierenden Eigenschaften**

MOFs stellen die faszinierendste und für Anwendungen vielversprechendste Klasse der kristallinen anorganisch-organischen Hybridmaterialien dar. Der folgende Übersichtsartikel zu MOFs wurde bei der Zeitschrift „Chemie in unserer Zeit“ zur Publikation angenommen. In dem Artikel werden wichtige Begriffe, die im Zusammenhang mit MOFs verwendet werden, erklärt. Außerdem werden die Strukturen wichtiger Stellvertreter dieser Substanzklasse, Prinzipien zum modularen Aufbau, sowie Ansätze zur gezielten Porenfunktionalisierung behandelt. Der zweite Teil des Übersichtsartikels stellt deren außergewöhnliche Eigenschaften vor und gibt Einblicke in mögliche Applikationsfelder wie z.B. Katalyse, Gasreinigung, -trennung und -speicherung.

# MOFs - Funktionale poröse Materialien mit faszinierenden Eigenschaften

Sebastian Bauer, Norbert Stock\*

MOFs, metal-organic frameworks, Koordinationspolymere, anorganisch-organische Hybridverbindungen, Porosität, Gasspeicherung, Katalyse, retikulärer Aufbau

### Einleitung

MOFs (Metal-Organic Frameworks, Metall-organische Gerüststrukturen), oder auch Koordinationspolymere genannt, stellen eine neue Verbindungsklasse im Bereich der Festkörperchemie dar, welche sowohl von großem akademischen als auch industriellen Interesse sind.<sup>[1-3]</sup> Vielfältige Anwendungen sind denkbar: Gasspeicherung, -trennung, -reinigung, Katalyse, Verwendung als Nanoreaktoren oder bei der langsamen Freisetzung von Wirkstoffen. Es handelt es sich um kristalline, poröse Verbindungen mit modularem Aufbau. Das heißt, anorganische Bauelemente (isolierte Metallatome, Metall-Sauerstoff-Cluster, -Ketten oder -Schichten) werden über chemisch modifizierbare organische Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. In den dadurch entstehenden Poren befinden sich Lösemittelmoleküle, die thermisch oder im Vakuum entfernt werden können. Der modulare Aufbau ermöglicht die gezielte Einstellung von Eigenschaften wie Porengröße oder -polarität. Es lassen sich Materialien mit riesigen Poren und Käfigen (vgl. MIL-101) sowie bisher nicht da gewesenen scheinbaren spezifischen Oberflächen herstellen. Diese Materialien weisen zum Teil Eigenschaften auf, die bisher bei kristallinen Verbindungen nicht beobachtet wurden.

MOFs zählen zur großen Substanzklasse der anorganisch-organisch Hybridverbindungen, welche sowohl kristalline, als auch röntgenamorphe Verbindungen mit kovalenten, koordinativen und/oder van der Waals Wechselwirkungen zwischen dem anorganischen und dem organischen Teil beinhalten. Bei den kristallinen anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit offenen Gerüststrukturen kann man eine Einteilung je nach der Dimensionalität der anorganischen Baueinheiten vornehmen (Abb. 1).<sup>[4]</sup> Die führenden Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der MOFs sind die von Prof. Gérard Férey (Frankreich), Prof.

Susumu Kitagawa (Japan) und Prof. Omar Yaghi (USA), wobei der Begriff „Metal-Organic Framework“ von Prof. Yaghi geprägt wurde.

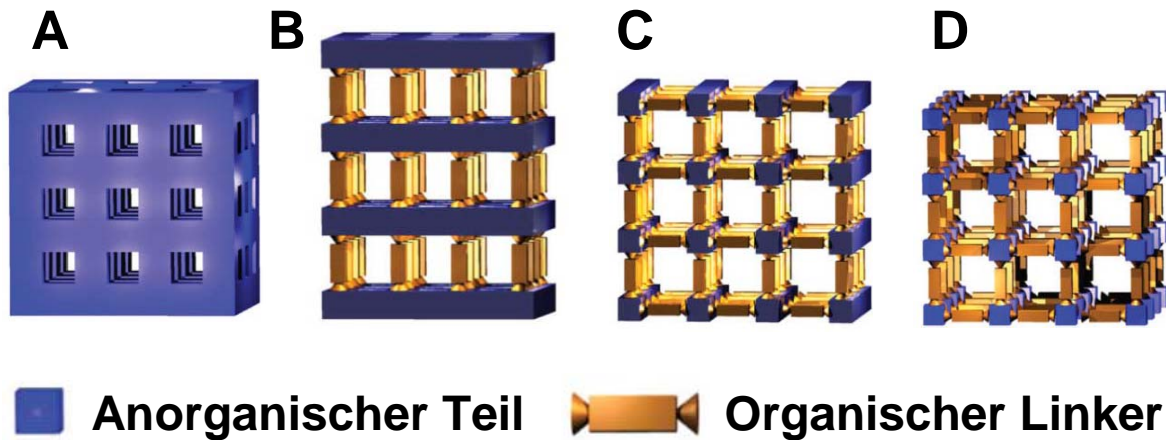


Abb. 1. Schematische Darstellung zur Unterscheidung der Dimensionalität bei kristallinen anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit offener Gerüststruktur. A) dreidimensionales anorganisches Gerüst, B) zweidimensionale anorganische Schichten werden über organische Linker verknüpft, C) eindimensionale anorganische Ketten werden organische Linker verknüpft und D) bei MOFs oder auch Koordinationspolymeren werden Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster über die organischen Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.<sup>[17]</sup>

### Aufbau/Design der Gerüste

Aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität und seines bestechend einfachen Aufbaus, ist MOF-5 ( $\text{Zn}_4\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ ) die wohl bekannteste anorganisch-organische Hybridverbindung mit offener Gerüststruktur. Es handelt sich um ein Koordinationspolymer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Yaghi mit einer sehr hohen scheinbaren spezifischen Oberfläche von  $2900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>[5]</sup> MOF-5 ist aus  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Einheiten aufgebaut, die über Terephthalatanionen verknüpft sind. Dabei bilden die  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Einheiten die Ecken und die Terephthalatanionen die Kanten eines Würfels (Abb. 2). Dadurch ergibt sich eine dreidimensional verknüpfte Gerüststruktur mit Poren, in welchen Gase oder Moleküle der Größe von Benzol oder Cyclohexan Platz finden.

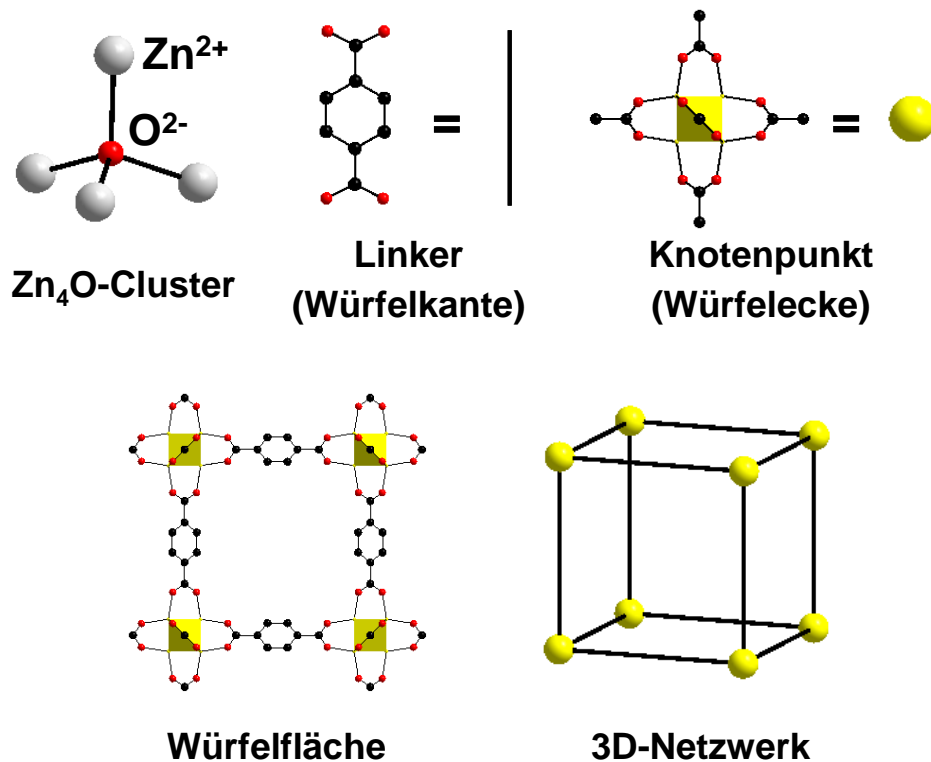


Abb. 1. Aufbau von MOF-5: Die sechs Kanten eines tetraedrischen Zn<sub>4</sub>O-Clusters (oben links) werden über Carboxylatgruppen des Terephthalat-Linkers (oben mitte) überbrückt. Die so entstandenen Knotenpunkte (oben rechts) werden über die organischen Linker, welche die Würfelkanten bilden, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (unten rechts). Das untere linke Bild zeigt den Blick auf eine Würfelfläche der MOF-5-Struktur.

Der Aufbau von Koordinationspolymeren lässt sich mit Hilfe von Netzen beschreiben. Diese bestehen aus Knotenpunkten (Konnektoren), die über Linker verbunden sind. Bei den Knotenpunkten handelt es sich entweder um Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster (Abb. 2). Abb. 3 zeigt Netze die durch Kombination verschiedener Konnektoren mit linearen Linkern zugänglich sind. Ein Bienenwabenmuster (6<sup>3</sup> Netz) z.B. ergibt sich aus Ringen von sechs Knotenpunkten, an welchen sich jeweils drei Ringe treffen. Eine primitive kubische Struktur besteht aus Vierringen mit Knotenpunkten, an denen sich jeweils sechs Ringe treffen. Es handelt sich somit um ein 4<sup>6</sup> Netz.

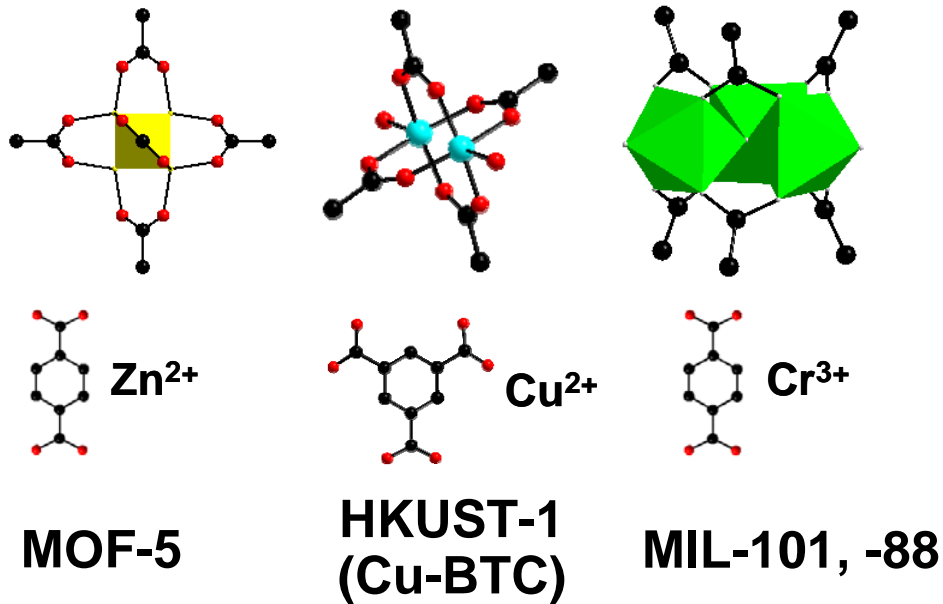


Abb. 2. Beispiele von Baueinheiten, deren Verknüpfung mit di- oder tritopischen Linkern zur Bildung poröser Verbindungen führen. Links: Die Überbrückung der sechs Kanten eines tetraedrischen Zn<sub>4</sub>O-Clusters durch die Carboxylatreste der Terephthalationen führen zur MOF-5 Struktur (Abb. 2). Mitte: Die Verknüpfung zweier quadratisch pyramidal umgebener Cu<sup>2+</sup>-Ionen durch die Carboxylatreste der Trimesinsäure führt zu sogenannten Paddle-Wheel-Einheiten (Schaufelrad) in HKUST-1. Rechts: Drei eckenverküpfte CrO<sub>6</sub>-Oktaeder, die über die Carboxylatreste der Terephthalationen überbrückt sind bilden die Baueinheiten in MIL-88 und MIL-101 (Abb. 6). Bei MIL-88 handelt es sich um eine sehr flexible, mikroporöse Verbindung.

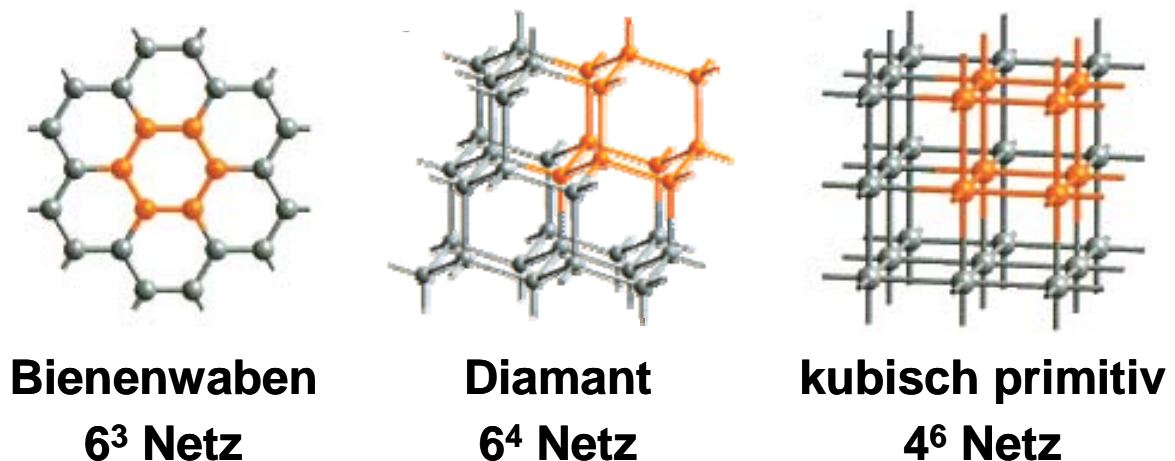


Abb. 3. Beispiele für Netze, die durch Kombination unterschiedlicher Konnektoren und linearer Linker zugänglich sind.<sup>[18]</sup>



## 4.1 Überblick

---

Der modulare Aufbau der Netzwerke aus Knoten und Linker ermöglicht in faszinierend einfacher Weise die gezielte Einstellung der Porengröße und der Porenfunktionalität. Die Porengröße lässt sich über die Länge des Linkers steuern und die Funktionalität über zusätzliche funktionelle Gruppen (z.B. Alkyl-, Amino-, Alkohol- oder Säuregruppen) an den Linkern. MOFs, die auf dem gleichen Netz basieren heißen isoretikulär und die entsprechenden Koordinationsverbindungen werden IRMOFs genannt. Dieses Konzept wurde von der Yaghi-Gruppe in besonders eindrucksvoller Weise auf Basis der MOF-5 Verbindung demonstriert (Abb. 4). Insgesamt konnten zwölf verschiedene Linker unterschiedlicher Länge und Funktionalität in die Struktur eingebaut werden und es wurden 16 isoretikuläre Verbindungen erhalten. Ab einer bestimmten Länge der Linker finden die anorganischen Baueinheiten in den Poren Platz und es kann zur Katenation kommen, d.h. zwei oder mehrere Netze sind ineinander verstrickt (IRMOF-9, -11, -13 und -15). Bei der Katenation kann man zwei Fälle unterscheiden: Interpenetration und Interweaving. Interpenetrierende Gitter haben den maximalen Abstand voneinander und eine dementsprechend verringerte Porosität. Beim Interweaving sind die Netzwerke so verstrickt, dass sie aufgrund von Wechselwirkungen in engem Kontakt zueinander stehen. Dies verringert kaum die Porosität, erhöht jedoch oft die Stabilität der Verbindung.

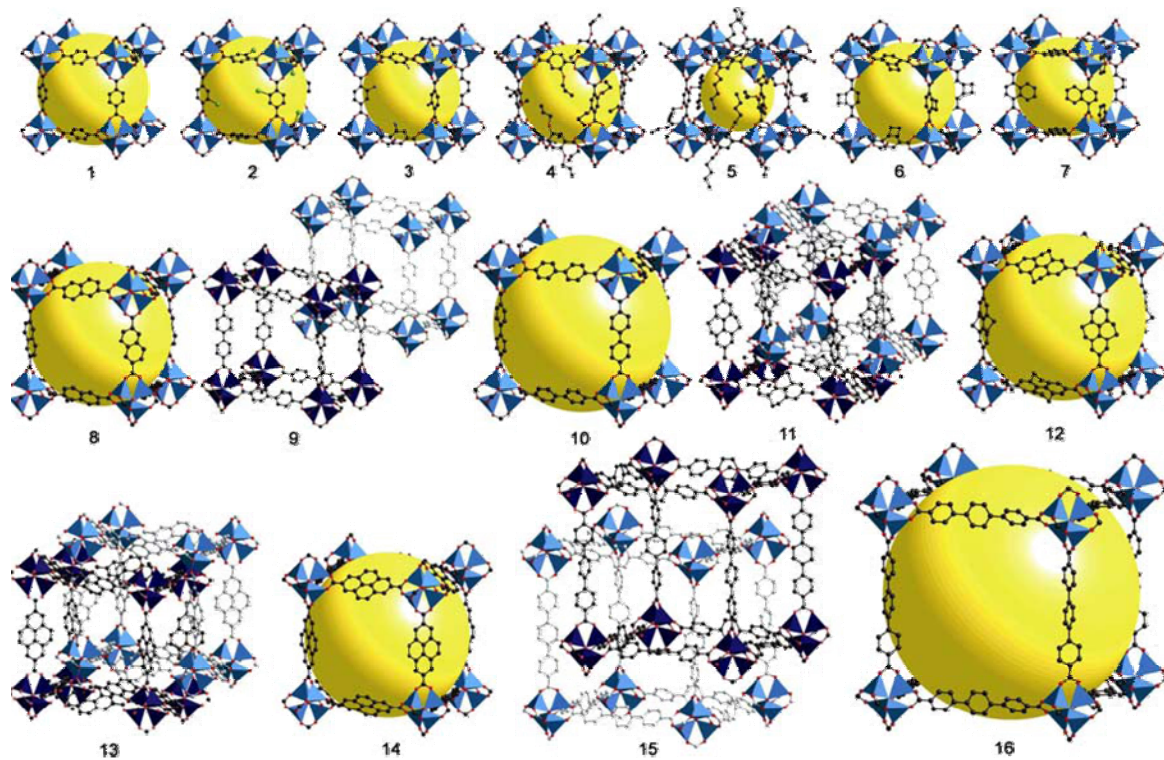


Abb. 4. Serie von isoretikulären MOFs (IRMOFs). Alle Strukturen basieren auf dem gleichen kubischen Netz ( $4^6$  Netz) wie MOF-5 (oben links). Insgesamt wurden 12 verschiedene Linker mit unterschiedlicher Länge und verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet. Die Expansion der Linker ermöglicht das Auftreten von Katenation (IRMOF-9, -11, -13 und -15).<sup>[2]</sup>

Bei dem Bestreben immer größere Poren herzustellen, gelangen die Forscher an ihre Grenzen. Zum einen treten chemische Probleme auf, wie z.B. die geringe Löslichkeit von Linkern oder das Auffinden der oft drastisch veränderten Reaktionsbedingungen, die zur Synthese der isoretikulären Verbindungen nötig sind. Zum anderen werden die Verbindungen oft nicht in Form von Einkristallen sondern als mikrokristalline Pulver erhalten. Eine Strukturaufklärung mittels Einkristallstrukturanalyse ist somit nicht möglich. Zur Lösung dieses Problems wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Férey ein Konzept zur computerunterstützten Vorhersage und Simulation von Kristallstrukturen von MOFs entwickelt (AASBU, automated assembly of secondary building units).<sup>[6]</sup> Dabei werden aus vorgegebenen Baueinheiten und Linkern hypothetische Kristallstrukturen generiert. Die Pulverdiffraktogramme von neu synthetisierten, noch unbekanntem Verbindungen, können dann mit den theoretischen Diffraktogrammen aus der Bibliothek verglichen

## 4.1 Überblick

---

werden. Bei guter Übereinstimmung dient die entsprechende hypothetische Struktur als Startmodell für eine Rietveldverfeinerung und die Kristallstruktur kann ermittelt werden. Diese scheinbar simple Methode ermöglichte es erst, die Struktur von MIL-101,  $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)]_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (mit  $n \sim 25$ ), (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) zu bestimmen – eine Meisterleistung, wenn man bedenkt, dass die kubische Elementarzelle mit einem Gitterparameter von 89 Å in der Größenordnung der von Proteinen liegt.<sup>[7]</sup> MIL-101 ist aus trimeren Einheiten aus drei eckenverknüpften  $\text{CrO}_6$ -Oktaedern, die über Carboxylatreste verknüpft sind, aufgebaut. Diese trimeren Einheiten sind über Terephthalatmoleküle zu sogenannten Supertetraedern verknüpft, welche untereinander über gemeinsame Ecken (den trimeren Einheiten) zu einem Netzwerk verknüpft sind (Abb. 5). Erstaunlicherweise bildet der Supertetraeder die Knotenpunkte in einem Netzwerk, das man auch bei Zeolithen vom MTN-Typ vorfindet. Bei den Zeolithen<sup>[8]</sup> jedoch bildet ein einziger  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder den Knotenpunkt, wobei dessen Sauerstoffatome den trimeren Einheiten in MIL-101 entsprechen. Dies führt zu wesentlich kleineren Käfigen und Öffnungen bei den Zeolithen des MTN-Typs.

MIL-101 ist eine der faszinierendsten und für Anwendungen vielversprechendsten anorganisch-organischen Hybridverbindungen, die bisher entdeckt wurden. Mit einer riesigen scheinbaren spezifischen Oberfläche von etwa 6000  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt ein Teelöffel voll MIL-101 etwa die Oberfläche eines Fußballfeldes.<sup>[9]</sup> Bezüglich der Poren- bzw. Käfiggröße (ca. 15 bzw. 30 Å) stößt MIL-101 in Lücke zwischen mikroporösen und mesoporösen Verbindungen vor, welche Zeolithe bisher nicht zu schließen vermochten. Diese Eigenschaften geben Raum für Anwendungen wie das langsame Freisetzen von Medikamenten (drug release), der Verwendung als Nanoreaktoren oder als Gussform zur Herstellung nanostrukturierter Verbindungen.

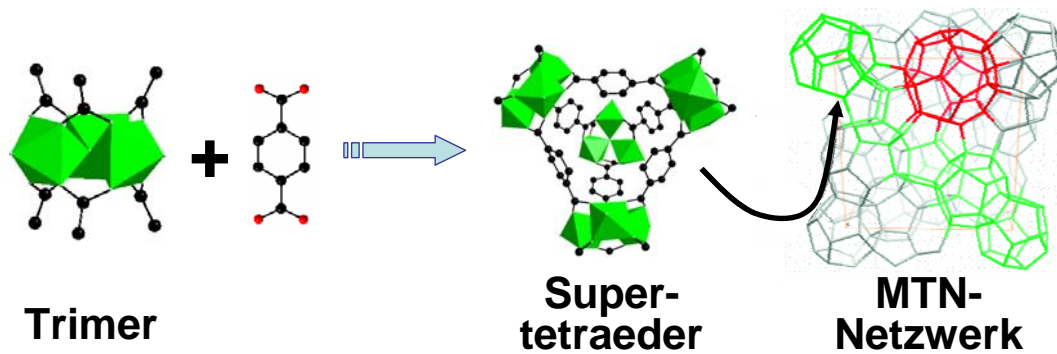


Abb. 5. Aufbau von MIL-101 aus trimeren Einheiten, die über Terephthalationen zu einem Supertetraeder verknüpft sind. Diese bilden die über gemeinsame trimere Einheiten verknüpften Knotenpunkte eines MTN-Netzwerkes.<sup>[7]</sup>

Die Abgabegeschwindigkeit von Medikamenten sollte sich z.B. über eine unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen den Porenwänden und den Gastmolekülen steuern lassen. Dies sollte man über die Porenfunktionalisierung nach dem Prinzip der isoretikulären Synthese erreichen können. Allerdings tritt bei der Synthese isoretikulärer Verbindungen sehr häufig das Problem auf, dass die Synthesebedingungen der Stammverbindung nicht direkt auf das isoretikuläre System übertragen werden kann. So haben verschiedene Metallionen z.B. unterschiedliche Lewisäure Aciditäten und funktionalisierte organische Linker besitzen andere Löslichkeiten und/oder Säure-Base Eigenschaften. Das bedeutet: Viele Syntheseparameter müssen ausprobiert werden, um die Stabilitätsfelder der isoretikulären Verbindungen ausfindig zu machen. Zur Beschleunigung dieser mühevollen Arbeit und für systematische Untersuchungen eignen sich ganz besonders Hochdurchsatz-Methoden. Abb. 6 zeigt das Auffinden des Stabilitätsfeldes der isoretikulären Verbindung Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub>, bei der Cr<sup>3+</sup> durch Fe<sup>3+</sup> und Terephthalsäure durch Aminoterephthalsäure ersetzt ist.<sup>[10]</sup>

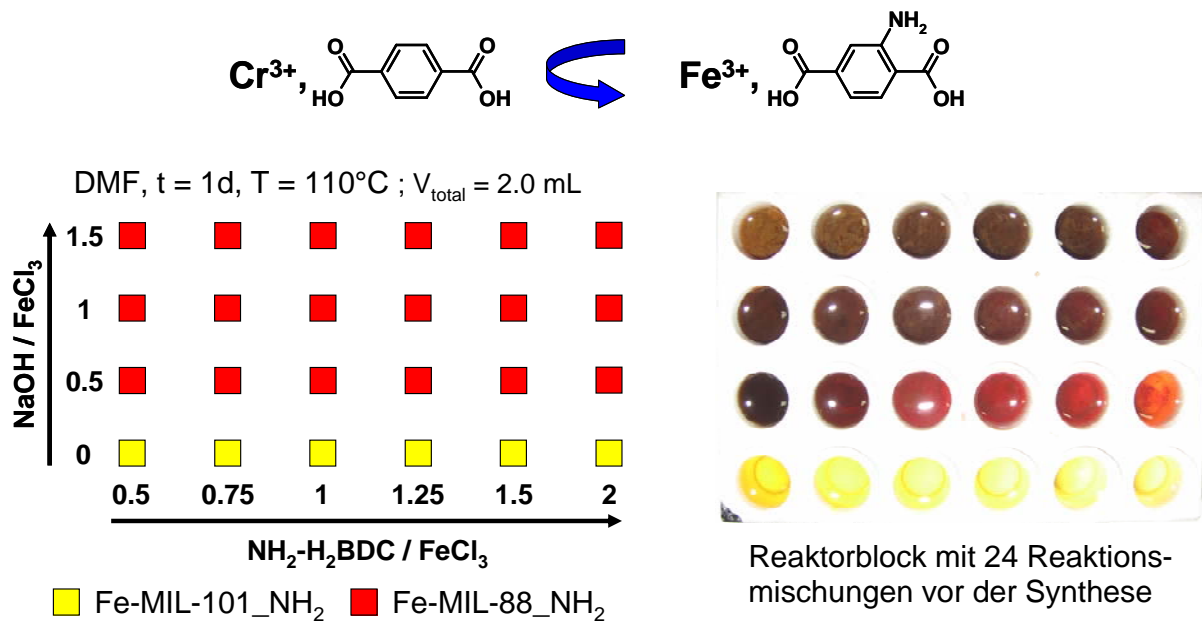


Abb. 6. Mittels Hochdurchsatz-Untersuchungen können die neuen Synthesebedingungen zum Ersetzen von  $\text{Cr}^{3+}$  und Terephthalsäure durch  $\text{Fe}^{3+}$  und Aminoterephthalsäure (oben) in MIL-101 schnell und effizient gefunden werden. Die Abbildung links unten zeigt ein Kristallisationsdiagramm zur Untersuchung der molaren Zusammensetzung auf die Produktbildung. Neben Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> bildet sich auch die mikroporöse Verbindung Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub>, die ein äußerst flexibles Gerüst aufweist. Rechts daneben ist ein Bild der 24 zugehörigen Reaktionsmischungen im Reaktorblock vor der Reaktion gezeigt.<sup>[10]</sup>

## Eigenschaften und Anwendungen

### „Breathing Effekt“

Die Verbindungen der MIL-53 Familie ( $\text{M}(\text{OH})[(\text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)]\text{-Gast}$ ), basierend auf dreiwertigen Kationen ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.) und dem Terephthalat-Ion zeigen ein außergewöhnliches Verhalten.<sup>[11]</sup> Die Struktur ist aus eindimensionalen Ketten von eckenverknüpften  $\text{MO}_6$  Oktaedern aufgebaut, die über Terephthalateinheiten untereinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Bemerkenswert ist, dass das Gerüst eine so hohe Flexibilität aufweist, dass sich die Struktur reversibel der unterschiedlichen Größe von Sorbatmolekülen anpassen kann. In der Fachliteratur spricht man von einem „breathing effect“ (engl. to breath = atmen). Vergleicht man die wasserfreie mit der hydratisierten Form stellt man drastische Unterschiede in den Zellparametern fest (Abb. 7 unten). Die entsprechenden

## 4.1 Überblick

Pulverdiffraktogramme unterscheiden sich sehr stark, was die Identifizierung und Charakterisierung erheblich erschwert (Abb. 7 oben). Dieser „breathing effect“ war bisher in der klassischen anorganischen Festkörperchemie, wo ein Pulverdiffraktogramm genau einer Verbindung zugeordnet wird, nicht bekannt. Cr-MIL-53 besitzt eine scheinbare Oberfläche von ca.  $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und ist stabil bis zu erstaunlichen  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

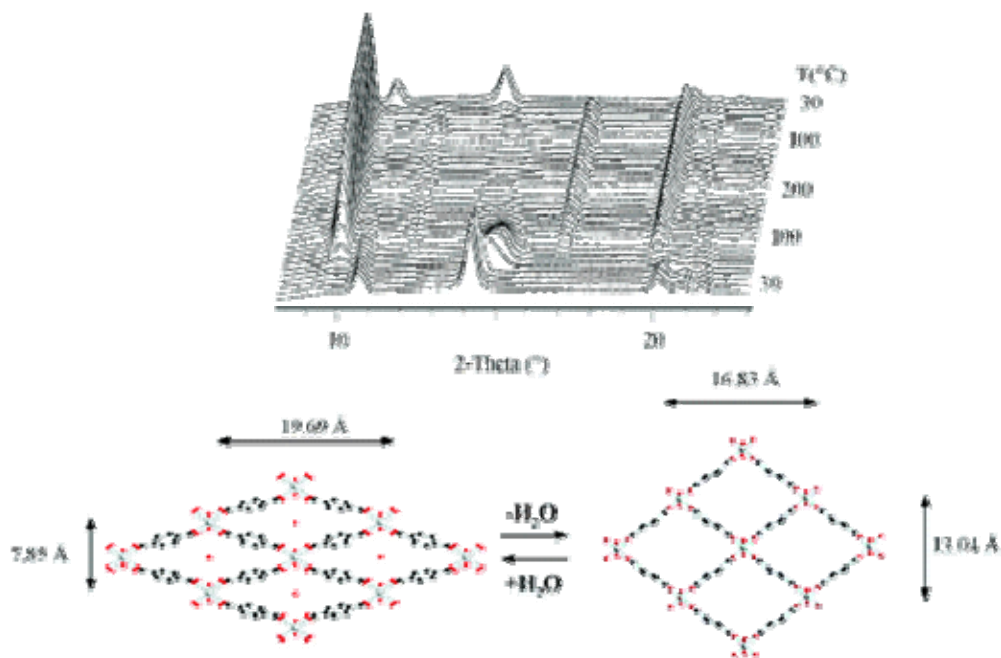


Abb. 7. Schematische Darstellung der reversiblen Hydratisierungs-Rehydratisierung von MIL-53 (unten). Die beiden Formen besitzen völlig unterschiedliche Pulverdiffraktogramme.<sup>[11]</sup>

### Katalyse

Ein sehr viel versprechendes Anwendungsgebiet für MOFs liegt in der Katalyse. Jedoch werden MOFs aufgrund ihrer begrenzten thermischen Stabilität die Zeolithe in Hochtemperaturprozessen wie z.B. dem katalytischen Cracken nicht ersetzen können. Die Zukunft der MOFs liegt vielmehr in Spezialanwendungen mit hoher Wertschöpfung, wo maßgeschneiderte Lösungen gefragt sind. Beispiele hierfür sind die Immobilisierung homogener Katalysatoren oder die enantioselektive Katalyse. Die Arbeitsgruppe um Prof. Kitagawa ist führend auf dem Gebiet der Porenfunktionalisierung (surface engineering). Abb. 8 zeigt eine Strategie zur gezielten Einstellung der Poreneigenschaften durch geeignete Wahl des Linkers.<sup>[12]</sup>

## 4.1 Überblick

Die in ihrer Stärke variierende Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und dem Gerüst reichen von van der Waals Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindung bis hin zur koordinativen Bindung. Bei dem linken Beispiel handelt es sich um eine Metallo-Schiff-Base, die in der homogenen Katalyse z.B. für Epoxidierungsreaktionen eingesetzt wird. Dies ist ein höchst interessanter Ansatz, da auf diesem Wege chirale, koordinativ ungesättigte Metallzentren (UMCs, unsaturated metal centers) zugänglich sind, die aufgrund der Kristallinität der porösen Verbindung in identischer, genau definierter Umgebung regelmäßig angeordnet sind. Dies eröffnet die regio- bzw. gröÙenselektive Steuerung von Reaktionen, wie es uns die Natur in Form von Enzymen vormacht. Die Katalysatoren lassen sich auch gezielt modular aufbauen.

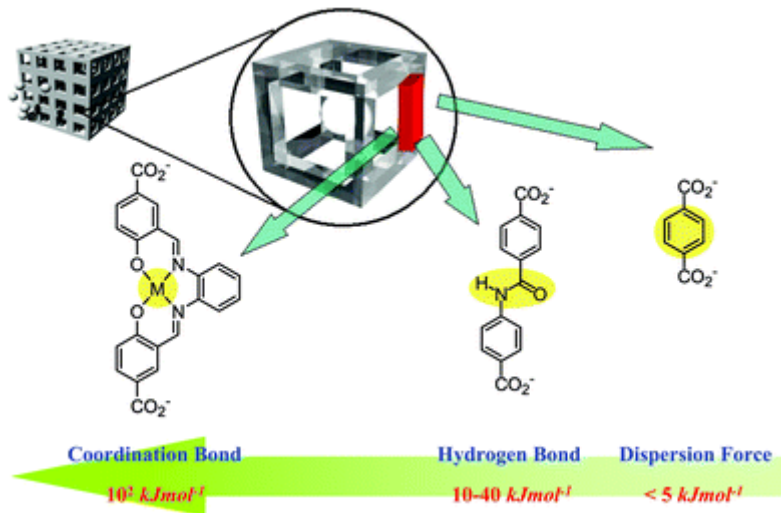


Abb. 8. Strategien zur gezielten Funktionalisierung von Poren durch Wahl geeigneter Linker basierend auf Dicarbonsäuren.<sup>[12]</sup>

Abb. 10 zeigt ein Beispiel zur Synthese eines chiralen MOFs auf Basis eines chiralen N-Donorliganden und  $\text{Cd}^{2+}$ .<sup>[13]</sup> Die beiden OH-Gruppen ermöglichen den Einbau von Ti(IV) in das Gerüst und man erhält einen Katalysator mit einer hohen Dichte an katalytischen Zentren, die außerdem sehr gut chemisch definiert und sehr gut zugänglich sind. In Reaktionen zur enantioselektiven Addition von Ethylgruppen aus Diethylzink zeigte der Katalysator bessere Leistungen als alle bisher hergestellten heterogenen Katalysatoren.



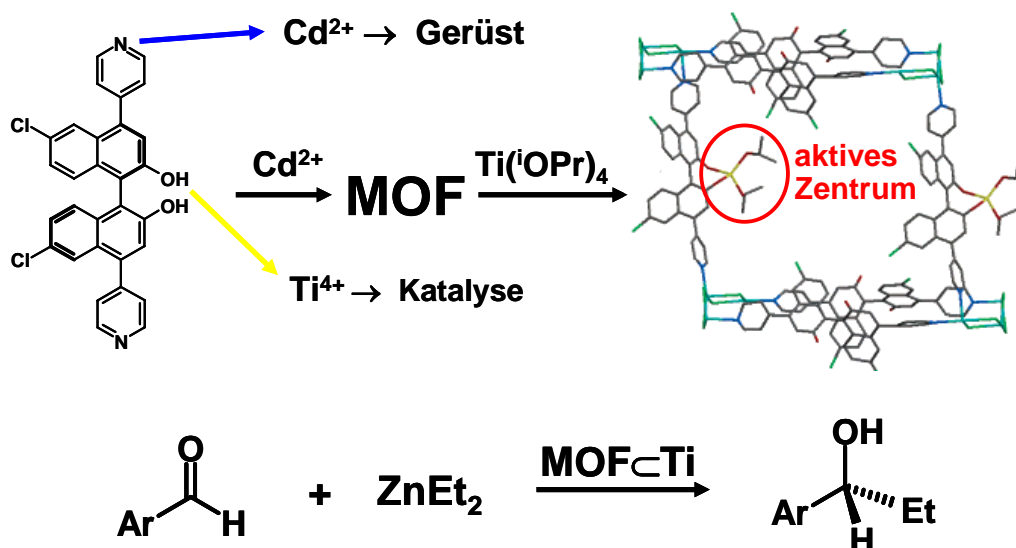


Abb. 9. Synthese eines chiralen MOFs auf Basis eines N-Donor-Linkers mit chiralen katalytisch aktiven Ti(IV) Zentren (oben). Der Katalysator wurde zur enantioselektiven Addition von Ethylgruppen aus Diethylzink an aromatische Aldehyde verwendet (unten).<sup>[13]</sup>

### Gasreinigung und Gastrennung

MOFs mit frei zugänglichen Koordinationsstellen sind auch hervorragend für die Abtrennung von polaren Komponenten (z.B. Schwefelverbindungen) aus unpolaren Gasen wie z.B. Erdgas geeignet.<sup>[3]</sup> Mitarbeiter der BASF AG haben gezeigt, dass HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology;  $\text{Cu}_3[(\text{OOC})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) eine bis zu zehnfach höhere volumenspezifische Aufnahme von Tetrahydrothiophen (ein Fünfring mit vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen und einem Schwefelatom) zeigt als herkömmliche Aktivkohlen.<sup>[3]</sup> Interessanterweise ändert sich die Farbe von Cu-BTC während der Aufnahme der schwefelhaltigen Verunreinigung von tiefblau nach grünlich und zeigt somit an, wann die Aufnahmekapazität erschöpft ist. Das MOF-Adsorbens kann dann wieder regeneriert werden. Cu-BTC ist aus so genannten Paddle-Wheel-Einheiten (paddle wheel = Schaufelrad) aufgebaut, die über Trimesinsäureanionen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft werden.<sup>[14]</sup> Die beiden axialen Wassermoleküle aus der Paddle-Wheel-Einheit können durch Erhitzen oder im Vakuum entfernt werden und HKUST-1 wird tiefblau. Diese freien Koordinationsstellen können dann durch andere Moleküle besetzt werden und HKUST-1 wird aufgrund der veränderten Koordination wieder grünlich.



MOFs lassen sich auch zur Gastrennung einsetzen. Bisher werden die Edelgase Xenon (Narkosegas, Anwendung in Leuchtmitteln) und Krypton (Anwendung in Leuchtmitteln) durch energieaufwendige kryogene Destillation getrennt.<sup>[3]</sup> Durch Verwendung von HKUST-1 als Molekularsieb können die beiden Gase mittels Druckwechsel-Adsorption in Zukunft vielleicht viel effektiver und mit weniger Energieaufwand getrennt werden.

### **Gasspeicherung**

Zur Anwendung alternativer Energieträger ist eine sichere und effiziente Speicherung von Gasen wie Wasserstoff oder Biogas eine fundamentale Voraussetzung. Beispielsweise betragen die Vorgaben für 2010 der US Energiebehörde (DoE, Department of Energy) für ein Wasserstoffspeichersystem  $7.2 \text{ MJkg}^{-1}$  bzw.  $5.4 \text{ MJL}^{-1}$ . Einschließlich der Behälter und aller Komponenten bedeutet das umgerechnet 6.0-Gew.% bzw.  $45 \text{ kg H}_2 \text{ pro m}^3$ . Neben Metallhydriden und porösen Kohlenstoffmaterialien sind MOFs viel versprechende Kandidaten für eine Druckspeicherung von  $\text{H}_2$  oder eine Speicherung von  $\text{H}_2$  bei niedrigen Temperaturen.<sup>[15]</sup> Einen der besten Werte bzgl. der gewichtsspezifischen Speicherdichte lieferte MIL-53 auf Basis des leichten Elementes Aluminium mit 3.8 Gew.-%.<sup>[16]</sup> Die Verwendung von MOF-befüllten Behältern führt dabei zur Erhöhung der Speicherkapazität bei gleichem Volumen bzw. zur Verringerung des Speicherdrucks bei gleicher Menge an Wasserstoff und damit auch zu einer erhöhten Sicherheit. Ähnlich verhält es sich mit anderen Gasen wie z.B. Methan oder Propan. So nehmen Druckgasflaschen, gefüllt mit MOF-5 Pellets (Basocube<sup>TM</sup>), bei gleichem Druck mehr Propan auf als leere Druckgasflaschen (Abb. 10). Bei 10 bar Druck kann in einem MOF-befüllten Zylinder die gleiche Menge Propan gespeichert werden, wie in drei Zylindern ohne MOF.

## 4.1 Überblick

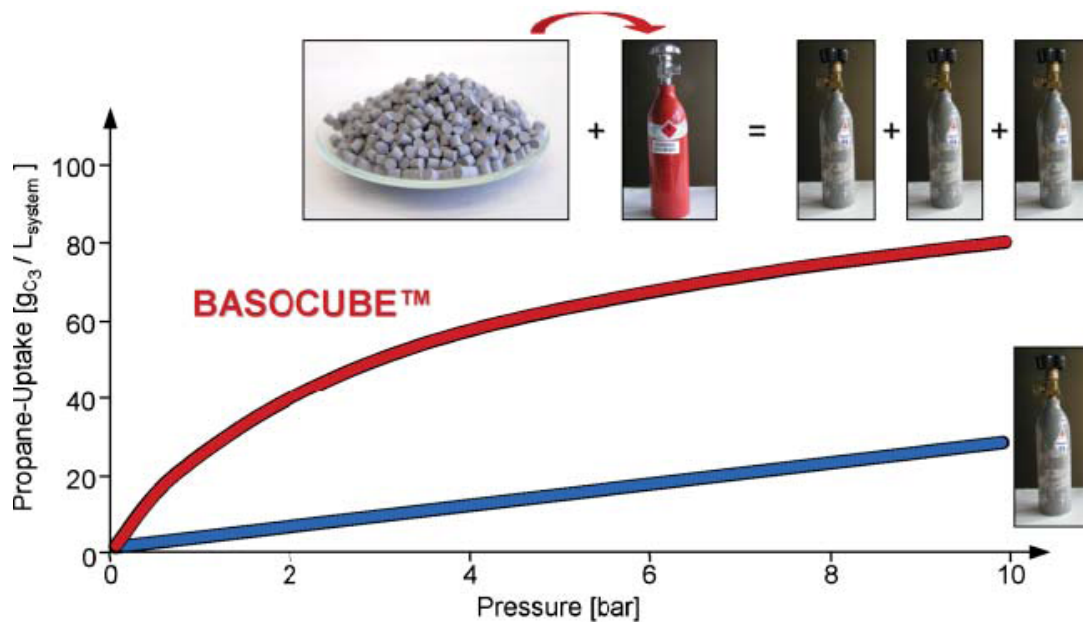


Abb. 10. Druckgasflaschen, gefüllt mit MOF-5 Pellets (Basocube™; rote Kurve), nehmen bei gleichem Druck mehr Propan auf als leere Druckgasflaschen (rote Kurve).<sup>[3]</sup>

### Ausblick

Aufgrund ihrer interessanten und viel versprechenden Eigenschaften sind MOFs auch von erheblichem industriellem Interesse. Jedoch werden sie ihre anorganischen Verwandten, die Zeolithe, aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität nicht verdrängen können. Vielmehr gilt es neue Anwendungen und Nischen zu finden, in denen ihre Variabilität bezüglich der Poreneigenschaften unabdingbar ist. Aufgrund des modularen Aufbaus liegt großes Potential in der enantioselektiven Katalyse und der Trennung chiraler Verbindungen. Für eine Anwendung in der Wasserstoffspeicherung muss die Speicherkapazität noch gesteigert werden. Dazu ist es nötig die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und dem Gerüst besser zu verstehen. Für einen endgültigen Durchbruch müssen jedoch bereits bekannte Systeme weiter optimiert, aber auch neue Anwendungsfelder erschlossen werden.

### **Zusammenfassung**

MOFs (metal-organic frameworks) oder auch Koordinationspolymere genannt, sind hochkristallin und bestehen durch ihren modularen Aufbau aus Metallionen, Metall-Sauerstoff-Clustern, -Ketten oder -Schichten die über funktionalisierbare organische Linker zu porösen dreidimensionalen Gerüsten verknüpft sind. Nach dem Entfernen der Lösemittelmoleküle stehen die Poren für zahlreiche Anwendungen zur Verfügung. Mit Hilfe des Prinzips der isoretikulären Synthese, können die Poren bezüglich ihrer Größe und Polarität gezielt verändert und damit für spezielle Anwendungen maßgeschneidert werden. MOFs stellen eine neue Klasse poröser kristalliner Verbindungen dar. Aufgrund zahlreicher potentieller Anwendungen wie z.B. der Gasspeicherung, der Katalyse, als Nanoreaktoren oder bei der Wirkstofffreisetzung und ihrer teilweise ungewöhnlichen Eigenschaften sind sie sowohl für die Industrie als auch für die universitäre Forschung von großem Interesse.

### **Summary**

MOFs (metal-organic frameworks) or coordination polymers have developed into an important class of materials. This is due to their potential application in the fields of catalysis, gas storage, nanoreactors, or drug release. MOFs are comprised of isolated metal ions or metal-oxygen clusters that are connected via organic linkers to form three-dimensional frameworks of outstanding porosity. Owing to their modular assembly, the pores of MOFs can be tailored using functionalized linkers, following the principle of reticular chemistry. Some metal-organic frameworks show a completely new feature such as high framework flexibility (breathing effect).

### Glossar

**Netz:** Ein-, zwei- oder dreidimensionales Konstrukt, das aus Knotenpunkten (Konnektoren) besteht, welche über Linker verknüpft werden.

**Linker:** Multitopische Liganden, welche die anorganischen Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. Zum Aufbau von Netzwerken werden mindestens ditopische Linker benötigt.

**MOF:** Metal-Organic-Framework (Koordinationspolymer), Eine dreidimensional verknüpfte Struktur, in der Metallionen oder anorganische Baueinheiten über Linker verknüpft werden, sodass eine poröse Verbindung entsteht.

**IRMOF (Isoreticular MOF):** Eine Serie von Verbindungen die auf dem gleichen Netz basieren.

**Isoretikulär:** Adjektiv, auf demselben Netz basierend

**Katenation:** Zwei oder mehrere Netzwerke durchdringen sich gegenseitig. Dies führt zu einer Verringerung der Porosität.

**Interpenetration:** Fall von Katenation, bei dem die Netze den maximalen Abstand von einander haben.

**Interweaving („Verwebung“):** Fall von Katenation, bei dem die Netze aufgrund von Wechselwirkungen in engem Kontakt stehen. Dies führt zu kaum verringerter Porosität aber zur Stabilisierung der Verbindung.

**Breathing effect:** Manche MOFs sind so flexibel in ihrer Struktur, dass sich ihre Zellparameter in Abhängigkeit der Gastspezies drastisch verändern. Dies führt zu völlig unterschiedlichen Pulverdiffraktogrammen der einzelnen Formen.

**Porosität:** Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden poröse Verbindungen in mikroporös (Poren < 2 nm), mesoporös (Porengröße zwischen 2 und 50 nm) und makroporös (Poren > 50 nm) eingeteilt.

### Literatur

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.
- [2] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [3] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [4] G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [6] C. Mellot-Draznieks, J. Dutour, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6290.
- [7] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [8] P. Lothar, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117.
- [9] J. T. Hupp, K. R. Poeppelmeier, *Science* **2005**, *309*, 2008.
- [10] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, submitted.
- [11] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [12] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701.
- [13] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940.
- [14] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [15] O. M. Y. Jesse L. C. Rowsell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748.
- [16] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- [17] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 770.
- [18] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.

### **4.1.3 Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie**

Der folgende Übersichtsartikel „Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Anorganischen Festkörperchemie“ wurde zur Publikation bei der Zeitschrift „Chemie in unserer Zeit“ angenommen. Aufgrund der Automatisierung, Parallelisierung und Miniaturisierung stellen Hochdurchsatz-Methoden ein Werkzeug zur schnelleren und effizienteren Entdeckung neuer Verbindungen und Materialien sowie zur Verbesserung von Syntheseprozessen dar. Hochdurchsatz-Methoden finden verstärkt Einzug in die industrielle und universitäre Forschung. In dem folgenden Artikel werden verschiedene Hochdurchsatz-Methoden vorgestellt, die in der Anorganischen Festkörperchemie und den Materialwissenschaften zum Einsatz kommen. An Hand zahlreicher Beispiele wird das Potential von Hochdurchsatz-Methoden bei der Entdeckung neuer Verbindungen, der Optimierung von Reaktionen, beim Auffinden von Reaktionstrends sowie der Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern aufgezeigt.

# **Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie**

Sebastian Bauer, Norbert Stock\*

## **Schlüsselwörter:**

Hochdurchsatz-Methoden, Hydrothermalsynthese, Solvothermalsynthese, Materialforschung, Kombinatorik, anorganisch-organische Hybridmaterialien, Röntgenpulverdiffraktometrie

## **1 Einleitung**

Die Entdeckung und Optimierung von Verbindungen, Wirkstoffen, Materialien oder Formulierungen ist meist sehr arbeits- und zeitintensiv. Der Grund dafür liegt in der großen Anzahl chemischer und physikalischer Parameter, die nacheinander untersucht werden müssen und oft einen großen Einfluss haben, wobei deren Auswirkungen nicht vorhersagbar sind. Hochdurchsatz (HD)-Methoden ermöglichen es nun, durch Automatisierung und Integration der einzelnen Arbeitsschritte in einen Gesamtprozess, diese Parameter (auch Parameterraum genannt) effektiver zu untersuchen. HD-Methoden stellen somit kein eigenes Forschungsgebiet da, sondern sind ein Werkzeug zur Erhöhung der Effizienz in Forschung und Entwicklung. So werden diese z.B. in der Pharmaindustrie zur Wirkstoffentwicklung, in der Materialforschung im Bereich der Katalyse- oder Polymerforschung oder in der Optimierung chemischer Formulierungen, z.B. von Lacken oder Cremes eingesetzt [1, 2].

Im Bereich der Chemie wird der Begriff Kombinatorische Chemie oft fälschlicherweise mit Hochdurchsatz-Methoden gleichgesetzt. In Wirklichkeit ist sie aber nur ein Teilgebiet dieser. HD-Methoden umfassen neben der eigentlichen

Synthese und Charakterisierung der Produkte auch die Datenevaluierung (Datamining) und Syntheseplanung (Informatik) (Abb. 1).

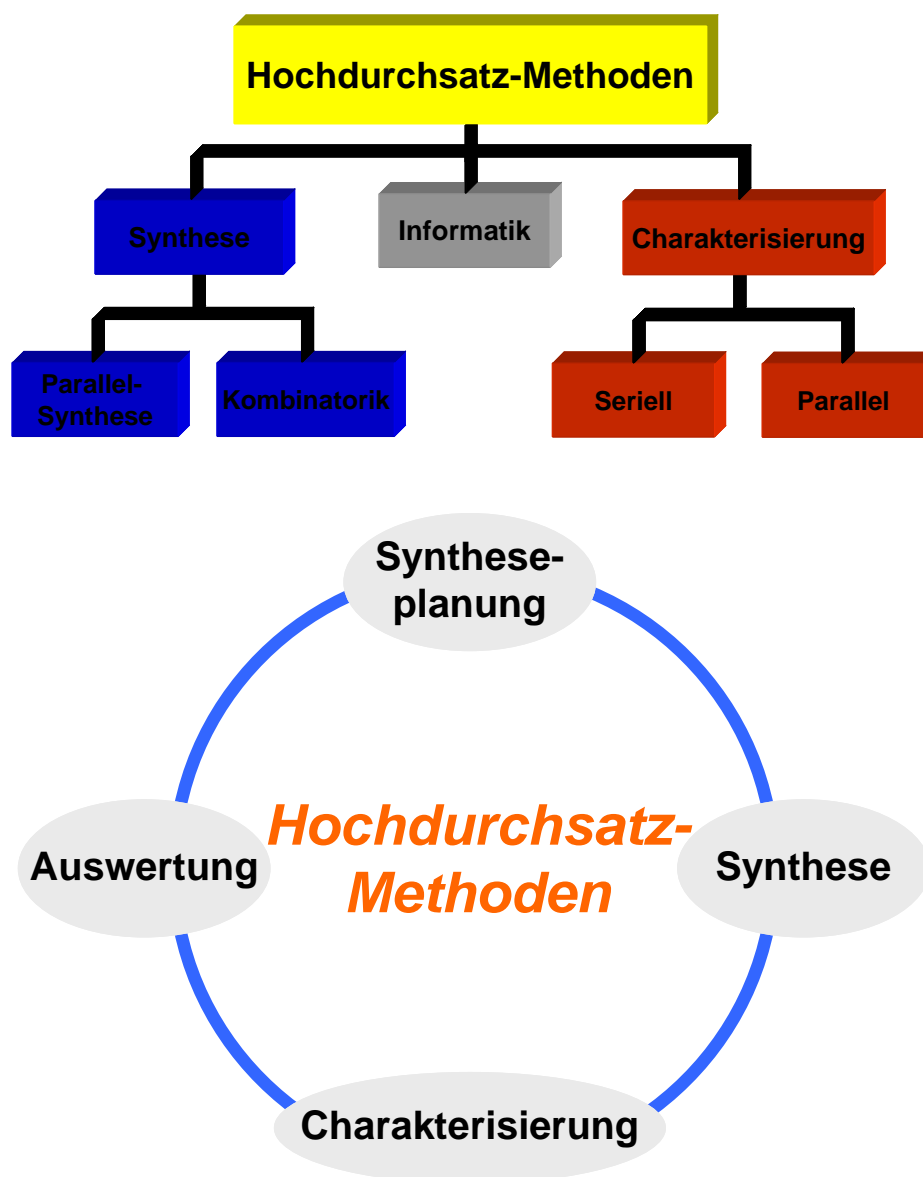


Abb. 1. HD-Methoden umfassen neben der eigentlichen Synthese und Charakterisierung der Produkte auch die Syntheseplanung und Datenevaluierung (Informatik).

Zur Herstellung von Probenbibliotheken kann man grundsätzlich zwei Synthesestrategien unterscheiden: Der kombinatorische Ansatz, bei dem alle Reaktionen jeweils in einem einzigen Reaktionsgefäß ablaufen, führt zu Produktgemischen. Die große Schwierigkeit besteht hier in der Identifizierung und der Isolierung der Zielverbindung. Dagegen basieren Parallelsynthesen auf einem räumlich adressierbaren Format. Je nach Substanzklasse lassen sich



Materialbibliotheken in der anorganischen Festkörperchemie in Form dünner Filme oder über Lösungsmittel basierte Verfahren herstellen.

Während auf Substraten abgeschiedene Filme problemlos räumlich adressiert werden können, müssen lösungsmittelbasierte Verfahren in räumlich getrennten Behältern durchgeführt werden. Hier kommen oft so genannte Mikrotiterplatten mit 96, 384 oder 1536 Vertiefungen auf einer Fläche von  $8 \times 12 \text{ cm}^2$  zum Einsatz. Die Charakterisierung der generierten Probenbibliothek erfolgt entweder seriell und automatisiert (z. B. Röntgenpulverbeugung) oder parallel (z. B. IR-Thermographie). Die Datenevaluierung und Synthesepaltung wird computergestützt durchgeführt. Der Erfolg einer etablierten HD-Methodik, hängt von der Integration der Einzelschritte in einen Gesamtprozess ab. Besonders wichtig ist, dass die einzelnen Arbeitsschritte aufeinander abgestimmt sind, um zeitliche Engpässe zu vermeiden. Die Effizienz wird hierbei durch den langsamsten Arbeitsschritt bestimmt.

## 2 Lösungsmittelbasierte Verfahren

Zu den wichtigsten lösungsmittelbasierten Verfahren, die für HD-Untersuchungen zugänglich sind, zählen Solvothermalsynthesen, Imprägnierverfahren und Sol-Gel-Synthesen. An Hand von Beispielen soll im Folgenden gezeigt werden, wie diese Verfahren erfolgreich in HD-Abläufe integriert werden können und welche Untersuchungen damit möglich sind.

### 2.1 Solvothermalreaktionen

Viele wichtige Feststoffe mit interessanten Eigenschaften, wie z.B. Zeolithe, Katalysatoren oder Pigmente werden unter solvothermalen Reaktionsbedingungen hergestellt [3]. Dies sind Reaktionen in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen oberhalb des Siedepunktes des Reaktionsmediums. Dementsprechend bezeichnet man z.B. Reaktionen in Wasser oberhalb von  $100 \text{ °C}$  und 1 bar als Hydrothermalsynthesen bzw. Umsetzungen in Ammoniak ( $T > -33 \text{ °C}$ ) als Ammonothermalsynthesen. Wasser ist dabei das am besten untersuchte Reaktionsmedium, wobei sich Temperatur und Druck von allem auf die Viskosität und die Eigendissoziation des Wassers auswirken. Die Druck- und Temperaturerhöhung führt dabei zur verstärkten

## 4.1 Überblick

Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Gleichzeitig führt die Erhöhung der Temperatur zur Abnahme der Viskosität, wodurch eine höhere Beweglichkeit der gelösten Spezies resultiert. Aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen werden die Reaktionen in Autoklaven durchgeführt, wobei man je nach Reaktion auf korrosionsbeständige Materialien (Ampullen aus Quarz, Platin, Tantal, Gold, etc.) und für Maximaltemperaturen um  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  meist auf mit Teflon ausgekleidete Stahlautoklaven zurückgreift (Abb. 2). Nachteilig ist aber, dass Teflon Mikroporen enthält, was eine Reinigung erschwert, und dass oberhalb von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  Kriechverhalten einsetzt. Meist finden die Reaktionen ohne äußere Druckregelung unter dem sich in dem Autoklaven aufbauendem Druck (autogener Druck) statt. Hydrothermale Reaktionen treten auch in der Natur und im Erdinneren auf und haben zur Bildung zahlreicher Minerale geführt. Eines der bekanntesten Beispiele ist der  $\alpha$ -Quarz. Er findet Anwendung als Oszillatorkristall in Schwingkreisen und wird daher in Form von Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen auch technisch hergestellt.

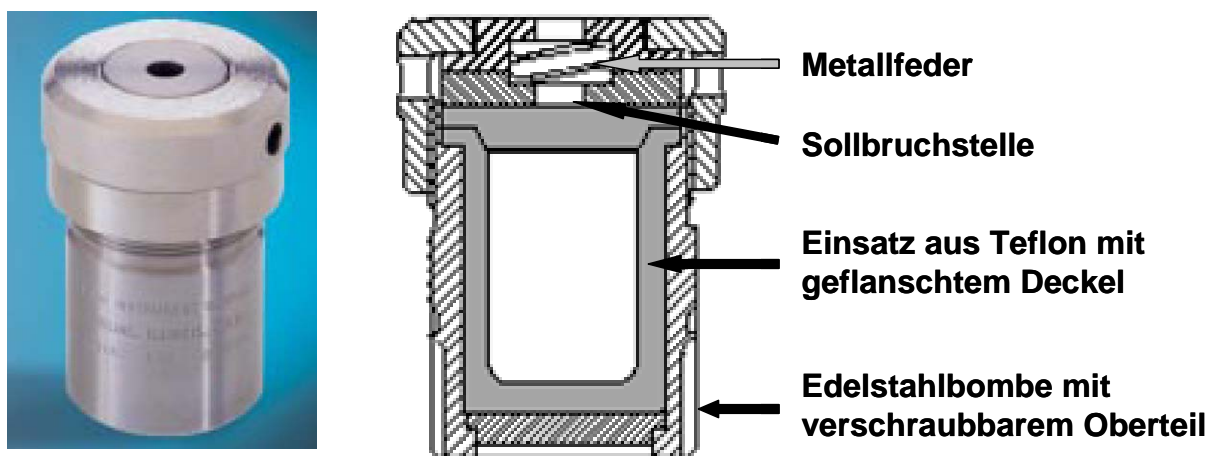


Abb. 2. Bild und Querschnitt eines Autoklaven für Solvothermalsynthesen. Die Abbildung erfolgte mit freundlicher Genehmigung der Firma Parr Instrument (Deutschland) GmbH.

### **Solvothermalreaktionen werden aus folgenden Gründen angewandt:**

Es lassen sich Verbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen erhalten, die unter den gegebenen Drücken und Temperaturen stabilisiert werden (z.B.  $\text{CrO}_2$ ).

Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperaturen lassen sich metastabile Verbindungen, wie z.B. Zeolithe, erhalten.

Durch Anpassung der chemischen Parameter und der Prozessparameter lassen sich oft Einkristalle züchten (z.B.  $\alpha$ -Quarz).

Da eine große Anzahl an Substanzklassen (wie z.B. Oxide, Phosphate, Silicate, Phosphonate und Carboxylate) über Solvothermalreaktionen zugänglich sind, werden diese in der präparativen Chemie routinemäßig eingesetzt. Allerdings liegen in den seltensten Fällen detaillierte Erkenntnisse über die Reaktionsabläufe vor. Die Fülle an Ergebnissen in diesen Arbeitsgebieten lässt sich auf die Vielzahl von Reaktionsparametern in den Systemen zurückführen. Dabei spielen sowohl chemische Parameter (pH Wert, molare Verhältnisse der Edukte, Lösemittel), als auch Prozessparameter (Druck, Temperatur, Heizrate, Zeit, usw.) eine wichtige Rolle. Besonders eindrucksvoll wurde dies im Bereich der Zeolithsynthese aufgezeigt [4]. Es ist offensichtlich, dass sich zur systematischen und effizienten Untersuchung dieser Systeme besonders HD-Methoden eignen. Jedoch stellen die extremen Reaktionsbedingungen eine große Herausforderung an die Entwicklung geeigneter Reaktoren. Als Format bietet sich das in der pharmazeutischen Industrie etablierte 96-well Mikrotiterplatten Format an. Dies hat den Vorteil, dass bereits vorhandene Technologien ohne großen Aufwand in den Arbeitsablauf integriert werden können.

## 2.2 HD-Methoden und Solvothermalsynthesen

Ein HD-Arbeitsablauf wurde vor kurzem in der Literatur beschrieben (Abb. 3) [5]. Dieser basiert auf dem 96-well-plate Format und ermöglicht die gleichzeitige Durchführung von bis zu 48 Einzelreaktionen unter solvothermalen Bedingungen ohne dass einzelne Proben individuell gehandhabt werden müssen.

Der Reaktorblock enthält 48 Miniaturteflonbehälter, mit einem Volumen von jeweils 500  $\mu$ l. Diese können automatisiert mit Feststoffen, sowie mit Flüssigkeiten befüllt werden. In einem speziellen Autoklaven werden die einzelnen Reaktionsräume individuell versiegelt. Nach einem Alterungsschritt findet die Solvothermalsynthese in Umluftöfen bei Temperaturen bis 200°C statt. Nach Abkühlen des Reaktors können alle Proben gleichzeitig isoliert werden, wobei spezielle Zentrifugiereinheiten oder Filtrierapparaturen zum Einsatz kommen. Die so erhaltene Anordnung aus Reaktionsprodukten, auch Probenbibliothek genannt, kann

## 4.1 Überblick

nun automatisiert mittels Röntgenpulverdiffraktometrie oder Ramanspektroskopie charakterisiert werden. Nach Auswertung der Daten wird die Information für die weitere Syntheseplanung verwendet.

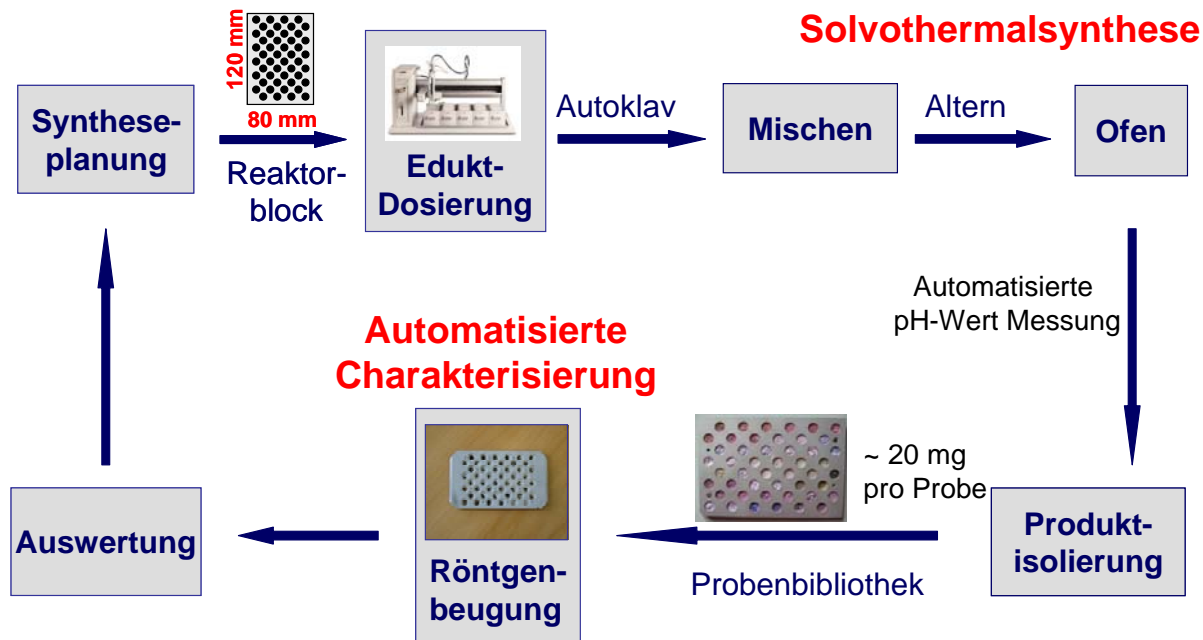


Abb. 3. Schematischer Arbeitsablauf basierend auf dem 96-well plate Format.

Mit der oben beschriebenen HD-Methode lassen sich Prozessparameter allerdings nur schwer untersuchen, da alle Reaktionen jeweils unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Zeit) stattfinden. Hervorragend eignet sich diese Methodik zur Untersuchung chemischer Parameter. Die graphische Beschreibung ternärer Systeme (Dreikomponentensystemen) erfolgt mit Hilfe so genannter Kristallisationsdiagramme (Abb. 4). Jeder Punkt in diesem Diagramm entspricht einer bestimmten molaren Zusammensetzung der Reaktionsmischung [6]. Da prinzipiell jede Zusammensetzung zu einem neuen Produkt führen kann, muss der Parameterraum systematisch untersucht werden. Je nachdem, wie nun die Rasterdichte in diesem Diagramm gewählt wird, steigt die Zahl der durchzuführenden Experimente rapide an. Werden die molaren Verhältnisse A : B, A : C und B : C nur in Schritten von 0.2 geändert, so ergeben sich bereits 21 Versuche. Eine Rasterdichte von 0.1 bzw. 0.05 führt bereits zu 66 bzw. 231 Versuchen, eine Anzahl die mit konventionellen Methoden innerhalb einer vernünftigen Zeit kaum zu bewältigen ist.

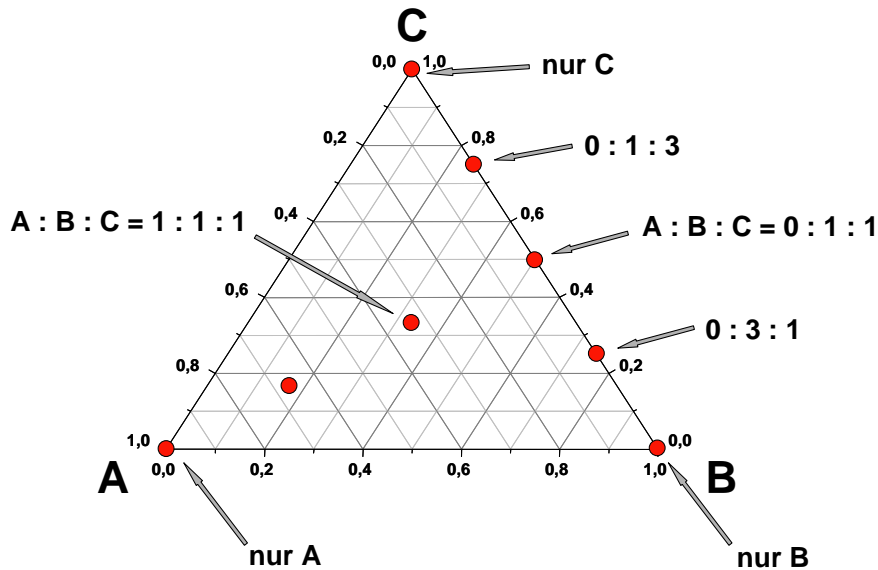


Abb. 4. Diagramm zur Darstellung von molaren Zusammensetzungen in einem ternären System.

Die Kunst einer Hochdurchsatz-Syntheseplanung besteht nun nicht darin, möglichst viele Versuche durchzuführen. Vielmehr ist es das Ziel durch die sinnvolle Wahl einer beschränkten Anzahl von Parametern ein Maximum an Information aus einem Experiment zu erhalten. J. N. Cawse hat diesen Zusammenhang folgendermaßen formuliert: „A poorly designed experiment will give bad information with unprecedented speed and in outstanding quantity“ und „If anything, planning must be done even more carefully, since now we have the possibility of going in the wrong direction faster than ever“ [7].

### Vor- und Nachteile von HD-Methoden (Tabelle 1)

Wie wir gesehen haben, führt bereits die Variation der molaren Verhältnisse in einem ternären System zu einer großen Anzahl von Experimenten. Bei Solvothermalsynthesen handelt es sich aber oft um Mehrkomponenten-Systeme mit vier, fünf oder sechs Bestandteilen. Um systematische Zusammenhänge in solchen komplexen Parameterräumen erkennen zu können, müssen zahlreiche Versuche durchgeführt werden, wofür sich HD-Methoden besonders eignen. Diese ermöglichen, dass der Wissenschaftler nicht durch zeitraubende Routinearbeit belastet wird, sondern sich intensiver mit der Versuchsplanung beschäftigen kann. Durch Parallelisierung und Miniaturisierung ergeben sich Vorteile bezüglich der Anzahl an Experimenten und der eingesetzten Chemikalienmengen. Im Vergleich zu

## 4.1 Überblick

---

konventionellen Reaktoren, wo ein Volumen von 10 ml eingesetzt wird, werden in der beschriebenen HD-Methodik pro Ansatz nur 200 µl an Lösungsmittel benötigt. Dementsprechend verringert sich auch die Chemikalienmenge auf 1/50. Dadurch wird erst eine gründliche und systematische Untersuchung von Reaktionen möglich, in denen teure bzw. schwer herstellbare Edukte eingesetzt werden. Durch Automatisierung der einzelnen Arbeitsschritte werden manuelle Fehler minimiert. Parallelisierung gewährleistet, dass alle Proben eines Experimentes identischen Bedingungen ausgesetzt sind. Somit ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Versuche gegeben.

Bei all diesen Vorteilen muss man allerdings folgende Nachteile berücksichtigen. Um die volle Kapazität HD-Methodik ausschöpfen zu können, müssen alle Arbeitsschritte (Abb. 3) aufeinander abgestimmt sein. Dazu müssen oft speziell angefertigte Werkzeuge und Geräte zur Verfügung stehen. Die Integration zusätzlicher Charakterisierungsmethoden setzt oft eine zeitaufwendige Anpassung an den Arbeitsablauf voraus. Der Aufbau einer HD-Methodik ist somit mit hohen Anfangsinvestitionen verknüpft. Die Komplexität der Methodik erfordert außerdem eine enge Zusammenarbeit vieler Fachrichtungen. So werden neben Chemikern Ingenieure für die Hardware und Informatiker für die Software benötigt.

Aufgrund der Probenaufarbeitung und der Automatisierung können Probleme bei der Datenauswertung auftreten. So werden beispielsweise Reaktionsprodukte von Solvothermalsynthesen direkt auf den Probenträger für die Pulverdiffraktometrie überführt. Sind die Proben grobkristallin, kann eine Vorzugsorientierung die Auswertung der Messdaten erschweren. Eine relativ geringe Probenmenge begrenzt oft die Möglichkeit weitergehender Charakterisierung, sodass die Reaktion, die zu einem neuen Produkt geführt hat in einem größeren Maßstab wiederholt werden muss.

## 4.1 Überblick

Tabelle 1. Vor- und Nachteile von Hochdurchsatz-Methoden.

Vorteile	Nachteile
Geringer Chemikalienverbrauch	Alle Arbeitsschritte müssen an den HD-Ablauf angepasst werden
Hohe Reproduzierbarkeit	Hohe Anfangsinvestitionen
Zeitersparnis	Aufskalierung bisweilen problematisch
Identifizierung von Reaktionstrends	Hohe Interdisziplinarität erforderlich
Bessere Kontrolle über Reaktionsbedingungen	Unmengen sinnloser Daten bei unüberlegtem Einsatz
Systematische Untersuchungen möglich	Vorzugsorientierung kann die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen erschweren
Keine menschlichen Fehler	Geringe Probenmengen
Geringere Kosten pro Probe	
Weniger Routinearbeit lässt mehr Zeit für Kreativität	

## 2.3 Beispiele zur Anwendung von HD-Methoden in Solvothermalreaktionen

Im Folgenden wollen wir an Hand von Beispielen das Potential von HD-Methoden für solvothermale Bedingungen demonstrieren. Bei den untersuchten Systemen handelt es um Alumophosphate ( $\text{AlPO}_4\text{s}$ ), Zeolithe und anorganisch-organische Hybridverbindungen. Hybridmaterialien verbinden die Vorteile der anorganischen Chemie bezüglich ihrer Stabilität mit denen organischer Verbindungen, die sich durch ihre Variabilität bezüglich Größe, Flexibilität und Anzahl der funktionellen Gruppen auszeichnen.

Daraus ergibt sich die strukturelle Vielfältigkeit der Hybridverbindungen und deren breites Anwendungsspektrum in den Bereichen Katalyse, Gasspeicherung, Korrosionsschutzmittel, UV-Absorber, etc. Die aufgeführten Beispiele lassen sich den folgenden fünf Themengebieten zuordnen.

- Entdeckung neuer Verbindungen

- Einsatz von Datamining
- Optimierung von Reaktionen
  - Züchtung von Einkristallen
  - Syntheseoptimierung
- Auffinden von Reaktionstrends
  - Einfluss von pH Wert und des Wassergehaltes
  - Einfluss von Gegenionen
- Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern

### 2.3.1 Entdeckung von neuen Verbindungen

Die Anwendung von HD-Methoden in der Entdeckung neuer Verbindungen soll an Hand der Umsetzung verschiedener Metallsalze mit der Tetraphosphonsäure  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_8\text{L1} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aufgezeigt werden. An Hand der bekannten Verbindung  $\text{Mn}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_4(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]$  [8] wurde der Einfluss zweiwertiger Kationen untersucht. Von Interesse waren dabei bevorzugte Koordinationszahlen (KZ zwischen vier und acht), unterschiedliche Ionenradien (zwischen 88 und 149 pm), sowie der Einfluß freier Elektronenpaare ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Hierzu wurden 12 verschiedene Kationen eingesetzt ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ). Zur Erstellung einer Entdeckungsbibliothek wurden die verschiedenen Metallsalze bei vier Verhältnissen  $\text{M}^{2+} : \text{H}_8\text{L1} = 1:1, 1:4, 4:1$  und  $2:3$  umgesetzt (Abb. 5). Die Auswertung der Versuche ergab, dass nur für bestimmte Metallionen (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd) mikrokristalline Produkte beobachtet werden, wohingegen andere Metallionen (Sr, Ba, Sn, Pb) ausschließlich zur Bildung röntgenamorpher Reaktionsprodukte führten. Der Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigte, dass alle kristallinen Verbindungen isotyp sind. Obwohl die molaren Verhältnisse  $\text{M}^{2+} : \text{H}_8\text{L1}$  stark variiert wurden und sich die Ionenradien drastisch unterscheiden besitzen sie denselben strukturellen Aufbau. Innerhalb der sehr kurzen Zeit von nur einer Woche konnte so gezeigt werden, dass nur zweiwertige Metallionen mit einem Radius zwischen 88 pm ( $\text{Mg}^{2+}$ ) und 114 pm ( $\text{Ca}^{2+}$ ) die mikrokristallinen Verbindung  $\text{M}(\text{II})(\text{H}_6\text{L1})$  bilden.



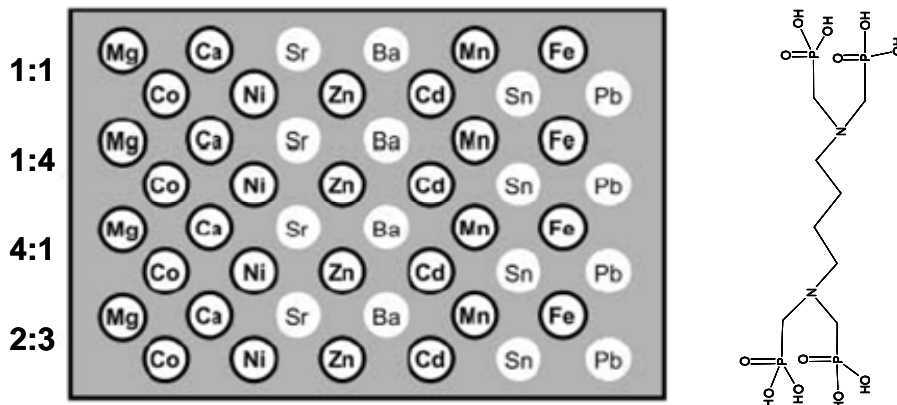
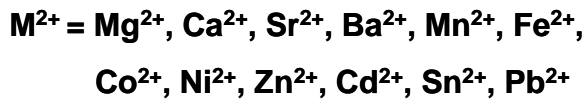


Abb. 5. Schema des Reaktorblocks mit Entdeckungsbibliothek der Reaktion 12 verschiedener Metallsalze mit der Tetrachosphonsäure ( $H_2O_3PCH_2)_2N(CH_2)_4N(CH_2-PO_3H_2)_2 \cdot 2H_2O$  ( $H_8L1 \cdot 2H_2O$ ) (rechts dargestellt) bei vier verschiedenen Verhältnissen  $M^{2+}:H_8L1 = 1:1, 1:4, 4:1$  und  $2:3$ . Die schwarzen Kreise mit fett gedruckten Elementen stehen für Experimente die zu mikrokristallinen Verbindungen führten. Normale Buchstaben zeigen die Bildung röntgenamorpher Produkte an. Die Abbildung wurde aus Referenz 8 entnommen. Die ersten beiden Zeilen stehen für die Reaktion der 12 Metallsalze mit der Tetrachosphonsäure bei einem Verhältnis von jeweils  $M:H_8L1=1:1$ , die dritte und vierte Zeile stehen für das Verhältnis  $M:H_8L1=1:4$ , usw. [5].

### 2.3.2 Einsatz von Datamining

Die Analyse der beliebig umfangreichen Datenmengen, die beim Einsatz von HD-Methoden erhalten werden, erfordert einen großen zeitlichen und intellektuellen Aufwand. Der Einsatz von Statistik und Informatik im Bereich der Materialwissenschaften (materials informatics) kann den Wissenschaftler dabei unterstützen. Dies wurde z.B. bei der Optimierung der Synthese der Zeolithe ITQ-21 und ITQ-30, (zur Erklärung der Strukturen: siehe Referenz [4]) im System  $SiO_2:GeO_2:Al_2O_3:F^-:N(16)$ Methyl-Sparteiniumhydroxid demonstriert [9]. Die Analyse der Daten aus dem HT-Experiment erfolgte mittels verschiedener statistischer Methoden (z.B. principle components analysis und clustering Algorithmen). Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Datenvisualisierung, sowie die Reduzierung des multidimensionalen Parameterraums, um Zusammenhänge zwischen verschiedenen Syntheseparametern (molare Verhältnisse der Edukte, Reaktionszeit, Temperatur) besser herauszuarbeiten. So lässt sich schnell erkennen, welchen Einfluss einzelne Parameter bzw. Parameterkombinationen auf die Produktbildung,

## 4.1 Überblick

Zusammensetzung bzw. Kristallinität haben. In Abb. 6 ist beispielsweise das Ergebnis einer so genannten Pareto-Analyse dargestellt. Syntheseparameter, deren Balken jenseits der vertikalen Linie bei zwei reicht, sind statistisch signifikant. Der Wassergehalt und der Aluminiumgehalt in der Synthesemischung haben beispielsweise einen negativen Einfluss auf die Kristallinität. Das bedeutet, je höher der Wassergehalt bzw. je höher das Al:(Si+Ge) Verhältnis ist, desto weniger kristallin sind die Reaktionsprodukte. Diese Arbeit zeigt, dass statistische Methoden Informationen über die erhaltenen Phasen, Kristallinität, Partikelgröße und den isomorphen Substitutionsgrad (Si:Ge-Verhältnis in der Verbindung) liefern können. Damit unterstützen und beschleunigen sie Untersuchung komplexer Parametersysteme.

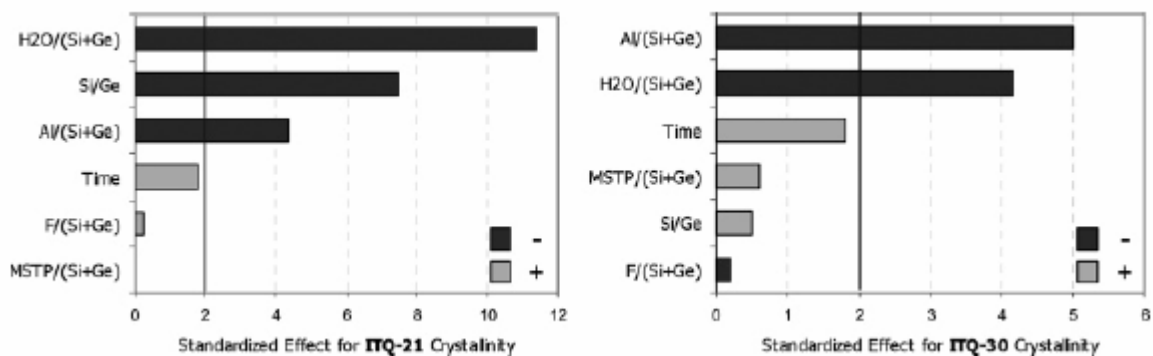


Abb. 6. Standardisierte Pareto-Diagramme für die Bildung der Zeolithe ITQ-21 und ITQ-30 zeigen die Auswirkung der verschiedenen Syntheseparameter auf die Kristallinität. Effekte, deren Balken jenseits der vertikalen Linie bei zwei reicht, sind statistisch signifikant [9].

### 2.3.3 Optimierung von Reaktionen

Ist die Darstellung von Materialien mit interessanten Eigenschaften etabliert, muss für technische Anwendungen die Synthese bezüglich wichtiger Aspekte wie z.B. Ausbeute, Kristallinität, Morphologie, Kristallitgröße oder der Minimierung einer teuren Reaktionskomponente verbessert werden. Zur Optimierung der Synthesebedingungen kann ein beliebig großer Parameterraum (Lösungsmittel, Additive, Edukte, sowie Prozessparameter wie Temperatur, Aufheiz- bzw. Abkühlrate, Zeit, ...) untersucht werden. Für diese zeitintensive Fleißarbeit sind HD-Methoden die Technik der Wahl. Die folgenden zwei Beispiele „Züchtung von Einkristallen“ und „Syntheseoptimierung“ sollen dies verdeutlichen.

## Züchtung von Einkristallen

Die Kristallitgröße eines Reaktionsproduktes hängt oft vom Verdünnungsgrad während der Reaktion ab. Für die Züchtung von größeren Kristallen liegt die Herausforderung darin, den optimalen Lösungsmittelgehalt zu finden. In dem oben dargestellten Beispiel „Entdeckung neuer Verbindungen“ wurden nur mikrokristalline Pulver der Verbindungen  $M(\text{II})(\text{H}_6\text{L1})$  erhalten. In einer zweiten fokussierten Bibliothek wurden daher die entsprechenden zweiwertigen Metallionen mit der Tetraphosphonsäure  $\text{H}_8\text{L1}$  bei einem konstant gehaltenen Verhältnis  $M^{2+}:\text{H}_8\text{L1} = 1:1$  umgesetzt. Dabei wurde der Wassergehalt in sechs Schritten zwischen 98 und 99.84 mol% erhöht. Es konnten mehrere Verbindungen  $M(\text{II})(\text{H}_6\text{L1})$  in Form von Einkristallen isoliert werden. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 7 zeigen am Beispiel der Synthese der Verbindung  $\text{Zn}(\text{H}_6\text{L1})$  eindrucksvoll den Einfluss des Wassergehalts auf die Kristallitgröße.

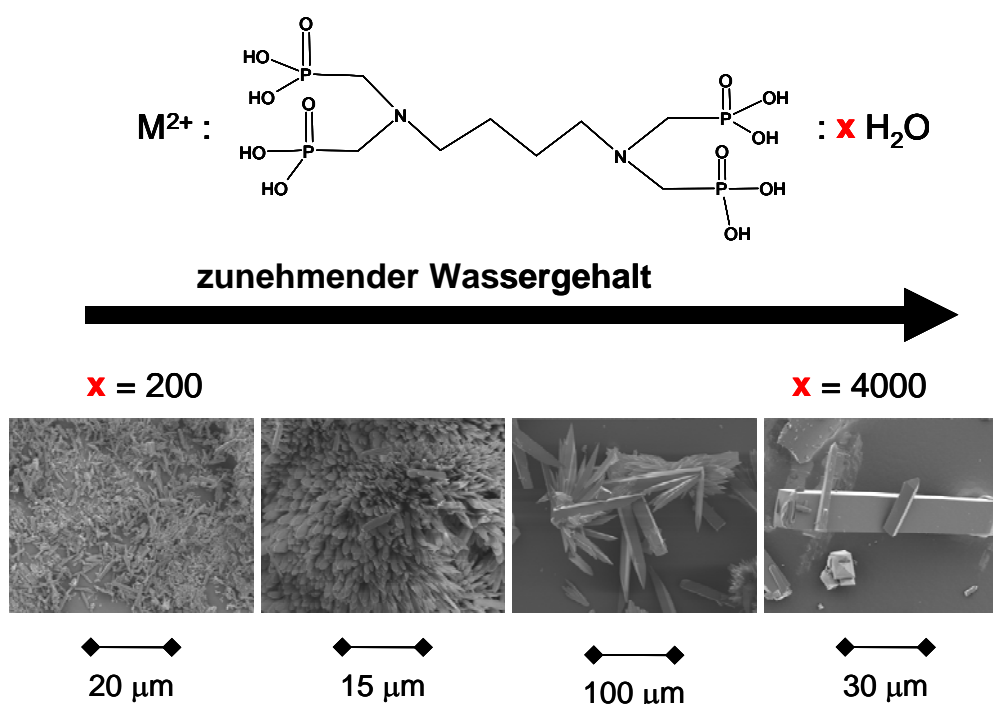


Abb. 7. Einfluss des Wassergehalts auf die Kristallinität bei der Synthese von  $\text{Zn}(\text{H}_6\text{L1})$  [5].

## Syntheseoptimierung

Für die Synthese mikroporöser Materialien wie z.B. Zeolithe und Alumophosphate ( $\text{AlPO}_4\text{s}$ ) werden häufig teure Template benötigt. Ziel der folgenden Studie war es, (a) die Menge an Templat zu minimieren, und (b) synergetische Effekte beim

## 4.1 Überblick

Einsatz von Templatgemischen zu untersuchen [10]. Als Template wurden das billige Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) und das teure Cobaltoceniumhydroxid ( $\text{CoCp}_2\text{OH}$ ) eingesetzt. Die molaren Verhältnisse der beiden Template wurden gemäß Abb. 8 variiert. Die Auswertung ergab, dass unter gegebenen Reaktionsbedingungen zwei kristalline bekannte Phasen auftreten. Dabei handelt es sich um  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI Strukturtyp, [4]) bzw.  $\text{AlPO}_4\text{-16}$  (AST-Strukturtyp). Wird ausschließlich TMAOH eingesetzt, so wird keine der beiden mikroporösen Verbindungen beobachtet. Der Ersatz kleiner Mengen TMAOH durch  $\text{CoCp}_2\text{OH}$  führt bereits zur Bildung von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Steigt der Anteil von  $\text{CoCp}_2\text{OH}$ , so wird zusätzlich die Phase  $\text{AlPO}_4\text{-16}$  gebildet. Anhand dieser Studie kann sehr schön der Vorteil der Integration weiterer Charakterisierungsmethoden demonstriert werden. Mittels Raman-Spektroskopie kann gezeigt werden, welches der Template in das Gerüst eingebaut wird.

1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1  $\text{P}_2\text{O}_5$  : x  $\text{CoCp}_2\text{OH}$  : y TMAOH : 190  $\text{H}_2\text{O}$ , 140 °C / 24 h

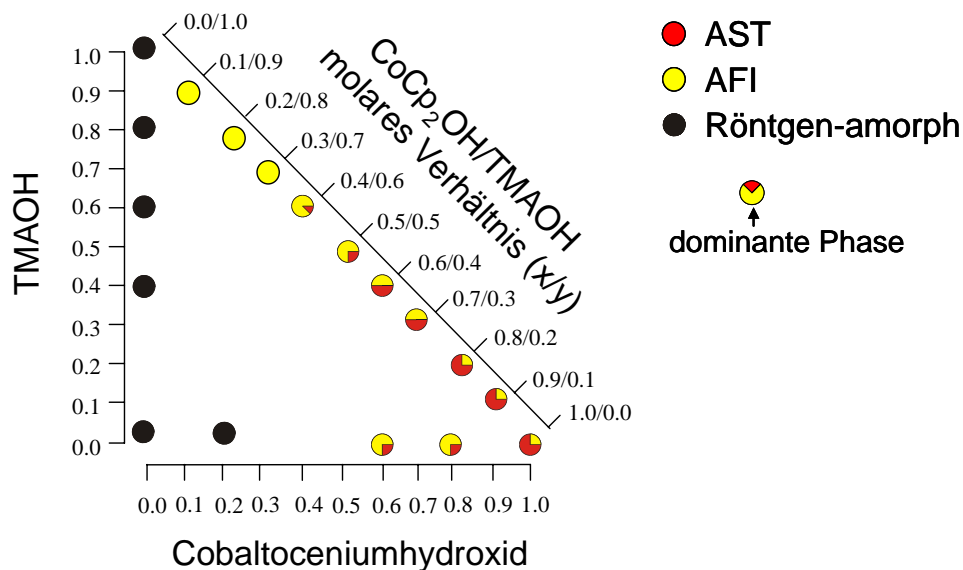


Abb. 8. Optimierung der Synthese von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI Struktur) bezüglich der eingesetzten Menge des teuren Templates Cobaltoceniumhydroxid ( $\text{CoCp}_2\text{OH}$ ) [10].

### 2.3.4 Auffinden von Reaktionstrends

HD-Methoden ermöglichen neben der systematischen Untersuchung komplexer Reaktionssysteme auch die Untersuchung ungewöhnlicher Fragestellungen, welche unter Einsatz konventioneller Methoden zu zeitaufwendig oder praktisch nicht

durchführbar wären. Die große Zahl an Ergebnissen und die damit verbundene hohe Informationsdichte erleichtert das Auffinden von Reaktionstrends und führt somit zu einem besseren Verständnis von chemischen Systemen. Dabei werden manchmal auch überraschenden Ergebnisse beobachtet.

### **Der Einfluss von pH Wert und Wassergehalt**

Einer der wichtigsten Parameter in der Synthese von Hybridverbindungen auf Basis von organischen Säuren oder Basen ist der pH-Wert. Durch diesen werden der Protonierungsgrad und somit auch die Koordinationseigenschaften bestimmt. Eine systematische Variation des pH-Wertes wird aufgrund der Komplexität und des damit verbundenen großen Zeitaufwandes nur selten durchgeführt. In der folgenden Studie wurde das System  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{p-H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_3\text{L}_2$ ) / NaOH eingehend untersucht, wobei die pH-Werte der Reaktionsmischungen zu Beginn und am Ende der Reaktion automatisiert registriert wurden [5]. Die strukturelle Charakterisierung der Reaktionsprodukte ergab, dass der pH Wert der bestimmende Faktor bezüglich der Dimensionalität der gebildeten Verbindungen ist. Die Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer schrittweisen Deprotonierung der Phosphonocarbonsäure  $\text{H}_3\text{L}_2$ . Die daraus resultierende Erhöhung der Haptizität (Grad der Koordination) des Liganden führt zu entsprechend höher kondensierten Strukturen. So beobachtet man bei  $\text{pH} \approx 0$  die Bildung isolierter eindimensionaler Säulen, bei  $\text{pH} \approx 1$  bilden sich Schichtverbindungen und  $\text{pH} \approx 6$  erhält man eine dreidimensional verknüpfte Struktur. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse zeigte einen zweiten wichtigen Trend auf.

Neben dem pH Wert hat unerwartet auch der Wassergehalt einen Einfluss auf die Produktbildung. In einem Versuch zur Züchtung von Einkristallen von  $\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$  wurden konstante Mengen von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{L}_2$  und NaOH vorgegeben und das molare Verhältnis  $\text{Zn} : \text{H}_2\text{O}$  von 2,5 : 400 bis 2,5 : 5700 variiert. Dies führte zur Entdeckung eines neuen Zinkphosphonocarboxylats,  $(\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  unter sehr verdünnten Bedingungen (99 mol% Wasser). Durch Variation des Wassergehaltes kann sogar das Produktverhältnis  $\text{Zn}[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 : \text{Zn}[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gezielt eingestellt werden (Abb. 9).[11]

2.5 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : 5 H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH : 1.5 NaOH : **x** H<sub>2</sub>O; 130°C / 2d  
mit 400 ≤ **x** ≤ 5700 (⇒ 0.98 – 0.9984 mol% H<sub>2</sub>O)

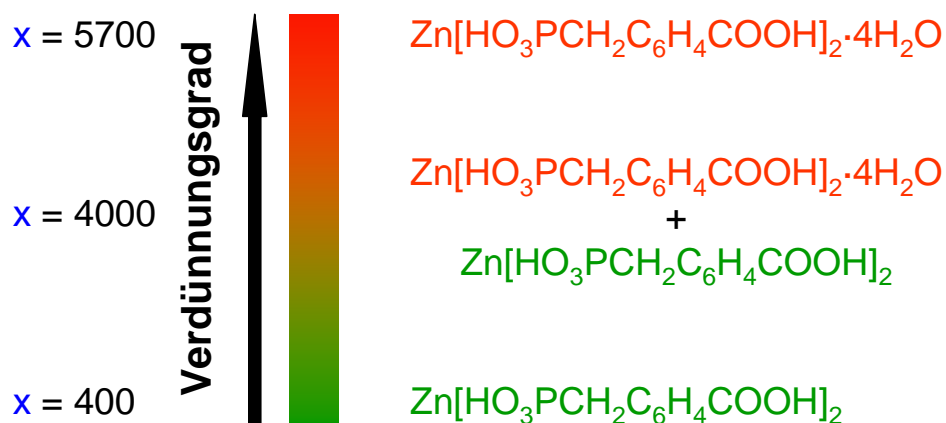


Abb. 9. Fokussierte Bibliothek zur Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes in der Synthese von Zn[HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]<sub>2</sub> [11].

## Der Einfluss von Gegenionen

In Solvothermalsynthesen findet die Untersuchung des Einflusses der Anionen in Metallsalzen kaum Beachtung bzw. man geht oft davon aus, dass diese keinen Einfluss haben. Aufgrund von Hydrolysereaktionen führen Metallacetate zu basischeren Lösungen als z.B. Metallhalogenide. Während dieser Sachverhalt voraussehbar ist, wurde beim Einsatz von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> als Gegenion unerwartet eine komplexe Reaktion unter partieller oxidativer Zersetzung der Phosphonocarbonsäure beobachtet [12]. Der Einfluss der Anionen wurde bei der Synthese von Cobalt-Carboxyphosphonaten in dem System Co<sup>2+</sup> / (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (H<sub>5</sub>L3) / NaOH untersucht (Abb. 10). Dabei wurden in einem HD-Experiment vier verschiedene Cobaltsalze (CoCl<sub>2</sub>, Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, und CoSO<sub>4</sub>) bei einem konstanten molaren Verhältnis Co(II) : H<sub>5</sub>L3 = 1:1 umgesetzt. Der molare Anteil an NaOH wurde in 12 Schritten variiert. Die Auswertung des Experiments ergibt ähnliche Reaktionstrends für die Cobaltsalze starker nicht oxidierender Säuren (CoCl<sub>2</sub> und CoSO<sub>4</sub>). Ausgehend vom Salz einer schwachen Säure (Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) beobachtet man eine Verschiebung in der Produktbildung aufgrund des höheren pH Wertes zu Beginn der Reaktion, der aus der Hydrolysereaktion der Acetationen resultiert. Die Anwesenheit von Nitrationen

unter sauren Bedingungen führt zu einer in situ Oxidation einer P-C-Bindung und damit zur Bildung einer neuen Phosphonsäure, die durch Komplexierung an  $\text{Co}^{2+}$  stabilisiert wird.

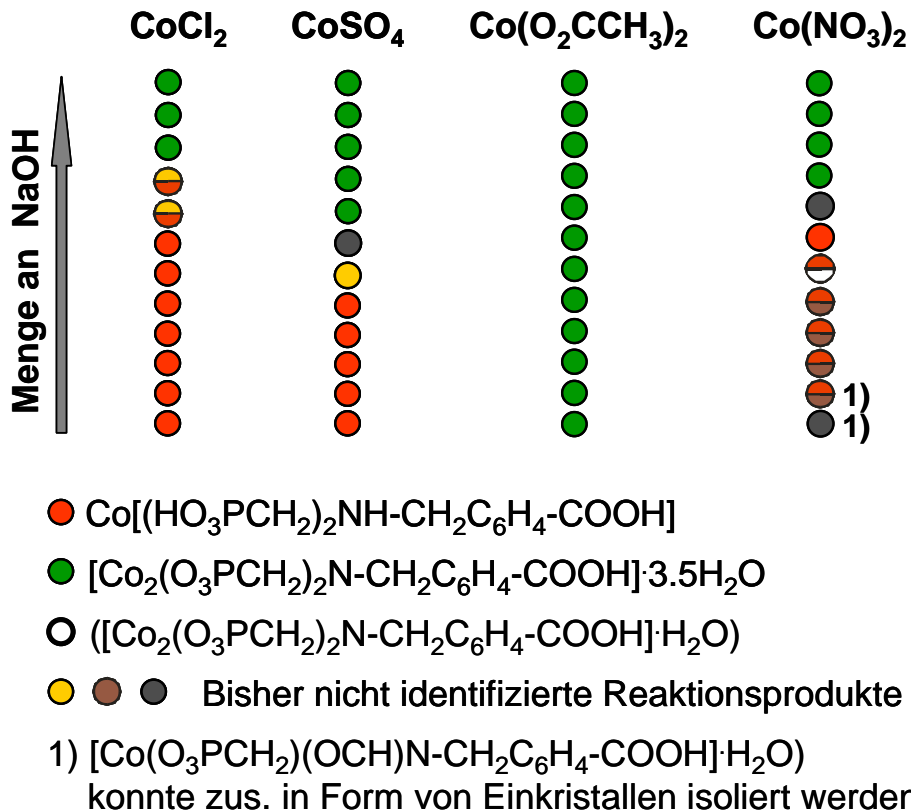


Abb. 10. Kristallisationsdiagramm zur Untersuchung des Einflusses von Gegenionen bei der Synthese von Cobalt-Carboxyphosphonaten in dem System  $\text{Co}^{2+}$  /  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L3}$ ) / NaOH [12].

### 2.3.5 Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern

Vor allem bei der Synthese wichtiger Materialien im industriellen Maßstab wie z.B. Zeolithen ist die Kenntnis der Prozessparameter (Zeit, Temperatur, Druck, ...) oft entscheidend für das Gelingen der Synthese [13]. Kürzlich wurde über die Untersuchung des Einflusses von pH Wert, Temperatur, Konzentration und Zeit bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien berichtet [14]. Dabei handelt es sich um Cobaltsuccinate, die in den letzten Jahren bereits intensiv untersucht wurden. Da die Cobaltsuccinate aber von unterschiedlichen Arbeitsgruppen und ohne einheitliche Vorgehensweise synthetisiert wurden, ließ

## 4.1 Überblick

sich nachträglich nur schwer eine Aussage über den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Produktbildung treffen. Daher wurde in 384 Reaktionen der Einfluss der Reaktionsparameter, molare Verhältnisse  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , Konzentrationen, Temperatur und Reaktionszeit untersucht. Die Ergebnisse der vorherigen Studien konnten so reproduziert werden und zusätzlich wurden in diesem intensiv untersuchten System zwei neue Phasen identifiziert. Daneben konnte aufgrund der großen Anzahl von Versuchen die Rolle der Syntheseparameter bei der Bildung dieser Materialien besser verstanden werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 zusammengefasst. Dabei kennzeichnen die Pfeile, wie sich Temperatur und pH-Wert auf die Bildung der Cobaltsuccinate auswirken.

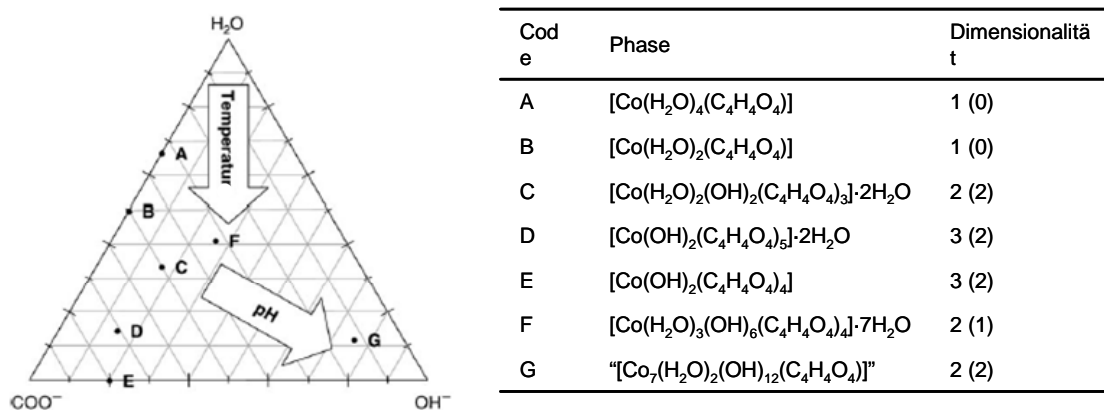


Abb. 11. Ergebnis der Untersuchung zum Einfluss von pH Wert, Temperatur, Konzentration und Zeit bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien. Die Pfeile kennzeichnen, wie sich Temperatur und pH-Wert auf die Bildung der Cobaltsuccinate auswirken [14].

## 2.4 Imprägnierte Materialien

Katalysatoren mit katalytisch aktiven Metallionen werden oft durch Imprägnieren geeigneter Träger hergestellt. Schüth und Mitarbeiter berichteten über einen erheblich beschleunigten Entwicklungsprozess von Katalysatoren durch eine kombinierte Katalysatorsynthese und -prüfung mittels HD-Methoden [15]. Ein Katalysatorträger wird in räumlich angeordnete Gefäße eingefüllt und kann dann mit Hilfe eines Pipettierroboters mit Imprägnierlösungen versetzt werden. Nach automatisiertem Transfer in eine Waschstation kann die Katalysatorbibliothek thermisch behandelt und nach Überführung in einen parallel arbeitenden Testreaktor bezüglich der katalytischen Oxidation von Methan charakterisiert werden (Abb. 12).



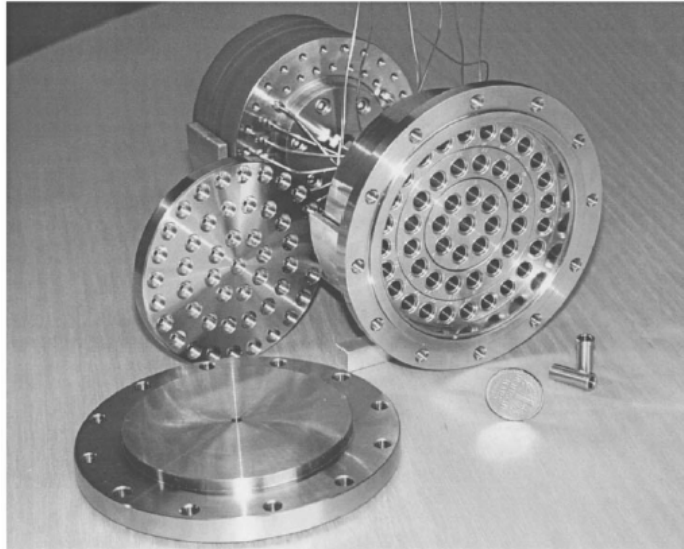


Abb. 12. Parallel-Reaktor mit 49 Kanälen zum Testen einer Katalysatorbibliothek [15].

## 2.5 Sol-Gel-Synthesen

Über Sol-Gel-Prozesse lassen sich amorphe mikroporöse Mischoxide herstellen. Große Oberflächen mit homogen verteilten katalytisch aktiven Zentren verleihen diesen Materialien hervorragende Eigenschaften als Katalysatoren. Auch hier eignen sich HD-Methoden zur Herstellung von Katalysatorbibliotheken [16]. Mittels Pipettierroboter werden Siliciumdioxid- bzw. Titandioxidsole zusammen mit Übergangsmetallsalzlösungen in Vertiefungen eines entsprechenden Arrays dispensiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und anschließender Calcinierung kann die Aktivität der Katalysatoren bezüglich einer bestimmten Reaktion beispielsweise mittels IR-Thermographie (sichtbar machen von IR-Strahlung wie in Nachtsichtgeräten) untersucht werden (Abb. 13).

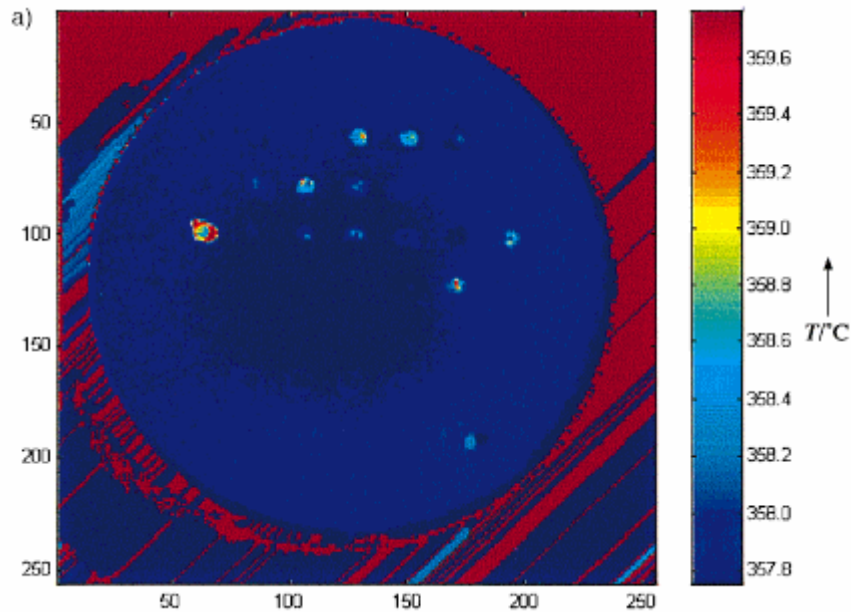


Abb. 13. IR-thermogravische Aufnahme einer Katalysatorbibliothek für die Oxidation von Oktan in der Gasphase bei 350°C. Katalytisch aktive Materialien werden durch Bereiche höherer Temperatur angezeigt [16].

### 3 Dünnfilm-Methoden

Zur Herstellung dünner Filme verwendet man verschiedene Bedampfungsmethoden: Elektronenstrahl- und thermische Verdampfung, Chemische Transportreaktion (chemical vapor deposition, CVD), Sputtern sowie gepulste Laserablation [2]. Im Folgenden werden einige auf Dünnfilm-Methoden basierende Untersuchungen zu den industriell wichtigen Substanzklassen Supraleiter, Leuchtstoffe, sowie Dielektrika vorgetellt.

#### 3.1 Supraleiter

Bei der Untersuchung von Supraleitern wurde von Schulz und Mitarbeitern in der anorganischen Festkörperchemie erstmals die Technik einer zweidimensionalen, räumlich adressierbaren Materialbibliothek beschrieben [17]. Durch sequentielles Abscheiden von Präkursoren auf inerten MgO oder LaAlO<sub>3</sub>-Einkristallen und das Verwenden von physikalischen Masken wurden Arrays mit verschiedenen Kombinationen hergestellt. Dazu wurden unterschiedliche stöchiometrische

## 4.1 Überblick

---

Verhältnisse und Beschichtungsabfolgen der Edukte  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gewählt (Abb. 14). Nach einer thermischen Behandlung bei  $840^\circ\text{C}$  in oxidierender Atmosphäre wurde die Supraleitfähigkeit jeder Probe überprüft. Dazu wurde der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe kleiner Vierpunktsonden bestimmt. Tatsächlich konnten supraleitende Filme der Zusammensetzung  $\text{BiSrCaCuO}_x$ ,  $\text{BiPbCaSrCuO}_x$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  gefunden werden. Diverse Experimente zeigten, dass nicht nur die stöchiometrische Zusammensetzung, sondern auch die Beschichtungsabfolge und die Bedingungen der thermischen Behandlung einen Einfluss auf Supraleitfähigkeit der jeweiligen Filme haben. Eine Weiterentwicklung dieser Methodik führte zu Probenarrays mit einer individuellen Probengröße von nur  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ , was bei einem Abstand von nur  $50\ \mu\text{m}$  zu einer Probendichte von 10000 Proben pro Quadratzoll führt.



Abb. 14. Array von 128 verschiedenen Zusammensetzungen vor der thermischen Behandlung, die potentiell zu Supraleitern führen [17].

## 3.2 Lumineszierende Materialien

Bei der Suche nach neuen Leuchtstoffen haben Wissenschaftler von Symex Technologies gezeigt, dass der Einsatz von HD-Methoden in der Materialforschung zur Entdeckung neuartiger Materialien mit unerwarteter Struktur führen kann [18]. So konnte die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , die blauweiß luminesziert, in einer Entdeckungsbibliothek identifiziert werden. Durch Elektronenstrahlverdampfen verschiedener Edukte wurde auf einem  $76.2\ \text{mm}$  großen Si-Wafer eine

## 4.1 Überblick

Materialbibliothek hergestellt (Abb. 15). Dazu wurden zunächst vier Spalten von jeweils  $\text{SnO}_2$ , V,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{V}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit jeweils konstanter Schichtdicke abgeschieden. Bemerkenswert ist, dass durch Einsatz physikalischer Blenden Materialgradienten eingeführt werden können. In zwei weiteren Abscheidungsschritten wurde die Dicke der aufgetragenen Schichten innerhalb bestimmter Felder kontinuierlich variiert (zuerst vier Reihen mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO bzw.  $\text{Sr}_2\text{CO}_3$ , abschließend vier Spalten mit  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CeO}_2$ ). Um die Schichten zu vermischen und so zu den Lumineszenzmaterialien zu gelangen, wird die Materialbibliothek noch thermischen Behandlungen in oxidativer Atmosphäre unterzogen. Auf diese Weise lassen sich ca. 600 verschiedene chemische Zusammensetzungen pro Quadratzentimeter realisieren. Zum HD-Screening wurde die Materialbibliothek durch UV-Strahlung angeregt und mittels einer CCD-Kamera abgebildet. Durch Vergleich mit Kalibrierstandards wurden viel versprechende Proben identifiziert. Die gefundenen Zusammensetzungen für effektive rote und blaue Leuchtstoffe wurden anschließend in fokussierten Bibliotheken optimiert. Gerade auf einem Gebiet, wo Variationen in der stöchiometrischen Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben kann, können HD-Methoden die Entdeckung neuer Materialien signifikant beschleunigen.

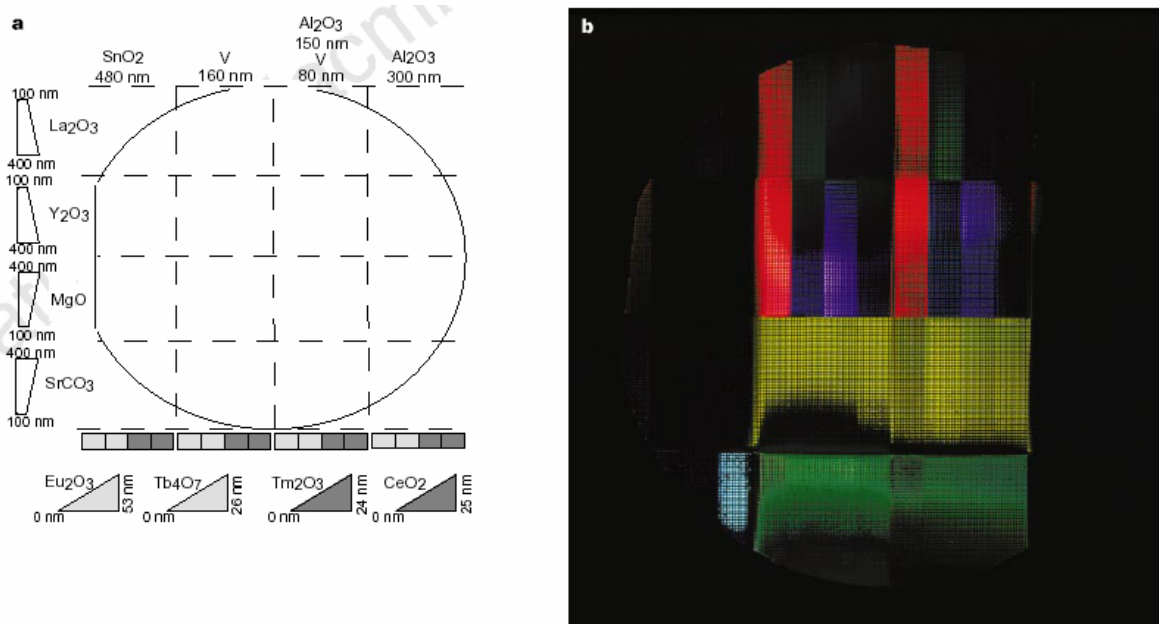


Abb. 15. a) Schematische Darstellung der Entdeckungsbibliothek auf einem Si-Wafer. b) Bild einer mit UV-Strahlung angeregten und mittels CCD-Kamera photographierten Entdeckungsbibliothek [18].

### 3.3 Dielektrika

Eine andere Technik zur Herstellung von Gradienten wurde von der Bell-Labs Gruppe zur Entdeckung von dielektrischen Materialien eingesetzt [19]. Bei der sogenannten „Composition-spread“-Gradienten-Technik können ternäre Gemische mit graduell variierender Zusammensetzung hergestellt werden. Dazu werden beispielsweise Zr, Ti und Sn gleichzeitig auf einem mit TiN-beschichteten Si-Wafer abgeschieden. Die Konzentration jeder einzelnen Komponente in dem erzeugten Feld nimmt mit abnehmender Entfernung vom Ausgangspunkt ab. Dabei bilden sich dünnen Schichten von  $Zr_xSn_yTi_zO_{2-\epsilon}$ . Diese wurden durch orts aufgelöste Bestimmung der Kapazität sowie der Durchbruchspannung (Abb. 16) charakterisiert. Die Vermessung einer Bibliothek an 4000 unterschiedlichen Punkten dauerte einen Tag. Das gefundene Dünnschichttransistormaterial  $Zr_{0.15}Sn_{0.3}Ti_{0.55}O_{2-\epsilon}$  besitzt bessere Eigenschaften als das am häufigsten verwendete amorphe Siliciumdioxid ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>).

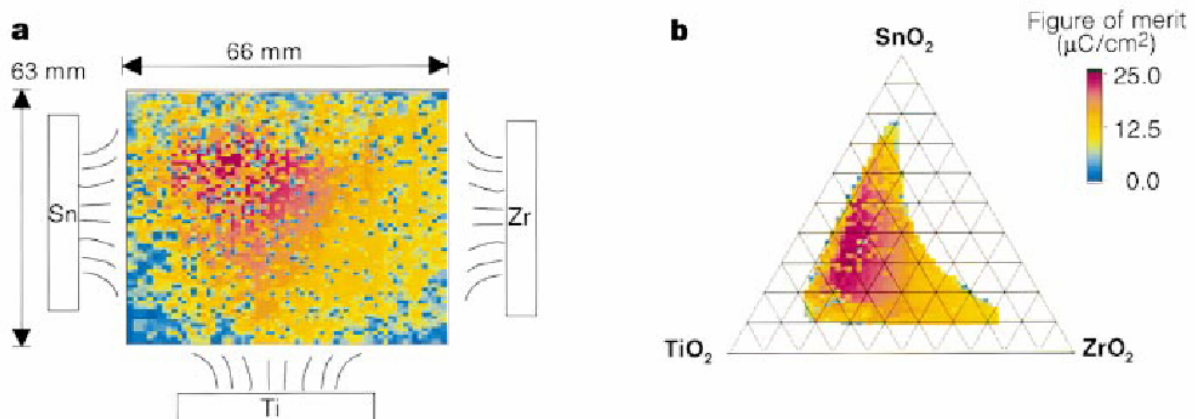


Abb. 16. a) Ergebnis der orts aufgelösten Charakterisierung der ternären Materialbibliothek und b) deren Abbildung in Form eines konventionellen ternären Phasendiagramms [19].

## 4 Zusammenfassung

Hochdurchsatz-Methoden zeichnen sich gegenüber konventionellen Methoden durch eine größere Effizienz aus. Mittlerweile steht im Bereich der anorganischen Festkörperchemie und der Materialwissenschaften eine Vielzahl von Werkzeugen zur Verfügung, um die Entdeckung und Optimierung von Materialien durch Verwendung von HD-Methoden schneller voranzutreiben. Für alle Arbeitstechniken

gilt: Das Ausmaß der Automatisierung, Parallelisierung und Miniaturisierung, sowie die Integration aller Einzelschritte in einen Gesamtprozess bestimmt die Effizienz einer HD-Methodik. Durch eine systematische Untersuchung des Parameterraumes und durch sorgfältige Datenevaluierung (möglichst Software-gestützt) können Trends gefunden werden, die zu einem besseren Verständnis der untersuchten Systeme beitragen.

Der vorgestellte Ansatz zur HD-Untersuchung von Solvothermalreaktionen erlaubt die automatisierte Synthese und Charakterisierung von bis zu 48 Produkten ohne die Proben einzeln manipulieren zu müssen. Der geringe Reagenzienverbrauch zusammen mit der Möglichkeit, die Reaktionen unter identischen Prozessparametern (Temperatur, Zeit, Druck, usw.) durchführen zu können, ermöglichen die systematische Untersuchung eines größeren Parameterraumes. An Hand zahlreicher Beispiele haben wir das Potential von Hochdurchsatz-Methoden bei der Entdeckung neuer Verbindungen, der Optimierung von Reaktionen, beim Auffinden von Reaktionstrends, sowie der Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern gezeigt. Immer mehr Arbeitsgruppen erkennen das Potential von HD-Methoden und greifen darauf zurück.

## 5 Summary

High-throughput (HT) methods applied to materials discovery have attracted much attention over the last few years because they permit a fast and efficient investigation of parameter space while consuming only small amounts of starting materials. Nowadays, many different HT techniques in solid state science are employed in order to accelerate the discovery and optimization of materials. The degree of parallelisation, automation, and miniaturization determines the efficiency of a HT methodology. Systematic investigation of parameter space and careful data analysis allow the identification of reaction trends and may give important guidance in better understanding of reaction systems.

The described HT methodology for solvothermal reactions allows the systematic investigation of 48 different hydrothermal reactions at a time. The methodology includes automatic dispensing of solids and liquids, followed by homogenization, pH measurement, synthesis, isolation, washing as well as

automated phase analysis by X-ray diffraction without the manipulation of individual samples.

The focus of this article is on the application of HT methods in the investigation of the parameter space in solid state sciences. Based on selected examples, the power of HT methods in the discovery of new compounds, the optimization of reactions, the identification of reaction trends, as well as the investigation of the influence of process parameters is described. The large amount of data obtained in a short time leads to an improvement towards the understanding of the role that synthesis and process parameters play in the formation of compounds and materials.

---

**Literatur**

---

- [1] F. Schüth, in: *Winacker-Küchler: Chemische Technik*, 5. Aufl. (Hrsg.: R. Dittmeyer), Wiley-VCH, Weinheim **2004**, S. 549.
- [2] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648.
- [3] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [4] <http://www.iza.org>
- [5] N. Stock und T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767.
- [6] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim **1996**, S. 243.
- [7] J. N. Cawse, in: *Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development*, (Hrsg.: J. N. Cawse), John Wiley & Sons, New York **2003**.
- [8] N. Stock, M. Rauscher, T. Bein, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 642.
- [9] A. Corma, M. Moliner, J. M. Serra, P. Serna, M. J. Diaz-Cabanas, L. A. Baumes, *Chem. Mater.* **2006**, 3287.
- [10] N. Stock, N. Hilbrandt, K. Choi, T. Bein, *Stud. Surf. Science Cat.* 2001, *135*, 550.
- [11] N. Stock, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- [13] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, **1989**, Kap. 2.
- [14] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 7780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7608.
- [15] C. Hoffmann, H. W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348.
- [16] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644.
- [17] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science*, **1995**, *268*, 1738.
- [18] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944.
- [19] R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming, *Nature*, **1998**, *392*, 162.



## **4.2 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf der Diphosphonocarbonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )**

Auf der Suche nach neuen anorganisch-organischen Hybridmaterialien wurden in der Literatur zahlreiche Monophosphonate, Bisphosphonate und Phosphonocarboxylate hergestellt. Im Vergleich dazu wurden nur wenige Verbindungen mit der charakteristischen Bisphosphonomethylamin( $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}$ )- Einheit, untersucht. Die erhaltenen Verbindungen weisen eine große strukturelle Vielfalt auf. Diese reicht von eindimensionalen Strängen über Schichtstrukturen bis hin zu dreidimensionalen Gerüststrukturen. In einzelnen Fällen konnten sogar Verbindungen mit Hohlräumen oder Kanalsystemen erhalten werden. Bisher wurden hauptsächlich organische Moleküle mit einem flexiblen Rest und seltener solche mit einer weiteren funktionellen Gruppe untersucht. Daher wurde  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) mit einem Phenylring als starrem Linker und einem Carbonsäurerest als zusätzlicher funktioneller Gruppe ausgewählt. Dieses Molekül besitzt vier potentielle Verknüpfungspunkte (zwei Phosphonsäuregruppen, eine Carbonsäuregruppe und eine Aminofunktion) und sollte daher zu einer Vielzahl neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen mit interessanten Strukturen führen.

### **4.2.1 Inorganic-organic hybrid compounds: synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features**

Der folgende Artikel wurde in „Journal of Solid State Chemistry“ publiziert und beschreibt die Synthese und Charakterisierung einer neuen Diphosphonocarbonsäure,  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ), sowie deren Einsatz in der Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Zusätzliche Information zu dieser Publikation befindet sich im Anhang 1 ab der Seite 240. Die Verbindungen  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) wurden bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit hergestellt. Die Verbindung  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**) konnte neu synthetisiert und charakterisiert werden.

Ein struktureller Vergleich der in dieser Publikation beschriebenen Verbindungen zeigt wichtige Trends auf, die auch in weiteren Arbeiten bestätigt werden konnten. Betrachtet man den anorganischen Teil der Strukturen, so findet man einen variierenden Kondensationsgrad in den M-O Baueinheiten, die aus den unterschiedlichen Ionenradien, Oxidationszahlen bzw. Reaktionstemperaturen resultieren. Die M-O-Baueinheiten sind typischerweise über Phosphonatreste zu Metallphosphonat-Ketten oder -Schichten verknüpft. Alle von uns gefundenen Verbindungen, die auf  $\text{H}_5\text{L}$  basieren, zeigen einen dirigierenden Einfluss der starren organischen Arylcarbonsäurereste ( $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) auf den strukturellen Aufbau. So ermöglicht eine reißverschlussartige Anordnung dieser Reste die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäuregruppen und den Hydrogenphosphonat- bzw. Phosphonatgruppen benachbarter Ketten oder Schichten. Bisher konnten noch keine Strukturen erhalten werden, in welchen Carboxylatgruppen an der Koordination von Metallionen beteiligt sind. In diesem Fall sollten sich offene, dreidimensional verknüpfte Gerüststrukturen aufbauen lassen. Aus Experimenten unter stärker basischen Bedingungen zur vollständigen Deprotonierung von  $\text{H}_5\text{L}$  konnten bisher aufgrund der abnehmenden Kristallinität der Reaktionsprodukte keine entsprechenden Strukturen erhalten werden.

# Inorganic–organic hybrid compounds: Synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features

Sebastian Bauer<sup>a</sup>, Thomas Bein<sup>b</sup>, Norbert Stock<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany*

<sup>b</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, Ludwig-Maximilians-University, Butenandtstr. 5-13 (E), D 81377 Munich, Germany*

Received 11 August 2005; received in revised form 7 October 2005; accepted 9 October 2005

Available online 15 November 2005

## Abstract

The phosphonocarboxylic acid  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (**H<sub>5</sub>L**) was synthesized and characterized by NMR- and IR-spectroscopy, thermogravimetric (TG) analysis and single-crystal X-ray diffraction. Reactions of **H<sub>5</sub>L** with samarium(III) chloride and calcium(II) chloride resulted in three new compounds,  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**), and  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**). The single-crystal structure determination of the title compounds reveals that in **H<sub>5</sub>L** as well as in compounds **1**, **2**, and **3** zwitterions are present. Within the *M*–O building units of the metal phosphonates we observed a different degree of dimensionality, depending on the oxidation state of the metal ion and the synthesis conditions. In **1**, one-dimensional chains of edge-sharing  $\text{SmO}_8$  polyhedra are observed while in **2**, isolated units of edge-sharing  $\text{CaO}_6$  octahedra and in **3** isolated  $\text{CaO}_6$  octahedra are observed. However, looking at the organic part, the rigid phenyl carboxylic acid moieties arrange in a “zipper-like” fashion and hydrogen bonding plays an important role in the stabilization of the crystal structure. The title compounds were further characterized by IR spectroscopy and TG analysis. Additionally, the thermal stability of **1** was investigated by temperature-dependent X-ray diffraction.

© 2005 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Metal phosphonates; Phosphonocarboxylic acid; Inorganic–organic hybrid compounds; Crystal structure; Samarium; Calcium

## 1. Introduction

Hybrid materials with organic and inorganic moieties are an attractive field of research due to their composite properties and the possibility of tuning their chemistry [1]. The potential of these inorganic–organic hybrid materials lies in their use as sorbents, ion exchangers, catalysts, or charge storage materials. In the field of metal carboxylates a concept for the rational design of porous compounds has been developed that allows in some cases the systematical variation of the pore size and functionality [2]. In contrast, in metal phosphonate chemistry there seem to be left too many unknown factors for controlling the structure such as

the high coordination flexibility of the phosphonate group. Nevertheless, metal phosphonates are promising candidates for the synthesis of inorganic–organic hybrid open-framework materials [3]. We are interested in the systematic investigation of polyphosphonic and phosphonocarboxylic acids as starting materials for the synthesis of new metal phosphonates. The goal is to establish structural and synthetic trends in these systems for a better understanding of metal phosphonate chemistry. Thus, we have established high-throughput methods in our group, which allow us the systematic and rapid investigation of reactions under hydrothermal conditions [4–7]. Recently, we have started an investigation in the application of functionalized iminobis (methylphosphonic acid)-derivatives,  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-R}$ , for the synthesis of metal phosphonates [8,9]. Thus, by reacting  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2$

\*Corresponding author. Fax: +49 431 880 1775.

E-mail address: [stock@ac.uni-kiel.de](mailto:stock@ac.uni-kiel.de) (N. Stock).

N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> [6,10], and (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> [11] with different metal ions we obtained a number of new compounds, some containing three-dimensional framework structures and one showing reversible dehydration/hydration properties. For current studies, we chose the ligand H(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH (**H<sub>5</sub>L**) where the carboxylic acid group is separated from the bisphosphonic acid group by means of the phenyl group. This rigid moiety in combination with the flexible coordination properties of the iminobis (methylphosphonic acid) and carboxylic acid functionality makes **H<sub>5</sub>L** a promising candidate for the synthesis of new metal phosphonates with interesting structural features. Since limited information on the chemistry of the ligand **H<sub>5</sub>L** is available [9,12,13] high-throughput methodology is the method of choice to systematically study its coordination behavior in the presence of different metal ions. In one detailed study, we recently obtained four new cobalt compounds, Co<sub>2</sub>[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O, Co[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)(OCH)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O, Co[H<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH], and [Co<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·3.5H<sub>2</sub>O [9].

Since only structures of **H<sub>5</sub>L** with Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> are known [9,12,13], we were further interested in the chemistry of other two-valent cations and those with higher oxidation states. Herein, we report on the synthesis and characterization of three new metal phosphonates, Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**), Ca[H(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**2**), and Ca[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**). Furthermore, we were able to additionally characterize **H<sub>5</sub>L** by single-crystal structure determination and compare the thermal behavior as well as the IR-spectroscopic properties of all four compounds.

## 2. Experimental section

### 2.1. Synthesis of H(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH

The carboxyaryl-iminobis (methylphosphonic acid), was synthesized by a Mannich-type reaction starting from 4-(aminomethyl)benzoic acid, phosphoric acid, and formaldehyde [9,14].

### 2.2. Synthesis of Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**)

Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**) was prepared by reacting 53.8 mg (159 μmol) **H<sub>5</sub>L**, 120 μL (120 μmol) of a 1 M aqueous solution of SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, and 130 μL deionized water in a sealed 500 μL Teflon microreactor. The reaction was carried out at 150 °C for 4 days. The resulting single-phase yellow product was filtered and washed with deionized water and acetone. X-ray powder diffraction experiments confirmed the presence of only one phase, Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**). In order to investigate the

influence of the molar ratio Sm:**H<sub>5</sub>L** and the influence of the pH of the starting mixture, reactions with different molar ratios *x*Sm:*y***H<sub>5</sub>L**:*z*NaOH (see Supplementary Material) were performed in a 48-reactor multiclave [6,15]. After the work-up and characterization by automated X-ray powder diffraction all products were identified as microcrystalline Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O. No additional phase was observed.

### 2.3. Synthesis of Ca[H(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**2**)

In a reaction of 19 mg (56 μmol) **H<sub>5</sub>L** with 28 μL 2 M aqueous CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution (56 μmol), 66 μL 2.5 M aqueous NaOH solution (165 μmol), and 156 μL·H<sub>2</sub>O in a Teflon microreactor at 150 °C for four days, single crystals of Ca[H(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**2**) among pure phase microcrystalline product were obtained. This was confirmed by X-ray powder diffraction measurements.

### 2.4. Synthesis of Ca[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**)

To investigate the influence of the temperature on the product formation in the system Ca<sup>2+</sup>:**H<sub>5</sub>L**:NaOH:H<sub>2</sub>O the following reaction was performed. 75.0 mg (0.221 mmol) **H<sub>5</sub>L** were dispersed in 3 mL·H<sub>2</sub>O in a supersonic bath. The dispersion was heated to 100 °C. After the addition of a solution of 21.7 mg (0.148 mmol) CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 2 mL·H<sub>2</sub>O a colorless solid precipitates. The suspension is again heated to 100 °C and treated in the supersonic bath. The sample was allowed to cool to room temperature. Over night needles of colorless single-crystals of Ca[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O formed over microcrystalline product. Both products were shown to be identical by X-ray powder diffraction measurement.

### 2.5. Physical characterization

High-throughput X-ray analysis was carried out using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with an image-plate detector system [6]. The data collection time was 6 min per sample. High-precision X-ray powder diffraction patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer using monochromated CuKα<sub>1</sub> radiation. IR spectra were recorded on a Bruker IFS 66v/S FTIR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm<sup>-1</sup> using the KBr disk method. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in air (25 mL/min, 30–900 °C, 10 °C/min) using a NETZSCH STA 449C Analyzer (compounds **1** and **2**) or a NETZSCH STA 429 Analyzer (compound **3**).

## 3. Crystallography

The single-crystal structure determination by X-ray diffraction for H(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH (**H<sub>5</sub>L**),

compounds **1**, and **2** was performed on a STOE IPDS diffractometer equipped with a fine-focus sealed-tube X-ray source (MoK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) operating at 55 kV and 50 mA. For data reduction and the absorption correction the program Xred was used [16]. For compound **3**, the data collection was performed on a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS-1). All single-crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL [17]. All H-atoms bound to carbon atoms were placed onto calculated positions. These H-atoms were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.2 times the value of the atom they are bonded to. Additionally, for H-atoms bound to O-atoms that could be located from the difference Fourier maps the O–H bond distance was set to 0.82 Å. H-atoms bound to N-atoms that could be located from the difference Fourier maps the N–H bond distance was set to 0.86 Å. These atoms were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.5 (in case of oxygen) or 1.2 (in case of nitrogen) times the value of the atom they are bonded to. The crystal data for  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  and compounds **1–3** is listed in Table 1. Selected bond distances and hydrogen

bonds are given in Tables 2–5 and Tables S2–S5 in the Supplementary Material, respectively.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Crystal structures

#### 4.1.1. Crystal structure of $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

The asymmetric unit of the phosphonocarboxylic acid is shown in Fig. S1 in the Supplementary Material and selected bond lengths are given in Table 2. The three-dimensional structure is composed of  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  zwitterions, in which one phosphonic acid group is monodeprotonated and the N-atom is protonated (Fig. S1). The positions of the hydrogen atoms were unambiguously derived from the single-crystal structure determination. The N-atom and all O-atoms except the carbonyl oxygen O8 are involved in a hydrogen bonding scheme in such way as to stabilize the structure (Table S2 in the Supplementary Material). In Fig. 1, the H-bonding modes of the dihydrogen-phosphonate group (P1) are given. Oxygen atoms O2 and O3 interact as H-donor

Table 1

Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ),  $\text{Sm}((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Ca}(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**), and  $\text{Ca}((\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

Compound	$\text{H}_5\text{L}$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> (pm)	5.5953(1)	6.9890(3)	5.7132(3)	17.056(1)
<i>b</i> (pm)	34.0036(6)	32.925(2)	7.9600(4)	7.4224(4)
<i>c</i> (pm)	7.0121(1)	12.9079(7)	31.729(2)	14.018(1)
$\alpha$ (deg)	90	90	90	90
$\beta$ (deg)	94.8644(7)	90	94.396(7)	114.164(8)
$\gamma$ (deg)	90	90	90	90
Volume ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	1329.32(4)	2970.3(3)	1438.7(1)	1619.2(2)
<i>Z</i>	4	8	4	2
Formula mass (g/mol)	339.17	504.51	395.25	788.47
$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1.69	2.256	1.825	1.617
<i>F</i> (000)	704	1960	816	820
Crystal size ( $\text{mm}^3$ )	$0.11 \times 0.08 \times 0.06$	$0.15 \times 0.07 \times 0.03$	$0.43 \times 0.05 \times 0.03$	$0.1 \times 0.02 \times 0.02$
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.368	4.217	0.708	0.478
Absorption correction	Numerical	Numerical	Numerical	Numerical
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.9595/0.9796	0.6930/0.880	0.9505/0.9866	0.9595/0.9796
$\theta$ range (deg)	3.134–27.485	2.0–28.0	2.58–27.97	2.62–25.08
Range in <i>hkl</i>	$-7 \leq h \leq 7$ , $-43 \leq k \leq 43$ , $-9 \leq l \leq 9$	$-8 \leq h \leq 9$ , $-43 \leq k \leq 21$ , $-16 \leq l \leq 17$	$-7 \leq h \leq 6$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-41 \leq l \leq 41$	$-18 \leq h \leq 18$ , $-7 \leq k \leq 8$ , $-16 \leq l \leq 16$
Total data collect.	18207	13224	12109	7174
Unique/obs. data ( $I > 2\sigma(I)$ )	3029/2192	3471/2090	3369/2433	2475/2192
Extinction coeff.	None	None	None	0.013(2)
<i>R</i> (int)	0.0863	0.0790	0.0645	0.0572
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0412, 0.0984	0.0342, 0.0557	0.0331, 0.0694	0.0364/0.0804
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0708, 0.1121	0.0740, 0.0621	0.0525, 0.0734	0.0572/0.0874
Goodness of fit	1.025	0.824	0.895	0.965
No. of variables	250	209	209	216
$\Delta e$ min/max ( $\text{e\AA}^{-3}$ )	–0.516/0.511	–0.969/0.882	–0.393/0.460	–0.319/0.310

Table 2  
Selected bond distances (Å) for  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

P1–O1	1.482 (2)	P2–O4	1.497 (2)
P1–O2	1.533(2)	P2–O5	1.509 (2)
P1–O3	1.563(2)	P2–O6	1.564(2)
P1–C1	1.813(2)	P2–C2	1.819(3)
C–N	1.502(3)–1.524(3)	C3–C4	1.501(3)
C–C <sub>phenyl</sub>	1.379(4)–1.397(4)	C7–C10	1.483(3)
C10–O8	1.215(3)	C10–O7	1.336(3)

Table 3  
Selected bond distances (Å) for  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1)

Sm–O	2.319(4)–2.649(4)	P–C	1.845(6)–1.828(7)
P1–O1	1.521(4)	P2–O4	1.519(4)
P1–O2	1.523(5)	P2–O5	1.539(4)
P1–O3	1.539(4)	P2–O6	1.501(3)
C–N	1.512(7)–1.517(7)	C3–C4	1.497(9)
C–C <sub>phenyl</sub>	1.37 (1)–1.408(9)	C7–C10	1.478(10)
C10–O7	1.329(8)	C10–O8	1.217(7)

Table 4  
Selected bond distances (Å) for  $\text{Ca}(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)

Ca–O	2.303 (2)–2.442 (2)	P–C	1.836(2)–1.834(2)
P1–O1	1.488 (2)	P2–O4	1.534 (2)
P1–O2	1.510(2)	P2–O5	1.505 (2)
P1–O3	1.562 (2)	P2–O6	1.527(2)
N–C	1.501(3)–1.519(3)	C3–C4	1.507(3)
C–C <sub>phenyl</sub>	1.384(4)–1.393(3)	C7–C10	1.500(3)
O7–C10	1.317(3)	O8–C10	1.199(3)

Table 5  
Selected bond distances (Å) and angles (deg) for  $\text{Ca}((\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ca–O	2.280(2)–2.384(2)	P–C	1.827(3)–1.828(3)
P1–O1	1.488(2)	P2–O4	1.571(2)
P1–O2	1.512(2)	P2–O5	1.486(2)
P1–O3	1.567(2)	P2–O6	1.512(2)
C–N	1.516(4)–1.528(4)	C3–C4	1.512(4)
C–C <sub>phenyl</sub>	1.386(5)–1.397(5)	C7–C10	1.498(4)
O7–C10	1.323(4)	O8–C10	1.214(4)

atoms with O6 and O4 (O2–H...O6: 2.477(2) Å; O3–H...O4: 2.597(2) Å) of two different monohydrogen-phosphonate groups (P2). The oxygen O1 is a twofold H-acceptor, interacting with N1–H and O8–H from the carboxylic acid group (N1–H...O1: 2.792(2) Å; O8–H...O1: 2.854(2) Å). The H-bonding modes of the monohydrogen-phosphonate group (P2) are shown in Fig. 2. Only oxygen O5 is protonated and by employing oxygen O4 and O5, the phosphonate groups (P2) form a hydrogen bonding pattern (O5–H...O4: 2.591(2) Å) well-known from carboxylic acid

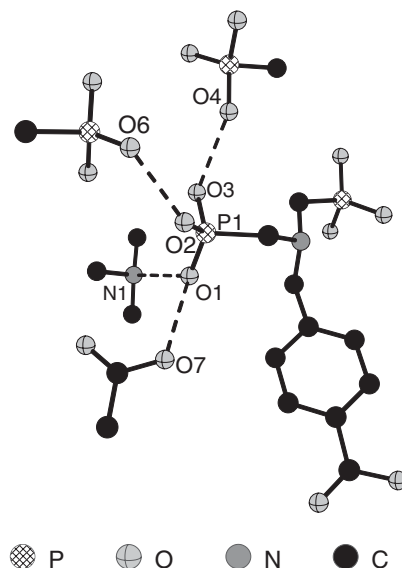


Fig. 1. H-bonding modes of the phosphonate group P1 in  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ .

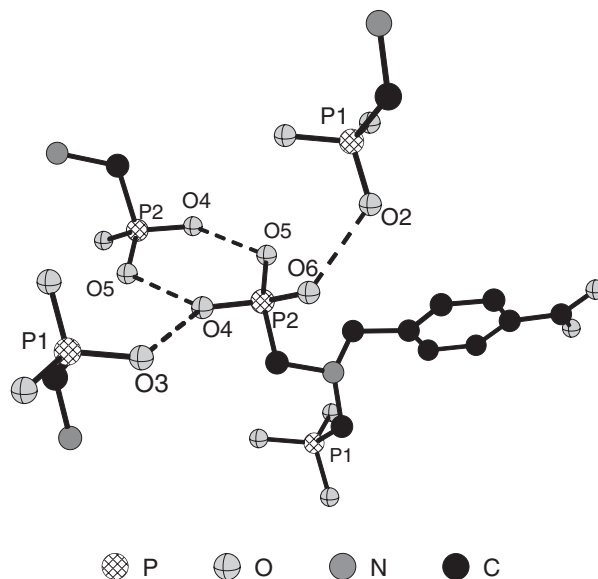


Fig. 2. H-bonding modes of the phosphonate group P2 in  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ .

dimers. These different kinds of H-bonding schemes result in a structure that can be described as hydrogen-phosphonate layers in the *a,c*-plane (Fig. 3) that are zipper-like interconnected via H-bonding of aryl-carboxylic acid groups (Fig. 4). The different H-bonds are well reflected in the P–O and C–O bond distances obtained from the crystal structure determination.

#### 4.1.2. Crystal structure of $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

The asymmetric unit of  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  is shown in Fig. S2. It consists of one  $\text{Sm}^{3+}$



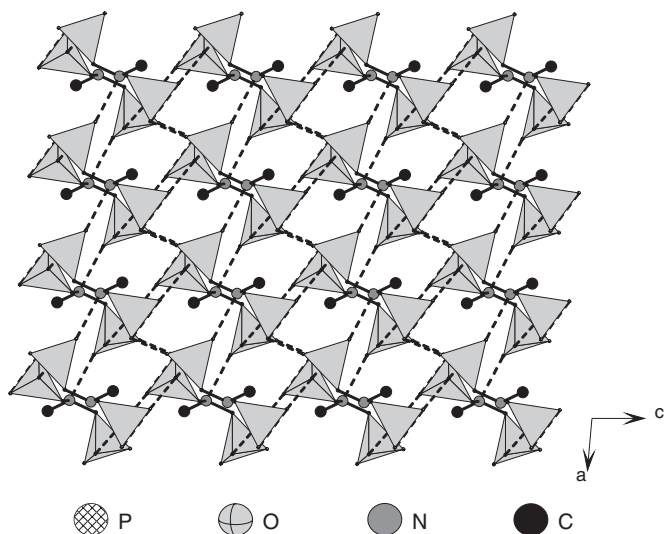


Fig. 3. Hydrogen-phosphonate layer in the  $a,c$ -plane as observed in  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ . The gray tetrahedra describe the  $\text{PCO}_3$ -group.

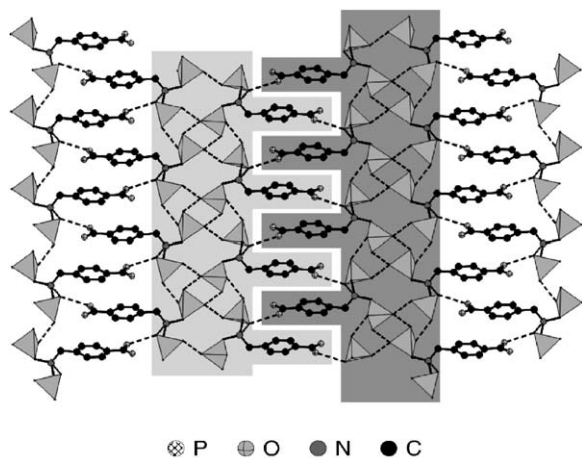


Fig. 4. Zipper-like interconnection of the hydrogen phosphonate layers via aryl-carboxylic acid groups in  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ . The gray tetrahedra describe the  $\text{PCO}_3$ -group.

ion, one  $[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]^{3-}$  zwitterion, and one water molecule. The hydrogen atom bonded to nitrogen and one hydrogen atom bonded to the water molecule (O9) could be located from difference Fourier maps. The samarium ions are coordinated by seven oxygen atoms belonging to phosphonate groups and the water molecule. Edge-sharing  $\text{SmO}_8$ -polyhedra form chains along the  $a$ -axis that are further stabilized by the phosphonate group (Fig. 5). The phosphonic acid groups are fully deprotonated and all phosphonate oxygens except oxygen O1 are involved in the coordination of the metal centers. Whereas the oxygen atoms O2 and O3 of the phosphonate group around P1 are each bound to only one samarium ion, the phosphonate group around P2 acts as a chelating ligand through oxygen O4 and O5 and at the same time these oxygen atoms bridge to adjacent samarium ions ( $\mu_2$  oxygen). The interconnection of these chains is

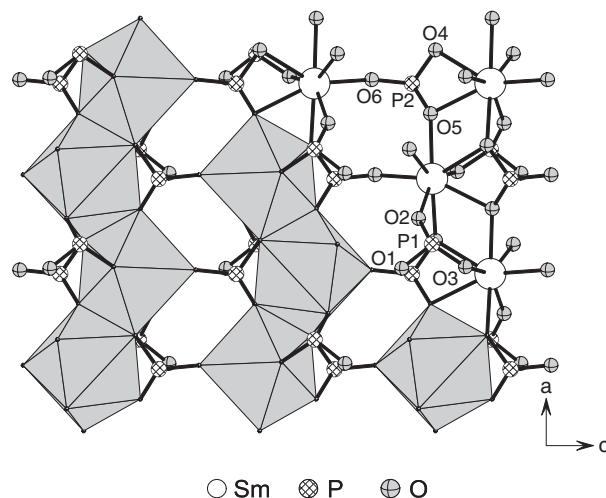


Fig. 5. Chains of  $\text{SmO}_8$ -polyhedra are connected via phosphonate groups to form a samarium phosphonate layer parallel to the  $a,c$ -plane as observed in  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1). The  $\text{SmO}_8$ -polyhedra are presented in light gray.

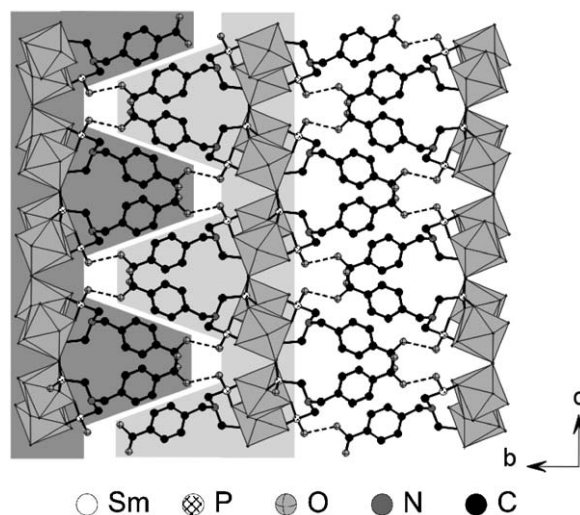


Fig. 6. Zipper-like interconnection of adjacent samarium phosphonate layers by hydrogen bonding (dashed lines) between carboxylic acid and phosphonate groups in  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1). The  $\text{SmO}_8$ -polyhedra are presented in light gray.

accomplished through the coordination of an oxygen atom (O6) to a samarium ion of an adjacent chain (Fig. 5). The organic units are arranged in a zipper-like fashion with the carboxylic acid groups pointing to neighboring layers (Fig. 6). Thus, hydrogen bonds between the carboxylic acid group (O7-H) and the oxygen atom O1 of the phosphonate group P1 of a adjacent layer are formed. The proton of the carboxylic acid group could not be located from the difference Fourier map. However, the bond distances in the carboxylic acid group (C10-O7: 1.329(8) Å, C10-O8: 1.217(7) Å) strongly suggest that oxygen O7 is protonated and acts as proton donor in the hydrogen bonding scheme  $\text{O7H} \cdots \text{O1}$  (Table S3). The short interatomic distance (2.547 Å) implies a strong hydrogen bond [18]. The

structure is further stabilized via extensive N–H⋯O and O–H⋯O hydrogen bonding (Fig. S3 in the Supplementary Material).

#### 4.1.3. Crystal structure of $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

The asymmetric unit of **2** consists of one  $\text{Ca}^{2+}$  ion, one  $[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]^{2-}$  zwitterion, and one water molecule (Fig. S4). All positions of the hydrogen atoms were unambiguously derived from the difference Fourier map. The  $\text{Ca}^{2+}$  ions are octahedrally surrounded by five oxygen atoms of the phosphonate and one water molecule. Two edge-sharing  $\text{CaO}_6$  octahedra connect to form centrosymmetric  $\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  units (Fig. 7). The coordination behavior of the organic unit is given in Fig. 8. Two oxygen atoms of each phosphonate group are involved in the coordination of  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Oxygens O1, O2, and O5 are only binding to a single  $\text{Ca}^{2+}$  ion, whereas oxygen O4 acts as a  $\mu_2$  ligand bridging two  $\text{Ca}^{2+}$  ions of the  $\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  units. Thus,  $\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  units are connected by phosphonate groups to form Ca-phosphonate layers in the  $a,b$ -plane

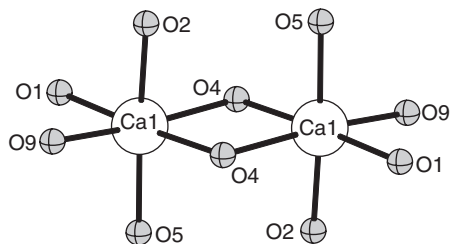


Fig. 7. Two edge-sharing  $\text{CaO}_6$  octahedra form centrosymmetric  $\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  units, as observed in  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).

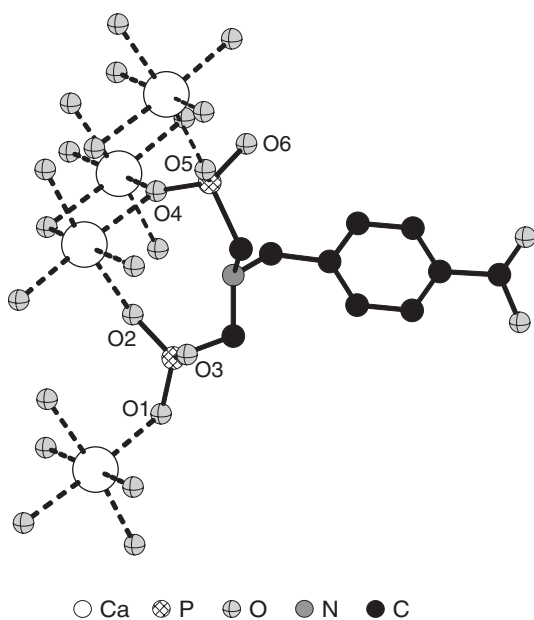


Fig. 8. Coordination behavior of the organic unit in  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).

(Fig. 9). These layers are stabilized by extensive N–H⋯O and O–H⋯O hydrogen bonding (Fig. S5 and Table S4 in the Supplementary Material). The organic units point into the interlayer space with the carboxylic acid groups directed to the adjacent layers. Thus, a zipper-like connection of neighboring layers stabilized by hydrogen bonding between the carboxylic acid oxygen O7 and phosphonate oxygen O6 is observed (Fig. 10). This theme is very similar to that observed in the structures of  $\text{H}(\text{HO}_3\text{P})_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  and  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.1.4. Crystal structure of $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

The asymmetric unit of **3** is given in Fig. S6. It is comprised of one  $[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]^-$

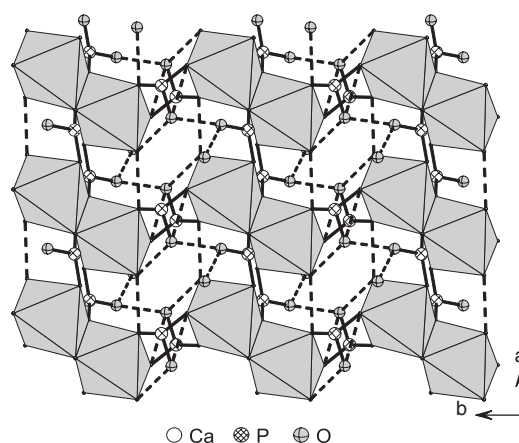


Fig. 9. In  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**), the  $\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  units are connected via phosphonate groups to form Ca-phosphonate layers in the  $a,b$ -plane. The layers are further stabilized by hydrogen bonding (dashed lines).

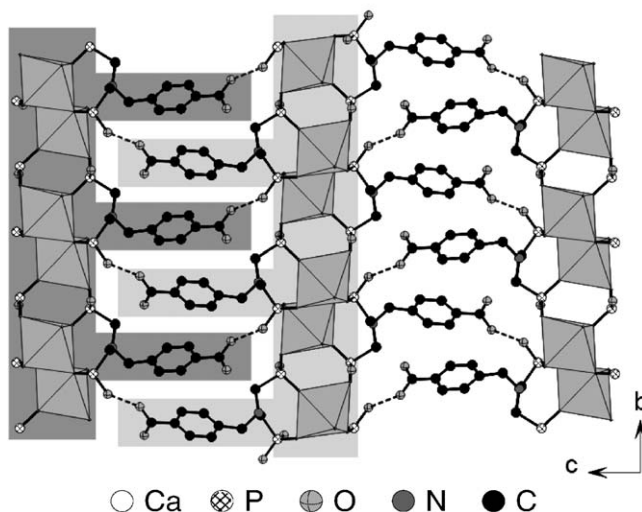


Fig. 10. Zipper-like connection of adjacent Ca-phosphonate layers in  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).



zwitterion, one  $\text{Ca}^{2+}$  ion on a special position, and two water molecules. The  $\text{Ca}^{2+}$  ions are octahedrally coordinated by four oxygen atoms of the phosphonate groups and two water molecules (Fig. S11). The Ca–O distances (2.280(2)–2.331(2) Å) are comparable to those found in the title compound **2** (2.303(2)–2.442(2) Å). Only one oxygen atom of each phosphonate group (O1 and O5) takes part in the coordination of  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Thus, two adjacent  $\text{CaO}_6$  octahedra are connected at a time by two iminobis(methylphosphonic acid)-units and one-dimensional chains of rings of isolated octahedra along the  $b$ -axis are formed (Fig. 11). These chains are further stabilized and connected

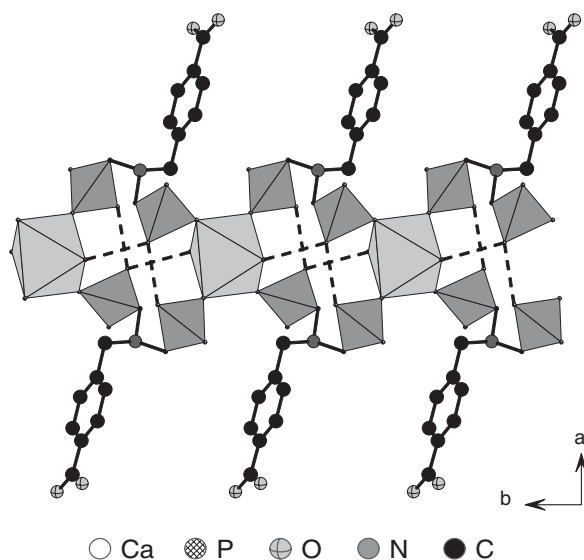


Fig. 11. One-dimensional chain of  $\text{CaO}_6$  octahedra along the  $b$ -axis as observed in  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**).  $\text{CaO}_6$  octahedra are shaded in light gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra are shaded in dark gray. Hydrogen bonds are presented in dashed lines.

along the  $c$ -axis by intensive hydrogen bonding. Thus, the  $\text{CaO}_6$  are arranged in a layer parallel to the  $b,c$ -plane (Fig. 12). A view along the  $b$ -axis shows that the organic units are again arranged in a zipper-like fashion and point to adjacent layers. In contrast to the other compounds, the carboxylic acid unit can form two hydrogen bonds, connecting two neighboring chains of  $\text{CaO}_6$  octahedra (Fig. 13). Fig. S7 and Table S5 in the Supplementary Material show all hydrogen bonds formed by the organic unit.

#### 4.2. IR spectroscopy

All four title compounds were studied by IR spectroscopy (Fig. 14). In the following only bands related to the

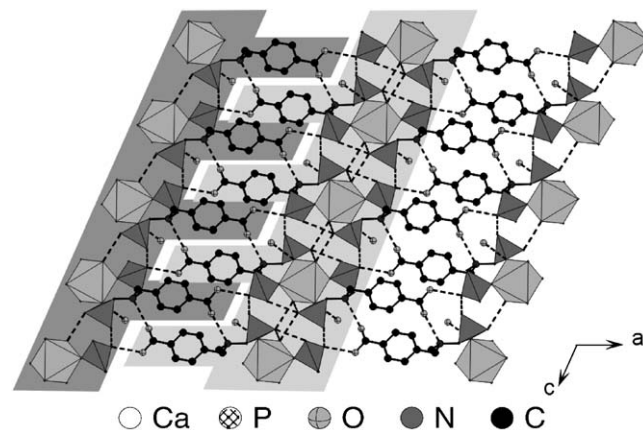


Fig. 13. The organic units are arranged in a zipper-like fashion and point to adjacent layers as observed in  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**).  $\text{CaO}_6$  octahedra are shaded in light gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra are shaded in dark gray.

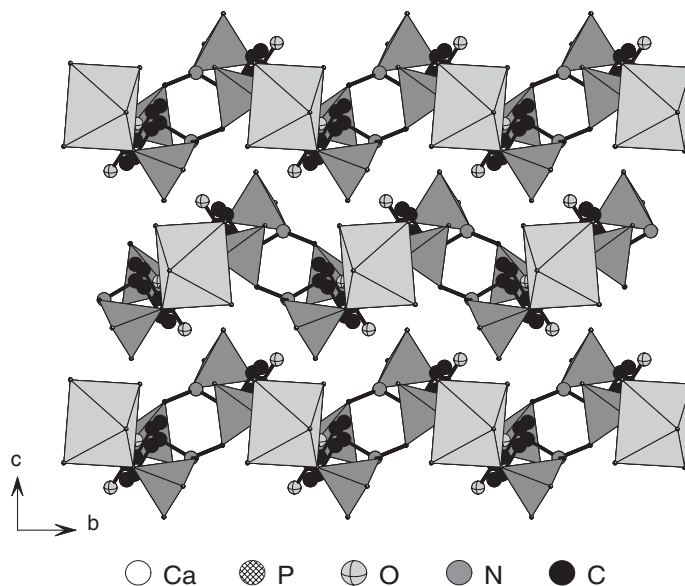


Fig. 12. The  $\text{CaO}_6$  octahedra are arranged in the  $b,c$ -plane as observed in  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**).  $\text{CaO}_6$  octahedra are shaded in light gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra are shaded in dark gray.

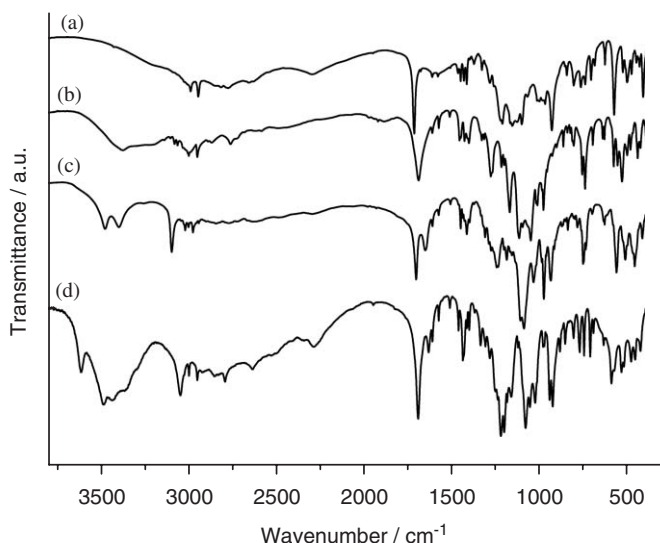


Fig. 14. IR-spectra for (a)  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (**H<sub>5</sub>L**), (b)  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**), (c)  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**), and (d)  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

presence of water molecules, hydrogen bonding, and carboxylic acid groups are discussed in detail, since they give valuable structural information. The IR-spectra of all compounds exhibit typical bands in the region between 1250 and 980  $\text{cm}^{-1}$  that are due to the P–C and P–O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group.

In the IR-spectrum of  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (**H<sub>5</sub>L**) the absence of bands due to the vibrations of water molecules is in accordance with crystallographic results. Several broad bands of low intensity in the region between 2900 and 2200  $\text{cm}^{-1}$  are due to O–H stretching vibrations involved in H-bonding of the hydrogen phosphonate groups [19]. The band corresponding to the C=O stretching vibration of the carboxylic acid group is located at 1717  $\text{cm}^{-1}$ , which is a typical value for carboxylic groups involved in hydrogen bonding.

In accordance with the crystallographic results that the water molecules in  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) are involved in a complex hydrogen-bonding scheme, a broad band at 3373  $\text{cm}^{-1}$  is present. The corresponding deformation band appears at 1615  $\text{cm}^{-1}$ . Bands in the region from 3079 to 2950  $\text{cm}^{-1}$  are due to aromatic and aliphatic C–H stretching vibrations. Several broad bands from 2800 to 2500  $\text{cm}^{-1}$  may be assigned to O–H stretching vibrations of the carboxylic acid groups involved in hydrogen bonding. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group appears as a rather broad band at 1693  $\text{cm}^{-1}$ .

The presence of two broad bands at 3475 and 3396  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum of  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) clearly indicates that hydrogen-bonded water molecules are part of the structure. The correspond-

ing deformation band appears at 1655  $\text{cm}^{-1}$ . The aromatic and aliphatic C–H stretching vibrations result in a set of sharp bands in the region from 3096 to 2975  $\text{cm}^{-1}$ . Several broad bands of low intensity in the region from 2845 to 2200  $\text{cm}^{-1}$  are due to O–H stretching vibrations of the hydrogen phosphonate and the carboxylic acid groups involved in hydrogen bonding. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group can be assigned to the sharp band at 1706  $\text{cm}^{-1}$ . The higher frequency in comparison to the C=O stretching vibration in compound **1** is in agreement with the shorter C=O bond distance (1.199(3) and 1.217(7) Å, respectively).

The sharp and well-defined band at 3613  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum of  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**) can be assigned to O–H stretching vibration of one of the water molecules with the hydrogen atoms not being involved in hydrogen bonding. This is in accordance with crystallographic results. The broad band from 3483 to 3358  $\text{cm}^{-1}$  clearly indicates the presence of the other water molecules that are involved in hydrogen bonding. The C–H stretching vibrations of the aromatic and aliphatic groups can be assigned to the set of sharp bands in the region between 3047 and 2950  $\text{cm}^{-1}$ . Several bands in the region from 2854 to 2291  $\text{cm}^{-1}$  indicate an extensive scheme of hydrogen bonding. The sharp band at 1696  $\text{cm}^{-1}$  is due to the C=O stretching vibration of the carboxylic acid group.

#### 4.3. Thermal properties

The thermal properties of the title compounds were studied using TG analysis (Fig. 15). Additionally,  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) was characterized using temperature-dependent X-ray powder diffraction (Fig. 16).

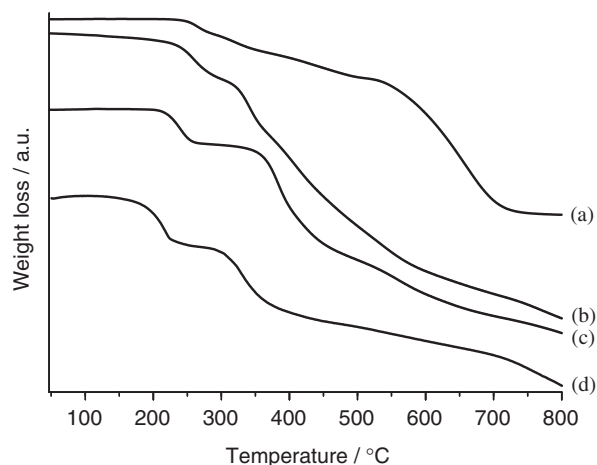


Fig. 15. TG curves for (a)  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (**H<sub>5</sub>L**), (b)  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**), (c)  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**), and (d)  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

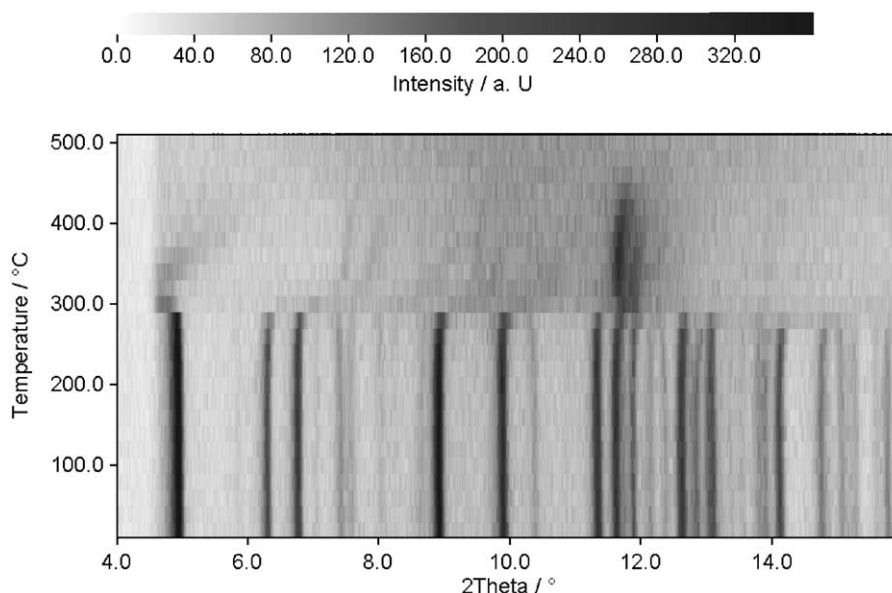


Fig. 16. Temperature-dependent X-ray diffraction of  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1).

In the TG diagram of  $\text{H}_5\text{L}$  up to  $235^\circ\text{C}$  no weight loss is observed. The decomposition of the compound due to condensation of the phosphonic and carboxylic acid groups and the pyrolysis upon further heating proceeds in two major steps. Up to  $520^\circ\text{C}$  a weight loss of 28% is observed followed by weight loss of 63%, which is completed at  $750^\circ\text{C}$ .

The TG diagram of  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) shows no significant weight loss up to  $210^\circ\text{C}$ . From 210 to  $300^\circ\text{C}$  a weight loss of 3.7%, which corresponds to the release of the lattice water molecule (calcd. 3.6%). With increasing temperature a steady loss is observed. Thus, the departure of water, which is completed at  $290^\circ\text{C}$  according to TG measurement, leads to a change in the structure. A new, unknown crystalline phase appears from  $290^\circ\text{C}$  on and is present to  $480^\circ\text{C}$ . Beyond  $480^\circ\text{C}$  the sample is X-ray amorphous.

According to TG measurements,  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) is stable up to  $200^\circ\text{C}$  (Fig. 15). Thus, no weight loss is observed. From 200 to  $290^\circ\text{C}$  a one step loss of 5.7% occurs. The calculated value for the release of one lattice water molecule is 4.6% indicating that in this step condensation of hydrogen phosphonate and carboxylic acid groups takes place. Upon further heating a continuous weight loss due to decomposition of the sample is observed.

In  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3) a single-step weight loss is observed from 120 to  $280^\circ\text{C}$ . The value 11.3% (calcd. 11.4%) corresponds to the departure of five water molecules per formula unit (Fig. 15). Thus, not only the lattice water molecules are released but also water from the condensation of hydrogen phosphonate and carboxylic acid groups resulting in a collapse of the structure. Upon further heating a continuous weight loss

due to further condensation and pyrolysis of the organic part is observed.

## 5. Conclusions

Single-crystal structure determination of the organic building block  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  revealed that the crystal structure is composed of zwitterions formed by the protonation of the nitrogen atom. This compound was successfully employed in the synthesis of new metal phosphonates and in all cases the protonation of the nitrogen in metal phosphonates was observed. This is in accordance with the work of other groups employing iminobis(methylphosphonic acid) and its derivatives [20–22]. Comparing the metal phosphonates,  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), and  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3), all exhibit a similar zipper-like arrangement of the rigid phenyl carboxylic acid (Fig. 17). The structures are stabilized through the formation of H-bonding between the carboxylic acid group and a phosphonate or the amine group ( $\text{C-OH} \cdots \text{O}=\text{P}$ ,  $\text{C-OH} \cdots \text{N}$ , respectively). But, due to different oxidation states and ionic radii of the cations as well as different synthesis temperatures a variation in the dimensionality of the inorganic building units are observed. In the case of  $\text{Sm}^{3+}$  ions (coordination number: 8; ionic radius:  $1.219 \text{ \AA}$  [23]), the higher ionic charge in comparison to  $\text{Ca}^{2+}$  permits the complete deprotonation of the phosphonic acid groups, which leads to a higher dimensionality of the network. Thus, chains of  $\text{SmO}_8$  polyhedra are formed, which are further connected via phosphonate groups to form a samarium phosphonate layer. At the same reaction temperature ( $150^\circ\text{C}$ ),  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  was

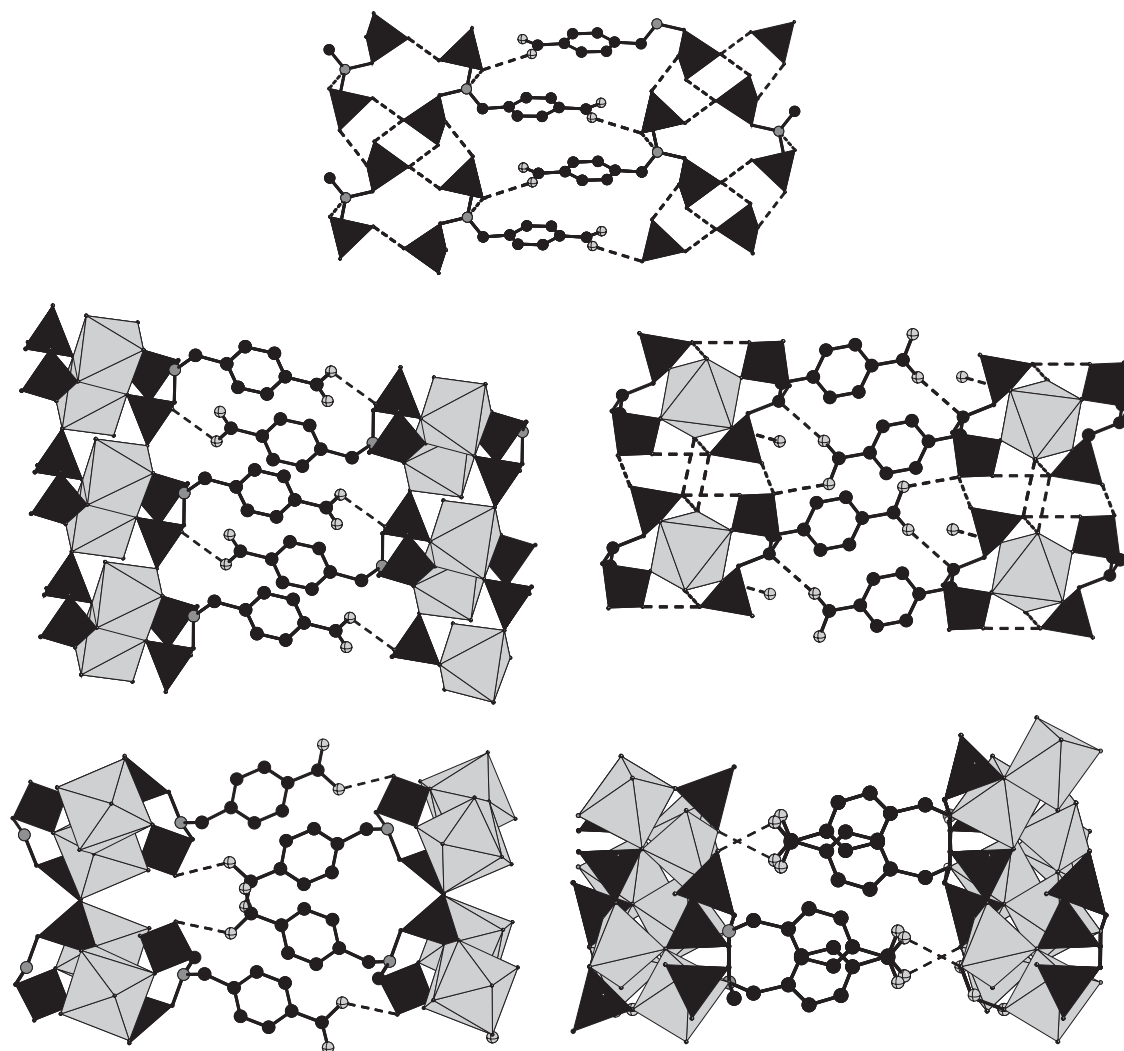


Fig. 17. Zipper-like arrangement of the rigid phenyl carboxylic acid moiety in  $\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) (top),  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) (middle left),  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**) (middle right),  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) (bottom left), and  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (bottom, right) [9]. Metal-oxygen polyhedra are shaded in light gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra are shaded in dark gray.

formed (ionic radius of six fold coordinated  $\text{Ca}^{2+}$ : 1.14 Å [22]). In this compound one phosphonic acid group remains mono-protonated. The metal-oxygen building units are of lower dimensionality compared to those in the Sm-compound.  $\text{Ca}_2\text{O}_6$  units are present, which are connected via phosphonate groups and thus, a Ca-phosphonate layer further stabilized by hydrogen bonding is formed. In the case of  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , which is formed at lower temperatures (100 °C), both phosphonic acid groups remain mono-protonated and the dimensionality of the inorganic building units is therefore even lower (isolated  $\text{CaO}_6$  octahedra). In addition, more water molecules are incorporated into the structure. The fact that with elevated temperature for identical initial compositions the formed structures exhibit a higher grade of condensation and less water molecules are found to be incorporated into the structure is also observed in a recent systematic investiga-

tion on the formation of Cobalt succinates under hydrothermal conditions [24].

The phosphonocarboxylic acid,  $\text{H}_5\text{L}$ , has shown to be a versatile and flexible starting material in the synthesis of new metal phosphonates. In addition to the recently obtained open-framework compound  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [8], which is a reaction product of the in situ decomposition of  $\text{H}_5\text{L}$  and several new cobalt carboxy-phosphonates [9], we were able to synthesize three new metal carboxy-phosphonates, employing  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . In all observed structures, derived from  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , the carboxylic acid group remained protonated. A carboxylate group involved in the coordination of metal ions should lead to a higher dimensionality that is mandatory for an open framework structure. In order to study this effect reactions under more basic conditions are currently performed.

**Supplementary material:** CCDC 285963 ( $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ), CCDC 285964 ( $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**)), CCDC 285965 ( $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**)), and CCDC 285966 ( $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**)) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). In addition, the molar ratios  $x\text{Sm}:y\text{H}_5\text{L}:z\text{NaOH}$  in the high-throughput experiment and the figures of the asymmetric units of ( $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ), **1**, **2**, and **3**, as well as the tables describing the hydrogen bonding in the latter compounds (Tables S2–S5) are given. Furthermore, the experimental and theoretical XRD powder patterns of compounds **1–3** are presented.

### Acknowledgments

The authors thank Dr. P. Mayer for the acquisition of the single-crystal data of ( $\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , **1**, and **2**, and Priv.-Doz. Dr. Christian Näther for the acquisition of the single-crystal data of **3**.

### Appendix A. Supplementary materials

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jssc.2005.10.008](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.008).

### References

- [1] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268.
- [2] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469.
- [3] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 47.
- [4] T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 323.
- [5] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2891.
- [6] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* 116 (2004) 767; N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 749.
- [7] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1384.
- [8] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.*, in press, [doi:10.1021/ic050935m](https://doi.org/10.1021/ic050935m).
- [9] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5882.
- [10] N. Stock, M. Rauscher, T. Bein, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 642.
- [11] N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 69 (2004) 65.
- [12] J.-L. Song, A.V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3706.
- [13] J.-L. Song, J.-G. Mao, *J. Mol. Struct.* 740 (2005) 181.
- [14] K. Moedritzer, R.R. Irani, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1603.
- [15] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1207.
- [16] XRED, data reduction and absorption correction program version 1.09 for Windows, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 1997.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens, Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- [18] G.A. Jeffrey, in: D.G. Truhlar (Ed.), *Topics in Physical Chemistry: An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [19] L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958 (Chapter 18).
- [20] J.-L. Song, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, H.-Y. Zeng, R.K. Kremer, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 633.
- [21] R. Vivani, U. Costantino, M. Nocchetti, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3254.
- [22] A. Cabeza, S. Bruque, A. Guagliardi, M.A.G. Aranda, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 278.
- [23] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 925.
- [24] P.M. Forster, N. Stock, A.K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, in press, [doi:10.1002/ange.200501766](https://doi.org/10.1002/ange.200501766).



### 4.2.2 High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy-Phosphonates

Die Ergebnisse zur systematischen Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$  unter hydrothermalen Bedingungen wurden in der Zeitschrift „Inorganic Chemistry“ publiziert. Zusätzliche Informationen befinden sich im Anhang 2 ab der Seite 249. In der Publikation wird die Synthese und Charakterisierung von vier Cobalt Carboxyphosphonaten beschrieben ( $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  (3) und  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (4)). Die Verbindungen 1 und 2 konnten bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit strukturell charakterisiert werden. Eine weitergehende Untersuchung war jedoch aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich. Die ausführliche Charakterisierung aller Verbindungen, sowie die ausführliche Beschreibung des Systems erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Im Rahmen der systematische Untersuchung des Einflusses der Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{NO}_3^-$ ) im eingesetzten Cobaltsalz bei der hydrothermalen Reaktion mit der Diphosphonocarbonsäure  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) wurden folgende Ergebnisse erhalten. Für den Einsatz von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoSO}_4$  findet man ähnliche Trends bei der Produktbildung. Beides sind Salze starker Säuren und bewirken somit ähnliche pH Werte in der Reaktionsmischung. Verwendet man  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , das Salz der schwachen Essigsäure, als Cobaltquelle, so führt dies zu höheren pH Werten bei entsprechenden molaren Verhältnissen  $\text{Co}^{2+}:\text{H}_5\text{L}:\text{NaOH}$  und somit zu einer Verschiebung in der Produktbildung. Geht man von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  aus, so führt die Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$  als Oxidationsmittel bei niedrigen pH Werten *in situ* zur Spaltung einer P–C-Bindung und zur Oxidation von  $\text{H}_5\text{L}$  zu einem Formamid-Derivat. Der entstandene Ligand führt zur Bildung von  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2). Durch die Anwendung unserer Hochdurchsatz-Methode konnte der Stabilitätsbereich der Titelverbindungen im System  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$  bestimmt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Verbindung  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (4) durch thermische Behandlung in die Verbindung  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1)

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

umgewandelt werden kann. Dies ist mit einem Farbwechsel von pink nach tiefblau verbunden.

## High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy Phosphonates

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Thomas Bein,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany, and Department of Chemistry and Biochemistry, Ludwig-Maximilians-University, Butenandtstrasse 5-13 (E), D 81377 Munich, Germany

Received April 5, 2005

High-throughput methods have been employed to study the system  $\text{Co}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}/\text{NaOH}$  in detail. The use of the phosphonocarboxylic acid  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  has led to several new cobalt carboxyaryl phosphonates under hydrothermal conditions. In addition to the effect of the pH of the starting mixture, the influence of the counterions of the cobalt salts on the product formation was investigated. Thus, reaction trends as well as fields of formation could be identified. Four new compounds  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  (**3**), and  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) were obtained, and compounds **1** and **2** could be isolated as single crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction. The counterions of the cobalt salts have an influence on the structure of the resulting compounds. This is due to the effect on the initial pH as well as the possibility of the counterions to take part in redox reactions. Compounds **1** and **4** are formed under more basic conditions, and the phosphonic acid group is fully deprotonated. The structure of **1** is a rare example of the family of inorganic–organic hybrid materials with iminobis(methylphosphonic acid) units wherein the nitrogen coordinates to the metal center. Compound **2** is the result of an in situ oxidation of one of the P–C bonds; the organic building unit is stabilized by complexation of the cobalt ion. On the basis of spectroscopic, thermogravimetric, elemental chemical analysis, and EDX-analysis data, compound **3** has been characterized as  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  and compound **4** as  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . X-ray powder diffraction and IR-spectroscopic studies show that thermal treatment of **4** leads to the title compound **1**. This transformation is accompanied by a change of color from pink to deep blue.

## Introduction

High-throughput methods applied to materials discovery have attracted much attention over the past few years<sup>1,2</sup> because they permit a fast and efficient investigation of parameter space while consuming only small amounts of starting materials. Whereas the first investigations regarding the discovery and optimization of solid-state materials were based on thin-film techniques or high-temperature oxide chemistry, the introduction of high-throughput methods

incorporating hydrothermal syntheses has been especially challenging. With a varying degree of miniaturization and automation, the proof of concept was first given through the investigation of known microporous materials,<sup>3,4,5,6</sup> but recently also new zinc phosphates,<sup>7,8</sup> a new manganese arsenate,<sup>9</sup> and a number of metal phosphonates as well as

\* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de. Tel.: +49-431-880-1675. Fax.: +49-431-880-1775.

<sup>†</sup> Christian-Albrechts-University.

<sup>‡</sup> Ludwig-Maximilians-University.

(1) Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 323.

(2) Cong, P. J.; Doolen, R. D.; Fan, Q.; Giaquinta, D. M.; Guan, S. H.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Self, K.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 483.

(3) Akporiaye, D. E.; Dahl, I. M.; Karlsson, A.; Wendelbo, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *37*, 3369.

(4) Klein, J.; Lehmann, C. W.; Schmidt, H. W.; Maier, W. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3369.

(5) Choi, K.; Gardner, D.; Hilbrandt, N.; Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891.

(6) Lai, R.; Kang, B. S.; Gavalas, G. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 408.

(7) Song, Y.; Yu, J.; Li, G.; Li, Y.; Wang, Y.; Xu, R. *Chem. Commun.* **2002**, 1720.

(8) Song, Y.; Yu, J.; Li, G.; Li, Y.; Wang, Y.; Xu, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3718.

(9) Stock, N.; Bein, T. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207.



metal phosphonocarboxylates<sup>10,11</sup> have been obtained. We have developed a multiclave that allows the investigation of 48 different hydrothermal reactions at a time.<sup>9,10</sup> The methodology includes automatic dispensing of solids and liquids, followed by homogenization, pH-measurement, synthesis, isolation, and washing, as well as automated phase analysis by X-ray diffraction, without the manipulation of individual samples.

There has been rising interest in the synthesis of new metal phosphonates in recent years. A certain control of the dimensionality of the formed structures by suitable choice of the phosphonic acid leads to the potential application of metal phosphonates in the areas of catalysis, ion exchange, intercalation chemistry, and charge storage.<sup>12,13</sup> Not only the phosphonic acid but many parameters such as metal ion, synthesis temperature, and pH value have an influence on the product formed. Nevertheless, systematic investigations of the synthesis fields were rarely presented due to the complexity of the systems. Thus, high-throughput methods are ideal.

While a large number of carboxylic, phosphonic, and phosphonocarboxylic acids have been employed in the synthesis of three-dimensional (3D) framework structures in the past few years,<sup>14–16</sup> we have focused our attention on the use of polyphosphonic and phosphonocarboxylic acids as organic building units. In particular, we are interested in polyfunctional phosphonic acids containing iminobis(methylphosphonic acid) units, (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. To understand the influence of the organic group, R, in (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-R we have recently started a systematic investigation in the application of functionalized iminobis(methylphosphonic acid) derivatives for the synthesis of metal phosphonates. Thus, by reacting (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>,<sup>10,17</sup> and (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub><sup>18</sup> with different metal ions, we obtained a number of new compounds, some containing three-dimensional framework structures and one showing reversible dehydration/hydration properties.<sup>18</sup> Other groups introduced a flexible carboxylic acid moiety, employing (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH<sup>19</sup> and (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>COOH.<sup>20</sup> This has resulted in a number of 3D network and

layered structures. In the ligand (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (H<sub>5</sub>L) the carboxylic acid group separated from the bis(phosphonic acid) group by means of the phenyl group. This rigid moiety in combination with the flexible coordination properties of the iminobis(methylphosphonic acid) and carboxylic acid functionality makes H<sub>5</sub>L a promising candidate for the synthesis of new metal phosphonates with interesting structural features. Since limited information on the chemistry of the ligand H<sub>5</sub>L is available,<sup>21</sup> we employed high-throughput methods to systematically study its coordination behavior using different metal ions. Herein we report the results of the investigation on the system Co<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L/NaOH. The variation of the counterion of the cobalt source as well as the gradual change of the pH led to four new compounds Co<sub>2</sub>[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·H<sub>2</sub>O (1), Co[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)(OCH)NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·H<sub>2</sub>O (2), Co[H<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH] (3), and [Co<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·3.5H<sub>2</sub>O (4). Additional information on the thermal behavior as well as the IR spectra is presented.

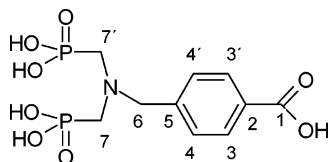
## Experimental Section

**Materials and Methods.** All chemicals were obtained from commercial sources and used without further purification. High-throughput X-ray analysis was carried out using a newly developed STOE instrument based on a STADI P diffractometer for high-throughput measurements in transmission geometry and equipped with an image-plate detector system.<sup>10</sup> The data collection time was 6 min/sample. High-precision X-ray powder diffraction patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer using monochromated Cu Kα<sub>1</sub> radiation. IR spectra were recorded on a Bruker IFS 66v/S FTIR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm<sup>-1</sup> using the KBr disk method. Thermogravimetric analyses were carried out in air (25 cm<sup>3</sup>/min, 30–600 °C, 10 °C/min) using a NETZSCH STA 449C analyzer. The SEM micrographs and the EDX analyses were obtained using a JEOL 6500F field-emission scanning electron microscope equipped with an Oxford EDX detector system. Solution NMR was recorded on a JEOL GSX 270, using D<sub>2</sub>O/NaOH as solvent. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) was used as <sup>31</sup>P substitutive reference. Carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined by elemental chemical analysis on an Elementar Vario EL analyzer.

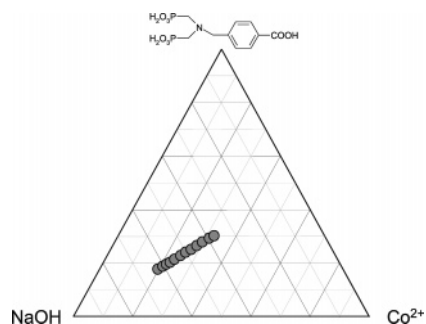
**Synthesis of (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, H<sub>5</sub>L.** H<sub>5</sub>L was prepared by reacting 4-(aminomethyl)benzoic acid (6.05 g, 40.0 mmol), phosphoric acid (6.56 g, 80.0 mmol), deionized water (20 cm<sup>3</sup>), concentrated hydrochloric acid (10 cm<sup>3</sup>), and paraformaldehyde (8.1 cm<sup>3</sup> of a 38 wt % aqueous solution, 100 mmol), according to a procedure described in the literature.<sup>22</sup> The reaction product was recrystallized from 600 cm<sup>3</sup> of deionized water. The assignments for <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>31</sup>P in D<sub>2</sub>O/NaOH are as follows (Figure 1). <sup>1</sup>H NMR: δ = 2.45 (d, 4 H, <sup>2</sup>J(P–H) = 11.5 Hz, –CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>), 3.78 (s, 2 H, –CH<sub>2</sub>N–), 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, C4–H and C4'–H), 7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, C3–H and C3'–H) ppm. <sup>13</sup>C NMR: δ = 54.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> (C7/7'–P) = 145 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> (C7/7'–P) = 8.2 Hz), 60.1 (m, C6), 129.0 ppm (s, C4/4'), 130.0 (s, C3/3'), 134.8 (s, C5), 142.2 (s, C2), 175.7 (s, C1) ppm. <sup>31</sup>P NMR: 17.49 ppm (s).

- (10) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.  
 (11) Stock, N.; Bein, T. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384.  
 (12) Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.  
 (13) Clearfield, A. *Metal Phosphonate Chemistry*. In *Progress in Inorganic Chemistry*; K. D., Ed.; John Wiley: New York, 1998; Vol. 47, pp 371–510.  
 (14) (a) Stock, N.; Frey, S.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4292. (b) Stock, N.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K. *Chem. Commun.* **2000**, 2277. (c) Stock, N. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1089. (d) Stock, N.; Bein, T. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 330.  
 (15) (a) Rosi, N. L.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 284. (b) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.  
 (16) Millange, F.; Serre, C.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2002**, 822. Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.  
 (17) Stock, N.; Rauscher, M.; Bein, T. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 642.  
 (18) Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 65.  
 (19) Mao, J.-G.; Wang, Z.; Clearfield, A. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1010.

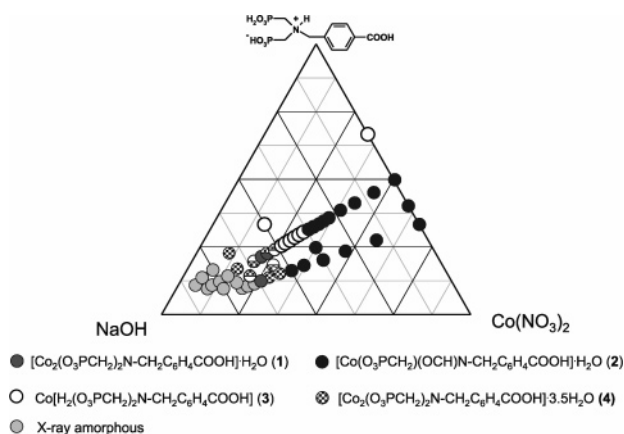
- (20) Constantino, U.; Nocchetti, M.; Vivani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8428.  
 (21) Song, J.-L.; Prosvirin, A. V.; Zhao, H.-H.; Mao, J.-G. *Eur. J. Chem.* **2004**, 3706.  
 (22) Moedritzer, K.; Irani, R. R. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.



**Figure 1.** Scheme for 4-[[bis(phosphonomethyl)amino]methyl]benzoic acid.



**Figure 2.** Ternary diagram with 12 different ratios of NaOH/H<sub>5</sub>L/Co<sup>2+</sup>. Four Co<sup>2+</sup> sources, CoCl<sub>2</sub>, Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and CoSO<sub>4</sub>, were used resulting in 48 individual reactions.



**Figure 3.** Crystallization diagram for the system Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>L/NaOH. Results are based on a powder-XRD investigation.

**High-Throughput Experiments.** The system Co<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L/NaOH was investigated using high-throughput methods. The first high-throughput experiment was set up to study the influence of the anion of the cobalt salt on the reaction products. Thus, four different Co<sup>2+</sup> compounds (CoCl<sub>2</sub>, Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and CoSO<sub>4</sub>) were reacted ( $T = 170$  °C, 72 h) at a constant metal:H<sub>5</sub>L = 1:1 ratio and the amount of NaOH was subsequently varied in 12 steps (Figure 2). The water content for all experiments was set to 98.8 mol %.

To gain a better understanding of the products formed within the system Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>L/NaOH, a second high-throughput experiment was designed. Thus, 48 different Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>L/NaOH ratios at a constant water content of 99.2 mol % were set up and reacted under hydrothermal conditions ( $T = 160$  °C, 72 h). The corresponding crystallization diagram is shown in Figure 3. Exact amounts of the starting materials in the individual mixtures are given in the Supporting Information.

**X-ray Structure Analysis.** Suitable single crystals were carefully selected using a polarizing microscope. Single-crystal structure determinations by X-ray diffraction were performed on a STOE IPDS diffractometer equipped with a fine-focus sealed tube X-ray source (Mo K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 71.073$  pm) operating at 55 kV and 50 mA. For data reduction and the absorption correction the

**Table 1.** Summary of Crystal Data, Intensity Measurement, and Structure Refinement Parameters for Co<sub>2</sub>[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**) and Co[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)(OCH)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·H<sub>2</sub>O (**2**)

param	<b>1</b>	<b>2</b>
cryst system	monoclinic	triclinic
space group	$P2_1/a$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	1009.3 (1)	539.03(4)
<i>b</i> (pm)	952.24(6)	546.87(4)
<i>c</i> (pm)	1554.1 (2)	2111.6(2)
$\alpha$ (deg)		92.56(1)
$\beta$ (deg)	99.97(1)	96.13 (1)
$\gamma$ (deg)		107.771(9)
<i>V</i> (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	1471.1(2)	587.39(8)
<i>Z</i>	4	2
formula mass (g/mol)	471.01	348.11
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.127	1.968
<i>F</i> (000)	944	354
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.22 × 0.09 × 0.03	0.20 × 0.08 × 0.03
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.522	1.631
abs corr	numerical	numerical
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.7415/0.9290	0.9026/0.9820
$\theta$ range (deg)	2.52–27.93	2.92–27.99
range in <i>hkl</i>	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, –7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
tot. data colld	12 293	5444
unique/obsd data ( $I > 2\sigma(I)$ )	3507/2023	2615/2068
extinctn coeff	0.0075(9)	none
<i>R</i> (int)	0.1471	0.0474
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0553, 0.1182	0.0338, 0.0817
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1068, 0.1309	0.0464, 0.0855
goodness of fit	0.896	0.953
no. of variables	218	190
$\Delta e$ min/max (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )	–1.193/1.216	–1.020/0.812

**Table 2.** Selected Bond Distances and Bond Angles Co<sub>2</sub>[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·H<sub>2</sub>O (**1**)

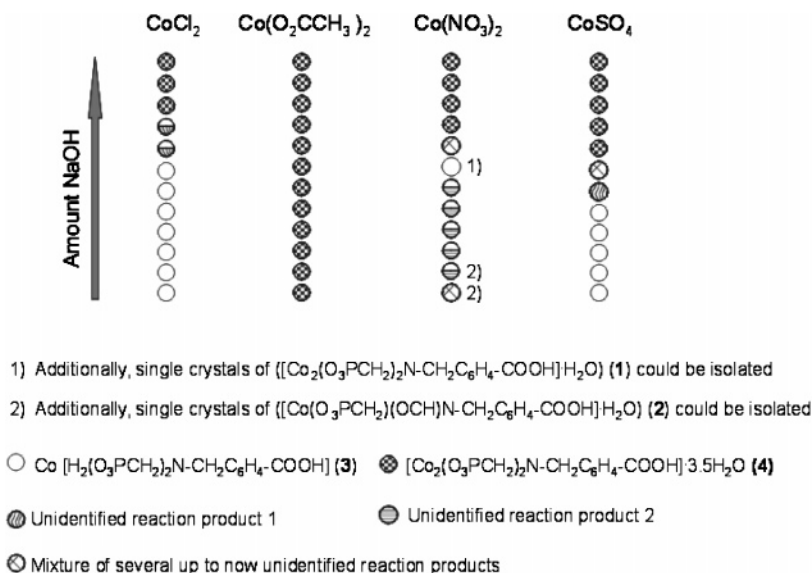
Bond Distances (pm)			
Co1–O (5×)	191.6(5)–235.6(4)	Co2–O (5×)	202.6(4)–222.9(4)
		Co2–N1	221.1(5)
P1–O1	153.5(4)	P2–O4	153.4(4)
P1–O2	151.5(4)	P2–O5	149.8(5)
P1–O3	151.2(4)	P2–O6	152.9(4)
P1–C1	181.5(7)	P2–C2	181.1(6)
N1–C1	150.0(7)	N1–C3	147.2(8)
N1–C2	148.2(8)	C3–C4	1501(9)
C–C <sub>phenyl</sub> (6×)	138(1)–140(1)	C7–C10	154(1)
C10–O7	121(1)	C10–O8	131(1)
Bond Angles (deg)			
O–P–C	102.0(2)–111.9(3)	O–P–O	109.1(2)–114.6(2)
O7–C10–O8	125.5(9)	C–N–C	108.5(4)–117.6(5)
O8–C10–C7	113.6(7)		

program Xred was used.<sup>23</sup> The single-crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELX-TL.<sup>24</sup> For **1** and **2**, all H atoms bound to carbon atoms were placed onto calculated positions. These H atoms were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.2 times the value of the atom they are bonded to. Additionally, for **2**, hydrogen atoms of the carboxylic acid group and the H<sub>2</sub>O molecule were located from the difference Fourier maps. The hydrogen bonds were calculated using Platon.<sup>25</sup> Crystallographic data are given in Table 1. Selected bond distances and angles are listed in Tables 2 and 3.

(23) XRED, data reduction and absorption correction program, version 1.09 for Windows; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1997.

(24) Sheldrick, G. M. SHELXTL-PLUS Crystallographic System; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc.: Madison, WI, 1992.

(25) SPEK, A. L. Platon-92; University of Utrecht: Utrecht, The Netherlands, 1992.



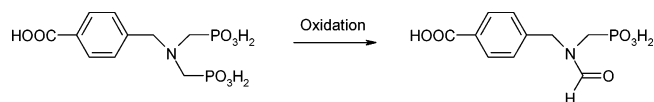
**Figure 4.** Crystallization diagram of the system  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$  using four different cobalt sources. Results are based on a powder-XRD investigation. The molar ratios for each system are shown in Figure 2.

**Table 3.** Selected Bond Distances and Bond Angles for  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

Bond Distances (pm)			
Co–O (6×)	205.4(2)–224.6(2)	P1–O2	151.5(2)
P1–O1	151.7(2)	P1–O3	153.4(2)
P1–C1	182.6(3)	N1–C1	145.8(3)
N1–C2	129.5(3)	N1–C3	146.5(3)
C2–O4	125.9(3)	C3–C4	151.1(4)
C–C <sub>phenyl</sub> (6×)	138.2(5)–139.9(5)	C7–C10	148.6(4)
C10–O5	125.5(5)	C10–O6	127.2(4)
Bond Angles (deg)			
O–P–C	104.2(1)–107.5(1)	O–P–O (3×)	110.8(1)–114.0(1)
O4–C2–N1	115.6(2)	C–N–C	116.6(2)–123.6(2)
O6–C10–C7	116.5(3)	O5–C10–O6	124.3(3)
O5–C10–C7	119.2(3)		

## Results and Discussion

**High-Throughput Investigation.** The synthesis field was investigated using two high-throughput experiments. In the study four new compounds were unequivocally identified. While **1** and **2** were obtained as single-crystalline products, compounds **3** and **4** were isolated as microcrystalline products, which were characterized in detail using elemental and thermogravimetric analysis as well as IR spectroscopy. The results of the first high-throughput experiment are shown in Figure 4. For the systems  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$  with  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{CoSO}_4$  as starting salts a clear dependency on the initial pH of the product formed is observed. At low pH each phosphonate group is monodeprotonated and  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  (**3**) is formed as derived from EDX data (ratio Co/P = 1/2), elemental chemical analysis (Anal. Found: C, 30.20; H, 3.55; N, 3.47. Calcd: C, 30.32; H, 3.31; N, 3.54), and TG and IR data (see thermal and IR spectroscopy study section). With increasing pH further deprotonation of the phosphonic acid takes place and  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) is obtained. The composition of **4** is supported by EDX data (ratio Co/P = 1/1), elemental chemical analysis (Anal. Found: C, 24.48; H, 3.28; N, 2.71. Calcd: C, 23.27; H, 3.52; N, 2.79), and

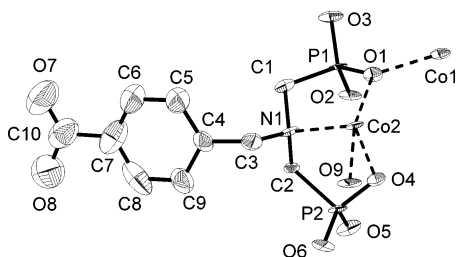


**Figure 5.** Scheme for the oxidation of  $\text{H}_5\text{L}$  resulting in formamide-derivative  $\text{H}_3\text{L}^{\text{ox}}$  acting as a new ligand with  $\text{Co}^{2+}$  as observed in  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

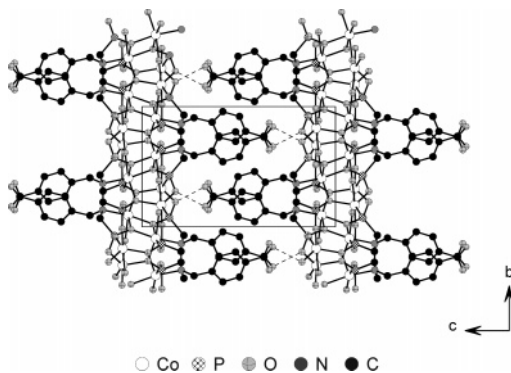
TG and IR data. In the case of cobalt acetate as the starting material, the initial pH is higher from the beginning due to the hydrolysis reaction of the acetate ion. Therefore, within the investigated parameter space only  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) is observed. With employment of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  as the  $\text{Co}^{2+}$  source, the system is more complex and new additional phases are observed. At higher initial pH  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) is formed as expected, but at lower pH values the formation of additional compounds takes place. Thus, single crystals of the side products,  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), could be isolated. The composition of **1** suggests it to be the dehydration compound of **4**. The single-crystal analysis of **2** revealed an interesting formation process. Thus, an in situ oxidation of the ligand  $\text{H}_5\text{L}$  led to the formation of a new ligand  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_3\text{L}^{\text{ox}}$ ), a formamide derivative (Figure 5), which is stabilized under the reaction conditions by complexation and the formation of the title compound **2**.

The second high-throughput experiment was set up to further elucidate the system  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$ . Using exclusively  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  as a starting material, the pH-dependent product formation was confirmed. Thus,  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) is formed at higher initial pH values whereas  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  (**3**) occurs at initial compositions with a lower amount of NaOH. In addition, the synthesis conditions for  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) were optimized and their fields of formation identified. Some products that were found in the





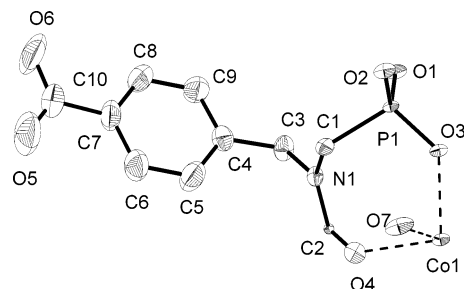
**Figure 6.** Asymmetric unit of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1). Thermal ellipsoids are shown at the 85% probability level.



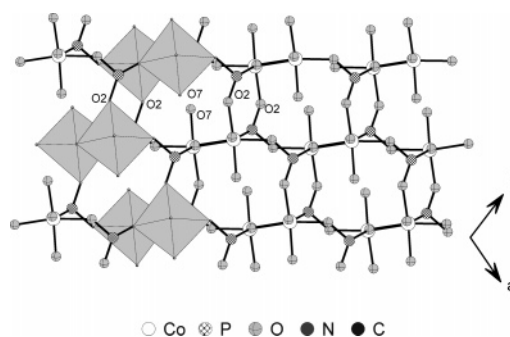
**Figure 7.** View of the structure of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1) in the  $b,c$ -plane.

first experiment did not form within the observed parameters in the second high-throughput experiment. This could be due to the lower reaction temperatures employed in the second high-throughput investigation.

**Crystal Structure of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).** The asymmetric unit of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  contains 24 crystallographically independent non-hydrogen atoms (Figure 6). The crystal structure is comprised of two crystallographic independent  $\text{Co}^{2+}$ , one  $[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]^{4-}$  ion, and one water molecule. Co(1) ions are surrounded by five oxygen atoms, whereas the Co(2) centers are coordinated by five oxygen atoms and one nitrogen atom forming distorted octahedra (Supporting Information, Figure S1). The Co–O distances are in the range 1.91.6(5)–235.6(4) pm and correspond well with those reported in other cobalt phosphonates.<sup>21</sup> The Co–N distance (221.1(5) pm) is in the same range and represents a rare example of iminobis(methylphosphonic acid) compounds where the nitrogen is involved in coordination of the metal centers.<sup>26,21</sup> Two edge-sharing  $\text{Co}(2)\text{O}_5\text{N}$  octahedra are further connected by two Co(1) polyhedra corner-sharing oxygen atoms forming  $\text{Co}_4\text{O}_{14}\text{N}_2$  units (Figure S2). Tetrameric  $\text{Co}_4\text{O}_{14}\text{N}_2$  units are connected by phosphonate groups, and layers in the  $a,b$ -plane are formed (Figure 7). The phenylcarboxylic acid groups are oriented perpendicular to the layers. Thus, these layers are connected through hydrogen bonds between the carboxylic acid group and the phosphonate group  $\text{P}(2)\text{O}_3^{2-}$  (Figure 7). This is supported by the O(8)–O(6) distance (270.9 pm) (Figure S3). The C–O distances of C(10)–O(8) = 131(1) pm and C(10)–



**Figure 8.** Asymmetric unit of  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2). Thermal ellipsoids are shown at the 85% probability level.



**Figure 9.**  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$  units forming a strand along the  $b$ -axis (gray pairs of octahedra) and connection of the strands via O(2) to form a 2D-network parallel to the  $a,b$ -plane in  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2).

**Table 4.** Hydrogen Bonds (Bond Distances in pm, Angles in deg) for  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2) (D = Proton Donor, A = Proton Acceptor)

D–H···A	D–H	H···A	D···A	<D–H···A
O6–H6···O5 <sup>a</sup>	84(2)	180(2)	263.4(4)	263.4(4)
O7–H71···O2	84(4)	192(4)	271.9(3)	271.9(3)
O7–H71···O3 <sup>b</sup>	84(4)	253(4)	301.4(3)	301.4(3)
O7–H72···O1 <sup>b</sup>	90(4)	190(4)	272.5(3)	272.5(3)

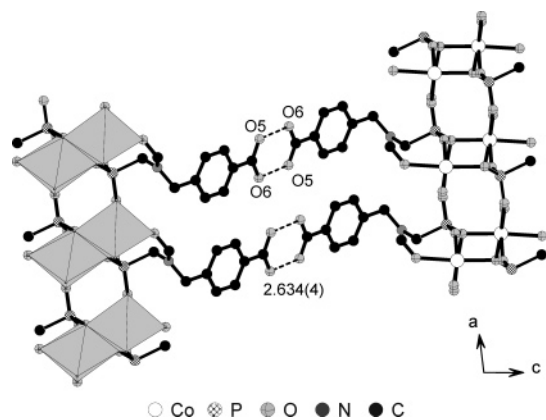
$$^a 1 - x, 3 - y, -z. \quad ^b x, 1 + y, z.$$

O7 = 121(1) pm correspond to C–O single and C–O double bonds, respectively.

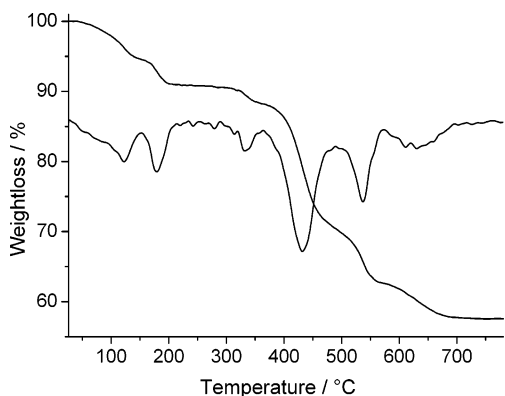
**Crystal Structure of  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2).** The asymmetric unit of  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  is shown in Figure 8. The structure is built up from one crystallographically independent  $\text{Co}^{2+}$  cation, one  $[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]^{2-}$  anion, and one water molecule that is coordinatively bound to the  $\text{Co}^{2+}$  ion. The cobalt atoms are surrounded by six oxygen atoms and form edge-sharing octahedral dimers,  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$  units (Figure S4). All oxygen atoms of the phosphonate group, the oxygen of the formamide group, and oxygen atom O(7) of the water molecule take part in the coordination of the  $\text{Co}^{2+}$  ion. The  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$  units are connected via the phosphonate groups and cobalt phosphonate layers parallel the  $a,b$ -plane are formed (Figure 9). Hydrogen bonds (Table 4) between the oxygen O(7) of the water molecule and the phosphonate oxygens O(1) and O(2) further stabilize the network (Figure S5). The layers are interconnected via hydrogen bonds between the carboxylic acid groups that are oriented perpendicular to the layers and point to those of the successive layer (Figure 10).

**Thermal Study.** The thermal properties of the title compounds were studied by employing thermogravimetric

(26) Makaranets, B. I.; Polynova, T. N.; Mitrofanova, N. D.; Porai-Koshits, M. A. *J. Struct. Chem.* **1991**, *94*.

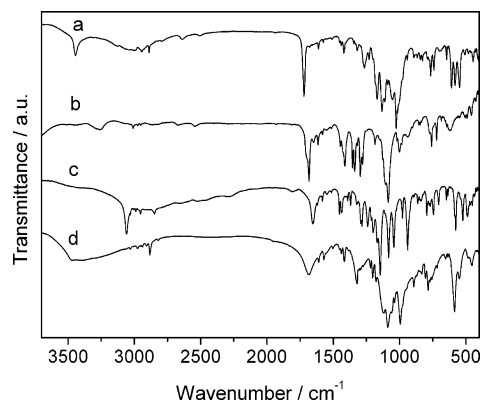


**Figure 10.** Interconnection of two parallel layers by hydrogen bonding via carboxylic acid groups in  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



**Figure 11.** TG diagram with derivative of  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).

measurements. Compound **1** shows no significant weight loss up to 310 °C. Between 310 and 370 °C a weight loss of 3.4% occurs. This can be assigned to the loss of one lattice water molecule (expected 3.8%). Upon further heating three more steps of weight losses are observed. This is due to the condensation of the carboxylic acid groups, decomposition, and pyrolysis, respectively. For **2**, no thermogravimetric measurements were carried out because examination under the microscope revealed that it is accompanied by small amounts of amorphous byproducts, which would complicate the experiment. The fact that the TG of **3** (Figure S6) shows no significant weight loss up to 150 °C together with the results of IR spectroscopic studies and results of elemental chemical analysis reveals that no lattice water molecules are present. Up to 330 °C a weight loss of 4.5% is observed, which correlates with the release of one water molecule/formula unit. However, no plateau with constant weight but a steady decrease in weight is observed. The thermal behavior of compound **4** is of special interest since the phase change is accompanied with color change from pink to deep blue (Figure S9). Therefore, additional experiments in a drying oven at 100, 110, 120, 150, and 190 °C were performed. The color change starts at about 110 °C and is complete at 190 °C. The TG diagram (Figure 11) of compound **4** shows six stages of weight loss. The first stage begins at 45 °C and is complete at 150 °C and corresponds to the loss of 1.5 lattice water molecules. The weight loss of 5.3% is in good



**Figure 12.** IR spectra for (a)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**), (b)  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), (c)  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  (**3**), and (d)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).

agreement with the calculated value (5.2%). The second step is observed between 150 and 210 °C and is due to the loss of one lattice water molecule. The experimental weight loss (3.8%) compares well with the expected weight loss (3.5%). Between 210 and 390 °C a weight loss of 3.8% (expected 3.5%) due to the release of the last lattice water molecule is observed. Upon further heating, condensation of the carboxylic acid groups and the decomposition and pyrolysis of the organic group take place, which can be recognized by three more steps of weight loss, which is completed at 750 °C with a total weight loss of 42.5%. The TG diagram of **4** beyond 200 °C compares well with the TG curve observed for **1**. Comparing XRD-powder patterns (Figure S7) and IR spectra of compound **4** heated to 190 °C with the corresponding data of compound **1** unambiguously shows the transformation of **4** to **1** by releasing 2.5 lattice water molecules. This structural transformation is accompanied by the coordination of nitrogen to the cobalt center, which leads to the change of the color from pink to blue.

**IR Spectroscopic Study.** All four title compounds were studied by IR spectroscopy. The spectra are shown in Figure 12. In accordance with the crystallographic results that the water molecules in  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) are not involved in hydrogen bonding, a well-defined, narrow band at  $3444\text{ cm}^{-1}$  is present. The corresponding deformation band appears at  $1612\text{ cm}^{-1}$ . Bands in the region from  $3045$  to  $2889\text{ cm}^{-1}$  are due to aromatic and aliphatic C–H stretching vibrations. The  $\text{CH}_2$ -deformation vibration appears at  $1421\text{ cm}^{-1}$ . Several broad bands from  $2800$  to  $2500\text{ cm}^{-1}$  may be assigned to O–H stretching vibrations of the carboxylic acid groups involved in hydrogen bonding. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group appears as a sharp band at  $1721\text{ cm}^{-1}$ . This value indicates that the oxygen of the C=O group is not involved in hydrogen bonding, which is consistent with the X-ray investigations. Bands at  $1266$  and  $1230\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to P–C stretching vibrations. The set of bands between  $1169$  and  $976\text{ cm}^{-1}$  is due to stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$  groups.

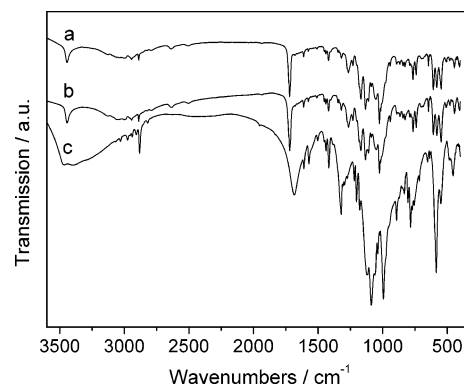
To obtain a pure **2** for IR measurements crystals were separated from the amorphous byproduct under the micro-

scope. The broad adsorption bands at 3420 and 3271  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum clearly show the presence of water molecules. The width suggest that the water is interacting through hydrogen bonds. The spectrum also shows the corresponding deformation band at 1615  $\text{cm}^{-1}$ . The aromatic and aliphatic C–H stretching vibrations can be assigned to the bands at 3005, 2973, and 2951  $\text{cm}^{-1}$ ; the typical  $\text{CH}_2$ -deformation vibration can be found at 1412  $\text{cm}^{-1}$ . The broad bands of low intensity at 2672 and 2544  $\text{cm}^{-1}$  are most likely due to the O–H stretching vibrations of the carboxylic acid groups involved in hydrogen bonding. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group can be assigned to the sharp band at 1682  $\text{cm}^{-1}$ . In comparison to compound **1** the band is shifted to lower wavenumbers due to the strong hydrogen bonds between two carboxylic acid groups that form dimeric units, whereas in **1** the carbonyl oxygen is not involved in hydrogen bonding. The shoulder at higher wavenumbers in the IR spectrum of **2** is most likely due to the C=O stretching vibration of the formamide group. The higher energy is consistent with the shorter bond distance found from crystallographic data. The band at 1448  $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to the C–C skeletal ring vibration mode. The bands at 1355 and 1339  $\text{cm}^{-1}$  might be due to the C–O stretching vibrations of the carboxylic acid dimers.<sup>27</sup> Typical bands at 1298 and 1279  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to P–C stretching vibrations. The sharp bands of high intensity between 1128 and 1085  $\text{cm}^{-1}$  are due to  $\text{PO}_3$  stretching vibrations.

The absence of bands correlated with vibration of water molecules in the IR spectrum of **3** indicates that no water is present in the structure. Several broad bands of low intensity in the region between 2700 and 2200  $\text{cm}^{-1}$  (Figure S8) can be assigned to OH-stretching vibrations of P–OH and COOH groups with protons involved in hydrogen bonding.<sup>28</sup> The fairly broad band at 1655  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the C=O stretching vibration of the carboxylic acid group. Its rather low position is typical for constellations where both oxygens of the COOH group participate in strong hydrogen bonds. The vibrations of the phosphonic acid groups appear as a set of sharp bands in the region between 1200 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

The IR spectrum of **4** shows a broad and superimposed set of bands in the region above 3100  $\text{cm}^{-1}$  indicating the presence of water molecules involved in hydrogen bonding. The absence of broad bands of low intensity in the range from 2700 to 2200  $\text{cm}^{-1}$  indicates that no POH groups are present that form hydrogen bonding. The noticeable broad band of medium intensity of the C=O vibration of the carboxylic acid group is located at 1686  $\text{cm}^{-1}$ ; its form suggests that the COOH group is taking part in the formation of hydrogen bonds. The set of bands correlated to vibrations of the  $\text{CPO}_3$  groups are observed in the region from 1200 to 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

The detailed thermal study of compound **4** was completed by IR measurements. In Figure 13 the IR spectra of **1** and **4**



**Figure 13.** IR spectra for (a)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**), (b)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) treated at 190 °C, and (c)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).

and that of **4** heated to 190 °C are plotted showing that the broad bands in **4** related to the water molecules and the carboxylic acid group upon heating transform into well-defined bands located at exactly the same positions such as those observed in the spectrum of **1**. Furthermore the spectra **1** and **4** treated at 190 °C are identical.

**General Discussion.** The application of our high-throughput methodology allows the systematic and rapid investigation of reactions under hydrothermal conditions. Low reagent consumption and the possibility to work under identical reaction conditions allow us to scan a larger part of the parameter space than would normally be possible. Thus, we are able to systematically investigate the influence of the cobalt counterion in the system  $\text{Co}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{-NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ )/NaOH. We found similar trends in the product formation when starting from  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{CoSO}_4$ . Both, being salts of strong acids, generate similar initial pH values for equal molar ratios of reagents. The use of  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  as source of  $\text{Co}^{2+}$  leads to a higher initial pH value due to the hydrolysis reaction of the acetate ion. Thus, **4** is the only product formed within the investigated parameter space. In contrast, for synthesis starting with  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{CoSO}_4$  compound **4** appears only at higher molar ratios of NaOH. Surprisingly, the use of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  under more acidic conditions led to two additional compounds  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Their crystal structures revealed two interesting features, i.e., in **1** the N atom is coordinated to the  $\text{Co}^{2+}$  ion. This leads to the deep blue color of the compound. Compound **2** is formed by the in situ oxidation of the P–C bond of the ligand  $\text{H}_5\text{L}$ , and the ligand  $\text{H}_5\text{L}^{\text{ox}}$  contains a formamide group. On the basis of detailed powder XRD, TG, and IR investigations and the observation of change of color during the thermal treatment of **4**, this compound was found to be the precursor compound for **1**. Thermal treatment at 190 °C results in a release of lattice water molecules, and the structure is transformed. The systematic investigation of the system  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{-NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ )/NaOH by high-throughput methods allowed us to establish the fields of formation of the new cobalt phosphonocarboxylates. As expected, with increasing molar ratios of NaOH the grade

(27) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; Wiley: New York, 2002.

(28) Bellamy, L. J. *Infrared Spectra of Complex Molecules*; John Wiley and Sons: New York, 1958; Chapter 18.

of deprotonation of the ligand  $H_3L$  increases. Thus, the cobalt/ $H_3L$  ratio increases from one in compound **3** to two in compounds **1** and **4**. The unexpected oxidation of the phosphonocarboxylic acid takes place at rather low pH values according to the higher oxidation potential of the nitrate species under acidic conditions. Since  $(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2C_6H_4COOH$  proved to be a versatile ligand adopting different coordination modes that lead to interesting new structures, we are currently studying its use in the hydrothermal synthesis of other metal phosphonocarboxylates under hydrothermal conditions. Very interestingly,  $(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2C_6H_4COOH$  showed another in situ bond cleavage behavior. Thus, a C–N bond is cleaved under reaction conditions, and with  $Ba^{2+}$  reacting with the resulting iminobis(methylphosphonic acid),  $(H_2O_3PCH_2)_2NH$ , a microporous open-framework compound is formed.<sup>29</sup>

**Acknowledgment.** The authors thank Dr. P. Mayer for the acquisition of the single-crystal data.

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic files in CIF format for the structure determination of  $Co_2[(O_3PCH_2)_2NCH_2C_6H_4COOH] \cdot H_2O$  (**1**) and  $Co[(O_3PCH_2)(OCH)NCH_2C_6H_4COOH] \cdot H_2O$  (**2**), reaction parameters, and photographs of  $[Co_2(O_3PCH_2)_2NCH_2C_6H_4COOH] \cdot 3.5H_2O$  (**4**) (before and after thermal treatment). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC 274556 (compound **1**) and CCDC 274555 (compound **2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

IC0505089

---

(29) Bauer, S.; Müller, H.; Bein, T.; Stock, N. To be published.

### 4.2.3 High-Throughput Investigation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Systematic Study of the System $\text{CdCl}_2 / \text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH} / \text{NaOH}$

Die folgende Publikation wurde zur Veröffentlichung bei der Zeitschrift „Solid State Sciences“ eingereicht. Zusätzliche Information befindet sich im Anhang 3 ab der Seite 258. Die Anwendung von Hochdurchsatz-Methoden zur Untersuchung des Systems  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$  unter hydrothermalen Bedingungen führte zur Entdeckung von vier neuen Verbindungen:  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**),  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**) und  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**). Die Struktur von **1** konnte aus Labor-Pulverdaten gelöst und mit Hilfe der Rietveldmethode verfeinert werden. Zur Strukturverfeinerung der Verbindung **2** aus Labor-Pulverdaten wurde als Startmodell die Struktur der isotypen Ca-Verbindung verwendet (siehe Kapitel 4.2.1). Die Ermittlung der Stabilitätsbereiche aller vier Verbindungen im System  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  ermöglichte die ausführliche Charakterisierung der Verbindungen sowie das Ableiten von Reaktionstrends aus dem entsprechenden Kristallisationsdiagramm. Demnach ist der pH Wert der Reaktionsmischung entscheidend für die Produktbildung. Das molare Verhältnis  $\text{CdCl}_2 : \text{H}_5\text{L}$  in der Synthesemischung hat kaum Einfluss auf die Produktbildung. Betrachtet man jeweils das molare Verhältnis  $\text{Cd}^{2+} : \text{H}_5\text{L}$  in den vier Titelverbindungen, so zeigt sich, dass dieses mit steigendem molarem Anteil an  $\text{NaOH}$  in der Synthesemischung zunimmt. Dies lässt sich auf die stufenweise Deprotonierung der eingesetzten Diphosphonocarbonsäure,  $\text{H}_5\text{L}$ , mit steigendem pH Wert zurückführen (Tab. 4.2.3).

Tab. 4.2.3: Reaktionstrends im System  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_5\text{L}) / \text{NaOH}$ 

Verbindung	$\text{Cd}:\text{H}_5\text{L}$ im Produkt	$\text{CdCl}_2:\text{H}_5\text{L}:\text{NaOH}$ in der Reaktionsmischung	pH
$\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$ ( <b>1</b> )	1:2	1:1:0	1
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$ ( <b>2</b> )	1:1	1:1:1.5	5
$\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> )	2:1	1:1:3	7
$\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )	3:1	1:1:4	9



#### 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

Des Weiteren deuten sich strukturelle Trends an: Eine Erhöhung des pH Wertes führt zu höher kondensierten Baueinheiten in den jeweiligen Strukturen. In Verbindung **1**, die bei niedrigem pH Wert gebildet wird, findet man isolierte  $\text{CdO}_6$ -Oktaeder, wohingegen man bei Verbindung **2**, welche unter basischeren Bedingungen beobachtet wird, bereits kantenverknüpfte  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$ -Einheiten auftreten.

Neben der Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  wird in dieser Publikation auch neues Werkzeug für die parallele Filtration der Reaktionsprodukte beschrieben. Diese Apparatur ermöglicht die Produktisolierung und das Waschen der Reaktionsprodukte mit beliebigen Lösemitteln in einem einzigen Schritt. Gleichzeitig wird die Probenbibliothek bereits direkt auf dem bei der Röntgenbeugungsuntersuchung eingesetzten Probenträger erhalten. Damit wird der arbeitsintensive Schritt der Probenisolation und -reinigung drastisch vereinfacht.

**High-Throughput Investigation of Inorganic-Organic Hybrid  
Compounds: Systematic Study of the System  
 $\text{CdCl}_2$  /  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  /  $\text{NaOH}$**

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Thomas Bein,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Christian-Albrechts-University.

<sup>‡</sup>Ludwig-Maximilians-University

Prof. Dr. Norbert Stock,  
Institute of Inorganic Chemistry  
Christian-Albrechts-University  
Otto-Hahn-Platz 6-7  
D-24118 Kiel, Germany

**RECEIVED DATE**

**Title running head:** Cadmium Carboxy-Aryl Phosponates

E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

Tel.: +49-431-880-1675

Fax.: +49-431-880-1775

## Abstract

High-throughput (HT) methods in materials synthesis enable fast and systematic investigations of parameter space - compositional as well as process parameters - while consuming only small amounts of starting materials. We have developed a new work-up tool, a 48-parallel-filtration device, which was integrated into our HT methodology for the investigation of solvothermal reactions. Employing HT methods, we have studied the system  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$  leading to the discovery of four new compounds  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**), and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**). The structures of **1** and **2** could be elucidated from laboratory X-ray powder diffraction data. All four title compounds were characterized using XRD, IR-spectroscopy, as well as elemental, EDX, and thermogravimetric analysis. The pH of the starting mixture has a decisive influence on the product formation. Increasing amounts of  $\text{NaOH}$  lead to a gradual deprotonation of  $\text{H}_5\text{L}$  and therefore an increasing molar ratio  $\text{Cd}^{2+} : \text{ligand}$  in the reaction products.

**KEYWORDS** cadmium, combinatorial chemistry, crystal structure, high-throughput methods, inorganic-organic hybrid compounds, metal phosphonates

## 1. Introduction

High-throughput (HT) methods applied to material science have developed into powerful tools due to a remarkable increase in the efficiency of the discovery and optimization process of new solids.<sup>[1,2]</sup> They permit a fast investigation of a large parameter space while consuming only a minimum amount of reagents.<sup>[3,4]</sup> However, only the successful implementation of all individual process steps (i.e. dosing, synthesis, work up, transfer, characterization, ...) in a HT methodology will guaranty the maximum possible efficiency. The minimization of bottle necks is achieved by a high degree of automation, parallelization, and miniaturization. Employing HT experimentation, large amounts of data can be generated in a short period of time, which provides the opportunity to extract relevant reaction trends. Thus, HT methods contribute to a better understanding of the role of compositional as well as process parameters.

Recently, we have described a HT method based on the well-known 96-well plate format, which permits the simultaneous investigation of up to 48 reaction mixtures under solvothermal condition at temperatures up to 200°C using only minute amounts of starting materials (Figure 1).<sup>[5]</sup>

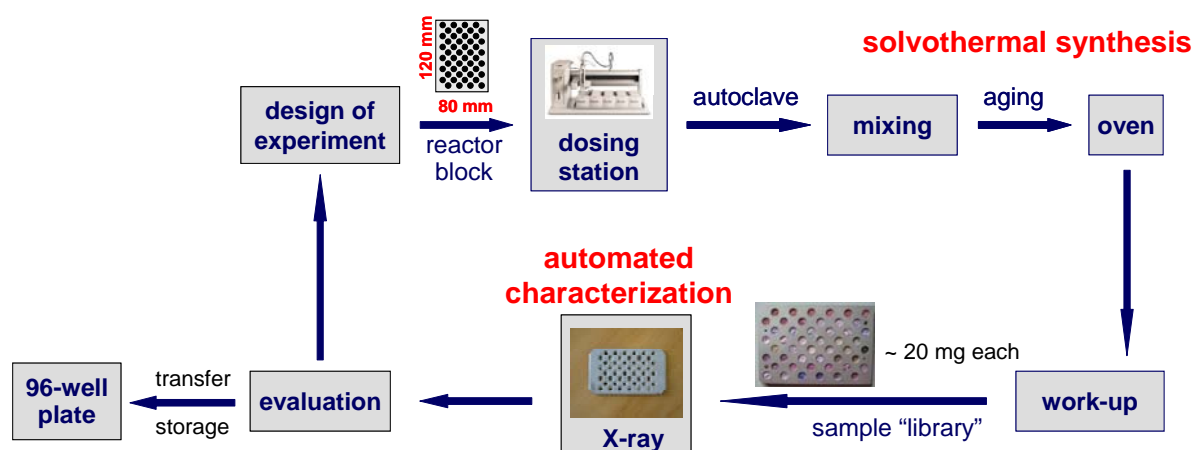


Figure 1. Typical HT workflow for reactions under solvothermal conditions comprising automated preparation of reaction mixtures, synthesis, isolation, characterization, and storage of the sample library.

The methodology includes the automatic dispensing of starting compounds, followed by homogenization, synthesis, pH measurement, isolation, washing, as well as automated phase analysis without the manipulation of individual samples. So far, the

recovery of the reaction products was achieved either by centrifugation or manual filtration, both of which being rather time-consuming techniques. When using the centrifugation method, the mounting is quite laborious since the masses of the rotor system have to be balanced accurately. Furthermore, the rinsing of samples requires the transfer into a washing station. In order to overcome these obstacles, we have developed a custom-made 48-parallel-filtration device which permits the recovery of the reaction products without the manipulation of individual samples as well as the washing of the sample library with any solvents in one step. Furthermore, the sample library is obtained readily on a sample holder that can be directly used for automated powder XRD.

We are developing and applying HT methods as a tool for systematic investigations of solvothermal syntheses of a wide range of inorganic as well as inorganic-organic hybrid compounds in order to gain a better understanding of the role of compositional as well as process parameters.<sup>[6-9]</sup> As stated in a recent review on hybrid inorganic-organic materials: "... a better understanding of the factors that influence hybrid formation is beginning to emerge" but "... many avenues still remain to be explored."<sup>[10]</sup>

In an ongoing study on metal phosphonates based on functionalized phosphonic and polyphosphonic acids we explore solvothermal reactions of (iminobis)methylphosphonic acids,  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-R}$  (having different functional organic groups -R) with various divalent and trivalent metal salts. Especially  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) was shown to be a versatile ligand for the synthesis of metal phosphonates.<sup>[6,11-14]</sup> All structures reported so far exhibit either metal phosphonate chains or layers connected via strong hydrogen bonds. We have shown that the rigid aryl-carboxylic acid group in  $\text{H}_5\text{L}$ , most often leads most often to the formation of layered metal phosphonates with a zipper-like connection of the metal phosphonate layers. These are held together by hydrogen bonds between the aryl-carboxylic acid and phosphonate groups of adjacent layers. Interestingly, in all reported structures the carboxylic acid group remains protonated.

Here we describe the use of our HT methodology including the application of the newly developed 48-parallel-filtration device in the investigation of the system  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  under hydrothermal conditions ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ). Four new compounds,  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**), and

$\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) were found using the methodology. The crystal structures of **1** and **2** could be elucidated and were found to confirm the structural trends described above. In addition, IR-spectroscopic and temperature dependent XRD measurements as well as TG and elemental analyses are presented.

## 2. Experimental Section

### 2.1 Materials and Methods

$\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Merk, 98%) and NaOH (Merk,  $\geq 99\%$ ) were used without further purification. The synthesis and characterization of  $\text{H}_5\text{L}$  has been already described in detail in the literature.<sup>[6,11]</sup> High-throughput X-ray analysis was carried out using a STOE StadiP high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector in the range from 3 to  $25^\circ 2\theta$ . The data collection time was 15 min per sample. IR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  using the KBr disk method. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out under nitrogen (75 ml/min, 25 - 750 °C, 8 °C/min) on a Netzsch STA-409CD. Carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined by elemental chemical analysis on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. EDX analysis was performed on a Philips ESEM XL 30. Temperature dependent X-ray diffraction was carried out on a STOE StadiP with a capillary furnace and monochromated Mo  $\text{K}_\alpha$ -radiation.

### 2.2 High-Throughput Experiment

The system  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  was investigated in a HT experiment with 48 individual reaction mixtures. The molar ratios and exact amounts of dosed starting compounds, as well as the pH after the reaction are given in the supporting information. The chemicals were introduced into the Teflon liners in the following order:  $\text{H}_5\text{L}$  (solid),  $\text{H}_2\text{O}$  (deionized), NaOH (1 M, 2 M, or 3.5 M solution in water), and finally  $\text{CdCl}_2$  (1 M solution of  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  in water). After sealing, the reaction mixtures were heated without prior homogenization for two days at 150°C. The reaction products were recovered with the above mentioned custom made 48-parallel-filtration device (a detailed description is given below), introducing first water and then acetone.

### 2.3 Scale-up syntheses of the title compounds

In order to obtain enough bulk material for the detailed characterization, reaction mixtures that led to the formation of phase-pure products in the HT study were scaled up. The reactions were performed in conventional stainless steel autoclaves.

$\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**): 260 mg (767  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_5\text{L}$ , 767  $\mu\text{L}$  (767  $\mu\text{mol}$ ) 1 M  $\text{CdCl}_2$ , and 4033  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  were reacted for two days at  $150^\circ\text{C}$ . The resulting colorless reaction product was filtered and washed with water and acetone. (elemental analysis: found: C, 30.39; H, 3.69; N, 3.46. calcd: C, 30.46; H, 3.58; N, 3.55; EDX: Cd : P = 1:4).

$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**): 260 mg (767  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_5\text{L}$ , 1150  $\mu\text{L}$  (1150  $\mu\text{mol}$ ) 1M NaOH, 767  $\mu\text{L}$  (767  $\mu\text{mol}$ ) 1 M  $\text{CdCl}_2$ , and 2884  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  were reacted for two days at  $150^\circ\text{C}$ . The resulting colorless reaction product was filtered and washed with water and acetone. (elemental analysis: found: C, 25.64; H, 3.33; N, 2.98. calcd: C, 25.69; H, 3.23; N, 2.99; EDX: Cd : P = 1:2).

$\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**): 260 mg (767  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_5\text{L}$ , 2300  $\mu\text{L}$  (2300  $\mu\text{mol}$ ) 1M NaOH, 767  $\mu\text{L}$  (767  $\mu\text{mol}$ ) 1 M  $\text{CdCl}_2$ , and 1734  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  were reacted for two days at  $150^\circ\text{C}$ . The resulting colorless reaction product was filtered and washed with water and acetone. (elemental analysis: found: C, 19.50; H, 2.61; N, 2.19. calcd: C, 19.56; H, 2.79; N, 2.28; EDX: Cd : P = 1:1).

$\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**): 260 mg (767  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_5\text{L}$ , 3066  $\mu\text{L}$  (3066  $\mu\text{mol}$ ) 1M NaOH, 767  $\mu\text{L}$  (767  $\mu\text{mol}$ ) 1 M  $\text{CdCl}_2$ , and 967  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  were reacted for two days at  $150^\circ\text{C}$ . The resulting colorless reaction product was filtered and washed with water and acetone. (elemental analysis: found: C, 15.70; H, 2.49; N, 1.78. calcd: C, 15.63; H, 2.49; N, 1.82; EDX: Cd : P = 3:2).

### 2.4 X-ray Structure analysis.

High-precision X-ray powder diffraction patterns were recorded in transmission mode with a rotating film method on a STOE STADI P diffractometer using monochromated  $\text{Cu-K}\alpha_1$  radiation and a linear position sensitive detector. The powder XRD patterns of all title compounds are shown in Figure 2.

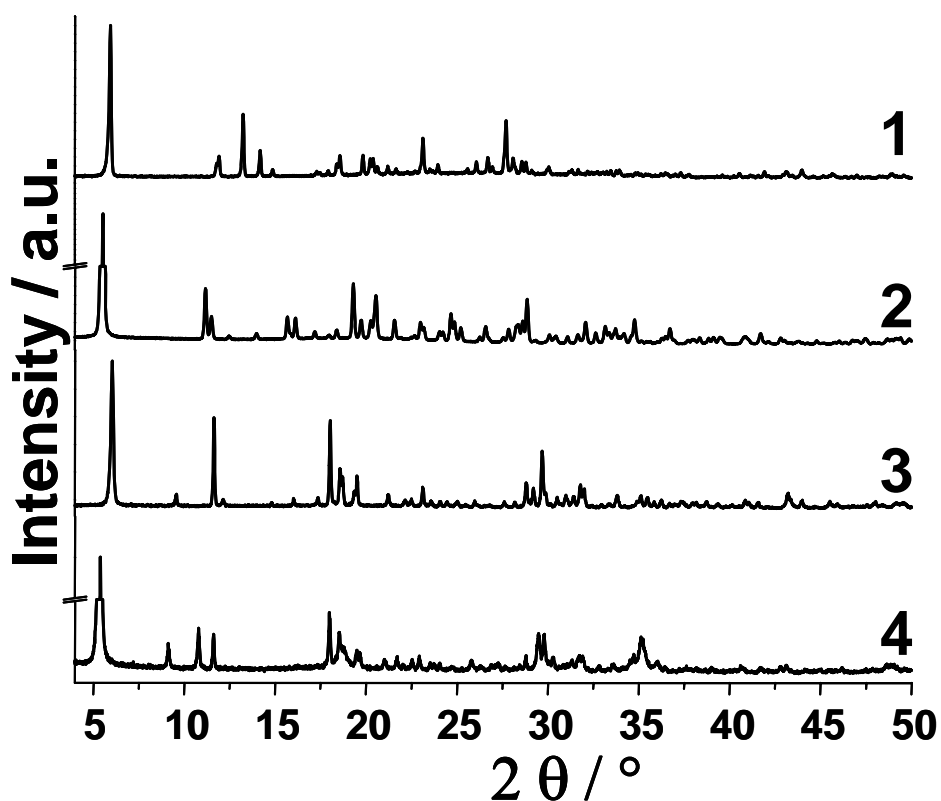
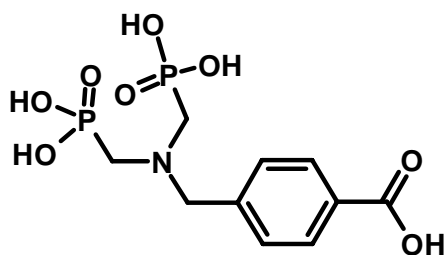


Figure 2. XRD patterns of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (1)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (2),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3), and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (4).

The powder pattern of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (1) was indexed using the DICVOL<sup>[15]</sup> algorithm implemented in the STOE WinXPow software, version 2.11. The resulting monoclinic cell was refined in the space group  $P2_1/c$  ( $F30 = 148.6$  (0.004, 49)).<sup>[16]</sup> The structure of 1 was determined ab initio from laboratory X-ray powder diffraction data with the FOX program.<sup>[17]</sup> The optimization was performed using the integrated  $R_{\text{wp}}$  as cost function and trial structures were generated applying the “Parallel Tempering” algorithm.<sup>[18]</sup> The starting model was composed of one free cadmium atom and the carboxyaryl-phosphonic acid  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (Figure 3).





## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

Figure 3. Scheme of 4-[[bis(phosphonomethyl)amino]methyl]benzoic acid ( $\text{H}_5\text{L}$ ).

Hydrogen atoms were omitted. Starting values for bond length and angles in  $\text{H}_5\text{L}$  were taken from the previously described  $\text{Ca}^{2+}$  compounds of  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ .<sup>11</sup> No antibump restraints were applied and the geometry of the organic molecule was stabilized using bond and angle restraints. Free torsion angles for the global optimization were determined automatically by FOX. Starting values for the profile parameters were  $W = 0.1$ ,  $U = V = 0$ ,  $\text{Eta}_0 = 0.5$ , and  $\text{Eta}_1 = 0$ . The maximum  $\sin\theta/\lambda$  was set at 0.2. The optimization process resulted in an excellent structure model which was used for the Rietveld refinement.

The powder pattern of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**) was indexed using the STOE WinXPow software, version 2.11. The resulting monoclinic cell was refined in the space group  $P2_1/n$  ( $F30 = 55.3$  (0.008, 67))<sup>[16]</sup> For the structure refinement the structure of the isotopic Ca compound,  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup> was used as the starting model.

Both structures were refined with Fullprof2k using the Winplotr software package.<sup>[19, 20]</sup> In both cases, the background was selected manually and the peak profile was described using a Pseudo-Voigt function and two asymmetry parameters were employed. Soft distance and angle constraints as well as an overall thermal parameter were introduced during the refinement. Details of the structure refinements are summarized in Table 1. The agreement factors for **1** ( $R_p = 19.3\%$ ,  $R_{wp} = 0.184$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.0642$ , and  $R_F = 0.0697$ ) and **2** ( $R_p = 0.141$ ,  $R_{wp} = 0.150$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.0944$ , and  $R_F = 0.106$ ) are satisfactory.<sup>[21]</sup> The final Rietveld plots are shown in Figure 4 and Figure 5. Bond lengths are given in Table 2 and Table 3.

Additionally, the powder pattern of **3** could be indexed using the DICVOL algorithm.<sup>[15]</sup> The resulting monoclinic cell could be refined with a good agreement factor ( $P2_1/c$ ,  $a = 14.548(6)$ ,  $b = 11.946(4)$ ,  $c = 9.842(4)$ ,  $\beta = 93.19(3)$ ,  $V = 1707.9(1)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $F(30) = 44.8$  (0.009, 71)).<sup>[16]</sup> The powder pattern of **4** could not be indexed so far.

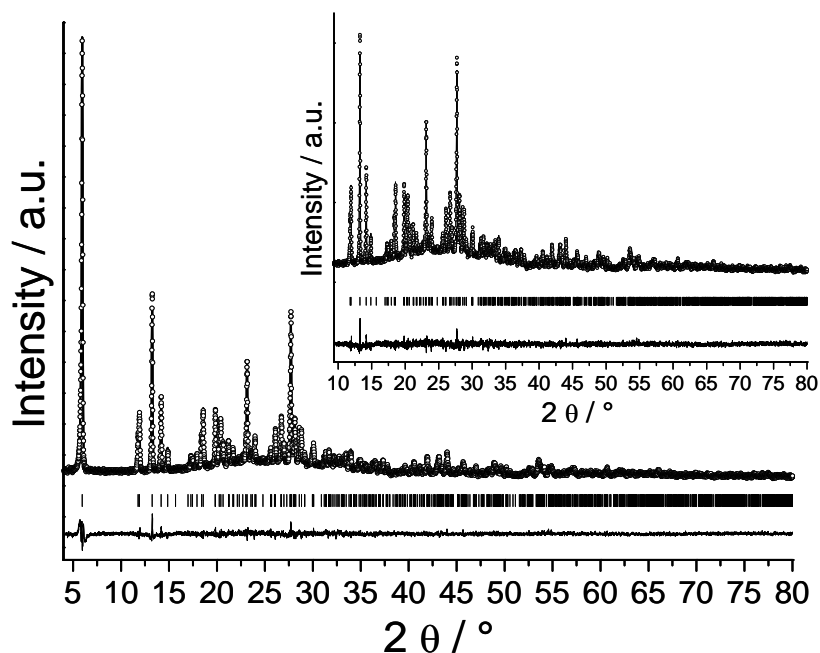


Figure 4. Final Rietveld plot showing observed (circles) and calculated (solid line) intensities, their difference (bottom curve), as well as positions for the Bragg-reflections (vertical bars) for  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**). An enlargement of the higher angle range is given as an insert.

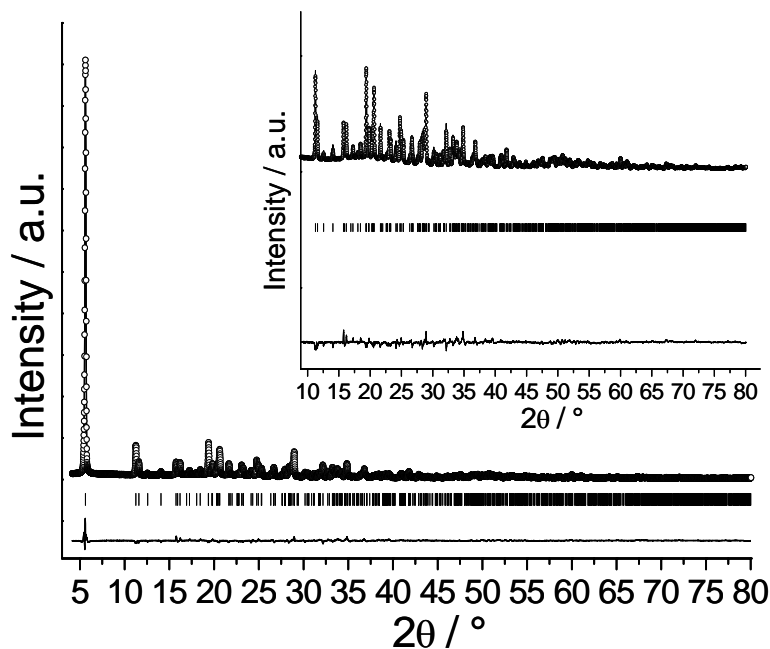


Figure 5. Final Rietveld plot showing observed (circles) and calculated (solid line) intensities, their difference (bottom curve), as well as positions for the Bragg-reflections (vertical bars) for  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**). An enlargement of the higher angle range is given as

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

an insert.

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement Parameters for  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (**1**) and  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$  (**2**).

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>
Chemical Formula	$\text{Cd}_1\text{P}_4\text{O}_{16}\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{28}$	$\text{Cd}_1\text{P}_2\text{O}_9\text{N}_1\text{C}_{10}\text{H}_{15}$
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [pm]	1491.3(1)	565.4(1)
$b$ [pm]	870.2(1)	787.4(1)
$c$ [pm]	1047.7(1)	3153.2(1)
$\beta$ [°]	95.60(1)	94.58(1)
Volume [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1353.0(2)	1399.3(3)
Z	2	4
Formula mass [g/mol]	788.75	467.58
Calculated Density [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.936	2.219
$\theta$ Range [°]	4.0 - 90.0	4.0 - 80
Excluded regions	80.0 - 90.0	none
Radiation $\lambda$ (Cu $\text{K}\alpha_1$ )	1.5406	1.5406
Number of reflections	1204	950
Number of atoms	22	23
Number of structural parameters	62	69
Number of profile parameters	14	14
$R_p$	0.193	0.141
$R_{wp}$	0.184	0.150
$R_{exp}$	0.1475	0.0483
$R_F$	0.0697	0.106
$R_{Bragg}$	0.0642	0.0944

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

Table 2. Bond length (pm) for  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (**1**).

Cd - O1	231(1)	P2 - O4	151 (1)
Cd - O4	222(2)	P2 - O5	149(1)
Cd - O5	233(2)	P2 - O6	156(2)
P1 - O1	151(1)	P2 - C10	186(2)
P1 - O2	153(2)	N1 - C8	152(2)
P1 - O3	153(2)	N1 - C9	153 (2)
P1 - C9	190(2)	N1 - C10	152(2)
C1 - O7	124 (2)	C4 - C5	139(8)
C1 - O8	129(3)	C5 - C6	141 (2)
C1 - C2	152 (2)	C6 - C7	142 (2)
C2 - C3	139(2)	C7 - C2	143(2)
C3 - C4	140 (2)	C8 - C5	149 (8)

Table 3. Bond length in pm for  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$  (**2**).

Cd1 - O1	229.7(5)	P2 - O4	153(1)
Cd1 - O2	231 (1)	P2 - O5	148.3(7)
Cd1 - O4 (2x)	246.5(7), 233.2(8)	P2 - O6	173(1)
Cd1 - O5	229(1)	P2 - C2	181.8(1)
Cd1 - O9	230 (2)	N1 - C1	154.1(6)
P1 - O1	147.0(5)	N1 - C2	147(2)
P1 - O2	149.9(9)	N1 - C3	140 (1)
P1 - O3	154.1(4)	C3 - C4	150 (2)
P1 - C1	183.0(6)	C4 - C9	138 (2)
C5 - C4	138(2)	C7 - C6	138(1)
C6 - C5	137.8(6)	C7 - C8	136.9(5)
C8 - C9	139(1)	C10 - O8	121(1)
		C10 - O7	133(5)

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Description of the 48-parallel-filtration device.

An exploded view of the new custom made 48-parallel-filtration device is shown in Figure 6, left hand side.

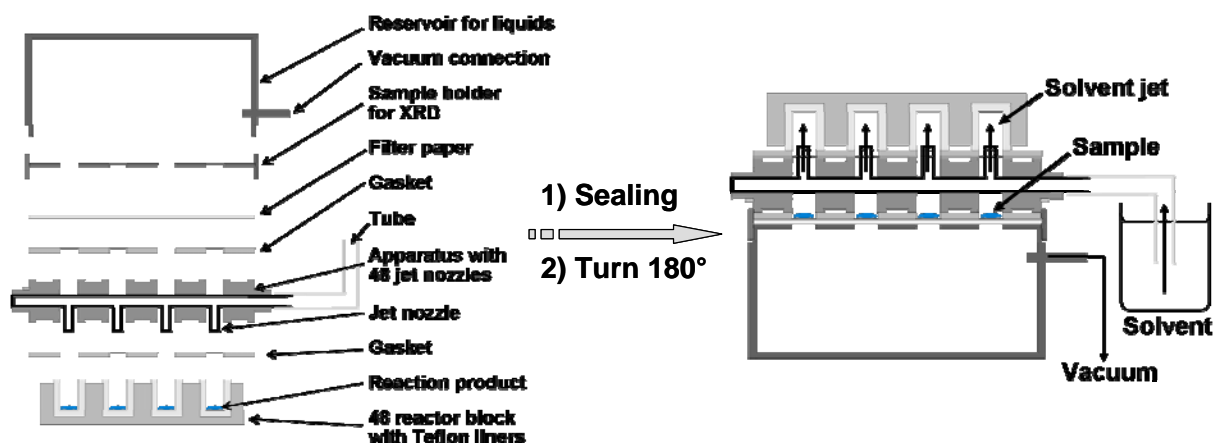


Figure 6. Exploded view of the custom made 48-parallel-filtration device (left). The system is mounted upside down. After sealing and turning up side down, vacuum is applied to the reservoir chamber and thus, solvent is sucked through the tube creating 48 individual solvent jets which wash the reaction products on a grid which also serves as sample holder for powder XRD measurements. A sketch of the apparatus with 48 jet nozzles is given in Figure 7.

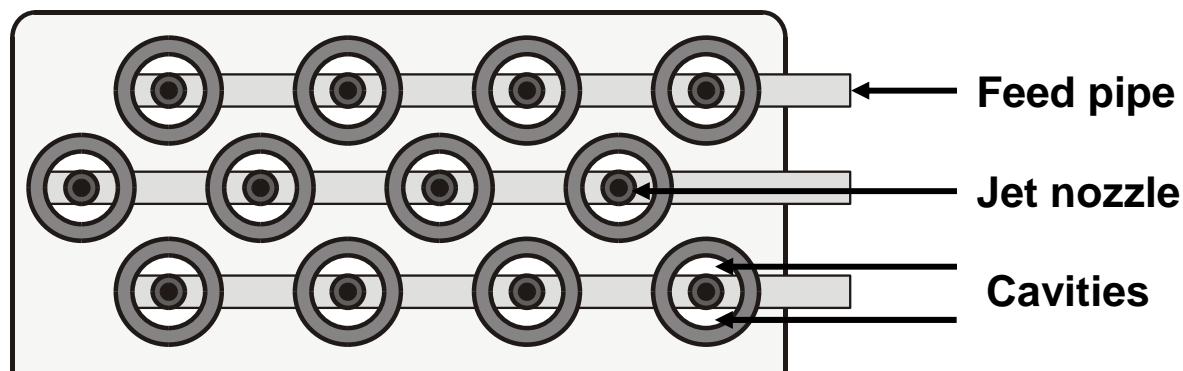


Figure 7. Sketch of a section of the top-view of the 48-jet-nozzle apparatus. On applying vacuum on the system described in Figure 6, solvent is sucked through the feed pipes creating solvent jets inside the Teflon liners. Thus, the reaction product is washed from the Teflon reactors past the feed pipes onto the filter paper.

The heart of the tool, which is mounted up side down, is an apparatus with 48 jet nozzles each of which extends into the center of the Teflon liners in the 48 reactor

block (Figure 7). On top a silicon mat with 48 holes serving as gasket are placed: a filter paper, the sample holder for powder XRD, and a reservoir chamber for the liquids with a vacuum connection, respectively. After sealing, the device is turned up side down (Figure 6, right hand side). On applying vacuum, solvent is sucked through the PVC-tube creating individual solvent jets inside every Teflon liner. Thus, the reaction products are washed, spatially separated, through the cavities past the feed pipes (Figure 7) onto the filter paper. The isolated sample library can easily be dried by sucking acetone or methanol as well as air into the system. After dismantling the 48-parallel-filtration device, the sample library can be characterized automatically using powder XRD without having manipulated any sample individually.

### 3.2 High-Throughput Investigation.

The synthesis field was investigated in a single HT experiment realizing five different molar ratios  $\text{CdCl}_2 : \text{H}_5\text{L}$  with varying amounts of  $\text{NaOH}$  (Figure 8). This led to the discovery of four new compounds whose fields of formation could be established.

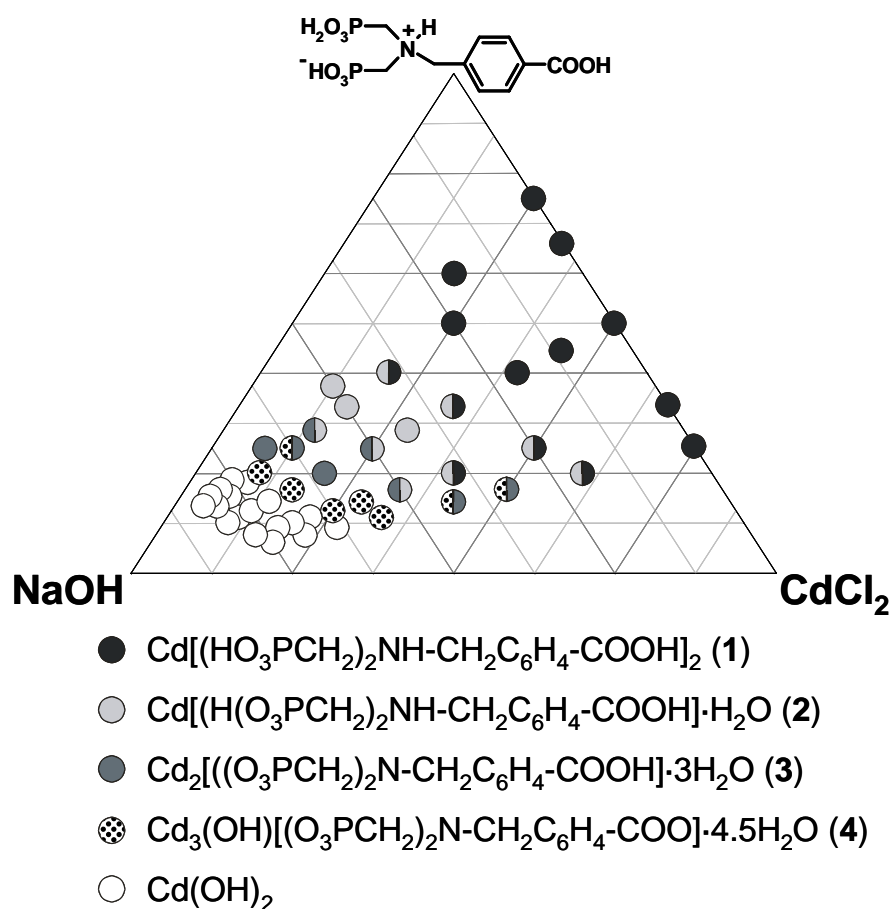


Figure 8. Crystallization diagram for the HT investigation of the system  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ). The results are based on powder-XRD investigations.

All four title compounds were obtained as microcrystalline products and were characterized in detail using EDX-, elemental, and thermogravimetric analysis as well as IR spectroscopy. Furthermore, the structures of **1** and **2** could be elucidated using powder diffraction methods. Additionally, the powder pattern of **3** was indexed and the resulting lattice parameters were refined. The evaluation of the HT powder XRD data leads to the crystallization diagram as shown in Figure 8. The analysis of the crystallization diagram allows the identification of reaction trends. Whereas the molar ratios  $\text{Cd}^{2+} : \text{H}_5\text{L}$  in the starting mixture are not important, the pH plays a determining role in the formation of the reaction product. With increasing pH, the successive deprotonation of the organic ligand is observed. The title compounds are formed in the pH range between 1.0 and 9.0, whereas above pH 9.0  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  is observed. Thus, at low pH  $\text{H}_5\text{L}$  is only monodeprotonated and  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**) is formed containing two  $\text{H}_4\text{L}^-$ -anions per  $\text{Cd}^{2+}$  ion. With increasing pH further deprotonation takes place and  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**) is obtained. At an intermediate pH value around 7,  $\text{H}_5\text{L}$  is fourfold deprotonated leading to the formation of  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**) with two  $\text{Cd}^{2+}$  ions per  $\text{H}_1\text{L}^{4-}$ . Going to even higher pH,  $\text{H}_5\text{L}$  is completely deprotonated and additionally, hydroxide is incorporated into the structure, resulting in the formation of  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**). Finally, at very high pH the formation of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  is observed.

### 3.3 Crystal structure of $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$ (**1**).

The asymmetric unit of **1** contains one  $\text{Cd}^{2+}$  cation on a special position and one  $\text{H}_4\text{L}^-$  anion (Figure S1 in the supporting information). The coordination modes of  $\text{H}_4\text{L}^-$  are given in Figure 9.

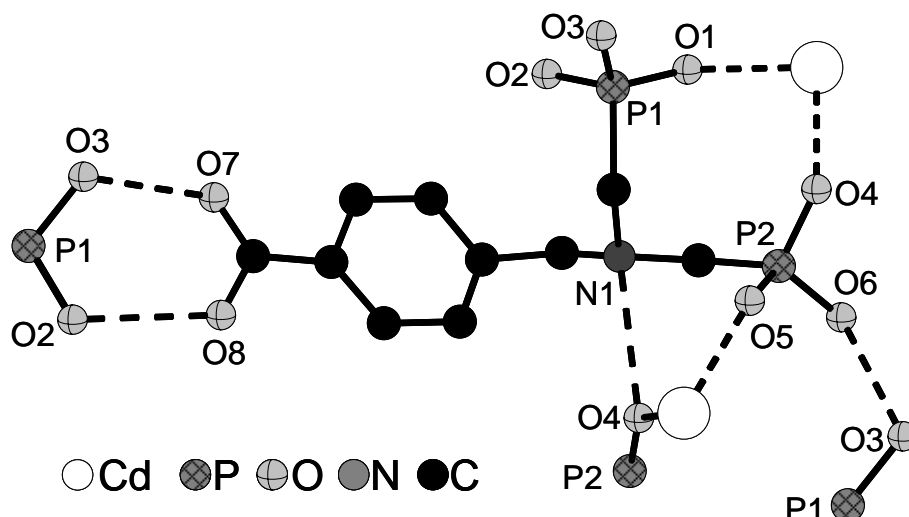


Figure 9. Coordination modes of  $\text{H}_4\text{L}^-$  ions in  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**).

The P1-phosphonate group coordinates with only one oxygen atom (O1) to  $\text{Cd}^{2+}$ , while the P2-phosphonate group is involved in the coordination of the  $\text{Cd}^{2+}$  ions through the oxygen atoms O4 and O5. Additionally, N1 and O6 form hydrogen bonds with phosphonate groups of adjacent  $\text{H}_4\text{L}^-$  ions. Although H-atoms cannot be located from powder XRD data, a thorough analysis of the O...O distances and P-O bond lengths in **1** in comparison with related structures show that the N-atom has to be protonated. This is further supported by the presence of a band at  $3095\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum which can be assigned to the N-H stretching vibration. Furthermore, the oxygen atoms O2 and O3 of the P1-phosphonate group are involved in hydrogen bonding with the carboxylic acid group. This is similar to the hydrogen bonds observed in carboxylic acid dimers. The crystal structure of **1** is comprised of isolated  $\text{CdO}_6$  octahedra connected by the P2-phosphonate groups. Thus, layers in the *b,c*-plane (Figure 10) are formed.



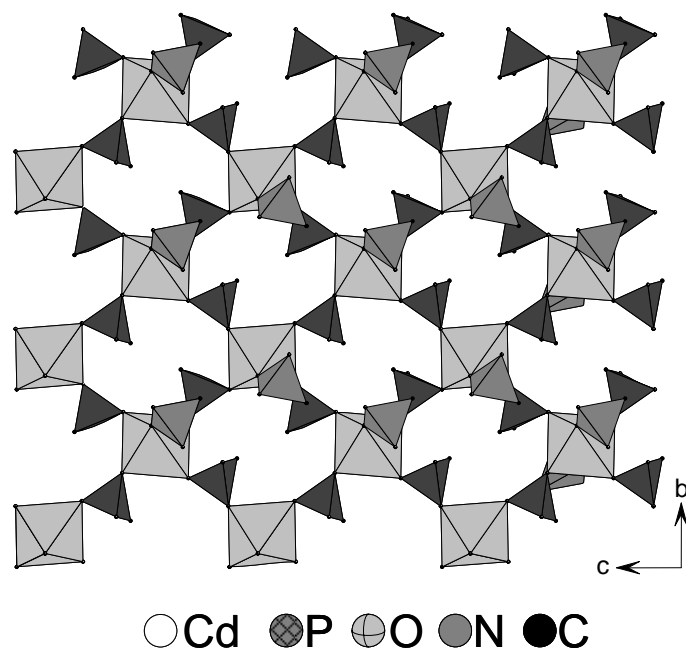


Figure 10.  $\text{CdO}_6$  octahedra (light gray) are connected by P2-phosphonate groups (dark gray) to form cadmium phosphonate layers in the  $b,c$ -plane. The P1-phosphonate groups (medium gray) are located above and under (not visible) the layers.

With the organic units pointing into the interlayer space, a zipper-like connection of the cadmium phosphonate layers is realized. Those layers are held together by hydrogen bonding between the P1-phosphonate groups that are located above and under the layers and the carboxylic acid groups of adjacent layers (Figure 11). Interestingly, the zipper-theme is also observed in the structure of title compound **2** and several other metal phosphonates based on  $\text{H}_5\text{L}$ .<sup>[6,11]</sup>

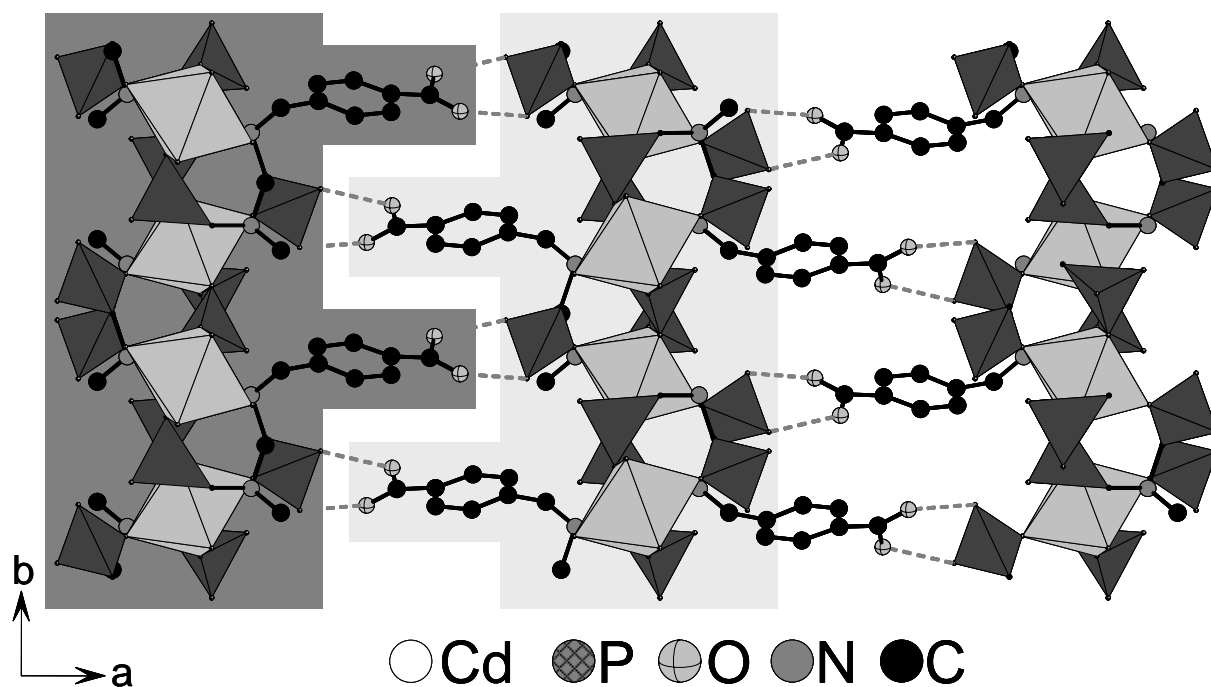


Figure 11. Zipper-like interconnection of adjacent cadmium phosphonate layers through hydrogen bonds (dashed lines) between carboxylic acid and phosphonate groups in  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**). The  $\text{CdO}_6$ -octahedra are presented in light gray and the  $\text{CPO}_3$ -tetrahedra in dark gray.

### 3.4 Crystal structure of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$ (**2**)

The asymmetric unit of **2** consists of one  $\text{Cd}^{2+}$  ion, one  $[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]^{2-}$  zwitterion, and one water molecule (Figure S2 in the supporting information). The  $\text{Cd}^{2+}$  ions are octahedrally surrounded by five oxygen atoms of the phosphonate groups and one water molecule. Two edge-sharing  $\text{CdO}_6$  octahedra form centrosymmetric  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  units. The coordination behavior of  $\text{H}_3\text{L}^{2-}$  ion is given in Figure 12.

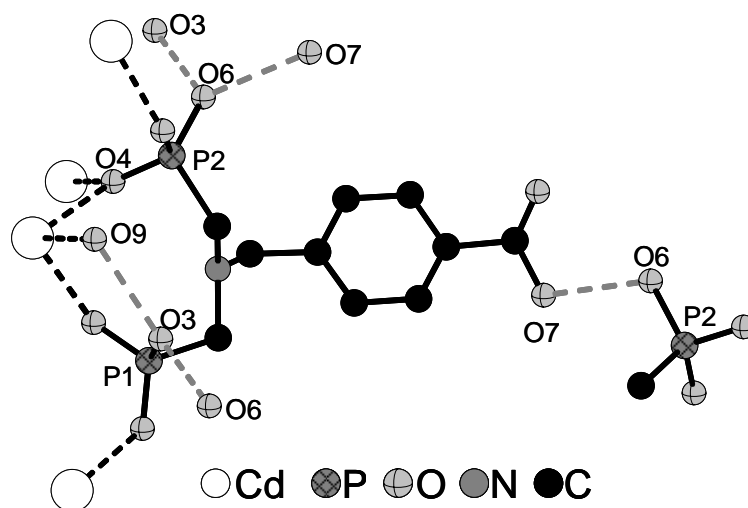


Figure 11. Coordination behavior of  $\text{H}_3\text{L}^{2-}$  in  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**).

Two oxygen atoms of each phosphonate group are involved in the coordination of  $\text{Cd}^{2+}$  ions. Oxygen atoms O1, O2, and O5 are only binding to a single  $\text{Cd}^{2+}$  ion, whereas the oxygen atom O4 acts as a  $\mu_2$ -ligand bridging two  $\text{Cd}^{2+}$  ions in the  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  units. Thus,  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  units are connected by phosphonate groups to form Cd-phosphonate layers in the  $a,b$ -plane (Figure 13). These layers are stabilized by extensive hydrogen bonding. The organic units point into the interlayer space with the carboxylic acid groups directed towards the adjacent layers. Thus, a zipper-like connection of neighboring layers stabilized by hydrogen bonding between the oxygen atom O7 of the carboxylic acid and oxygen atom O6 of the P2-phosphonate group is observed (Figure 14). This theme is very similar to that observed in the structures of title compound **1**,  $\text{Ca}[\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[11]</sup>  $\text{H}(\text{HO}_3\text{P})_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ,<sup>[11]</sup>  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[6]</sup> and  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[11]</sup>

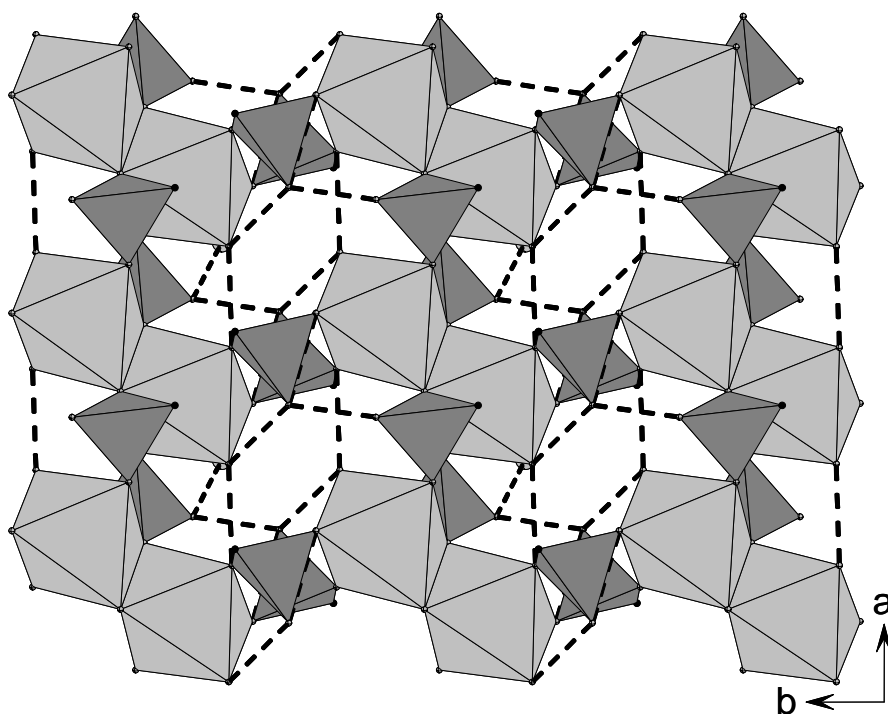


Figure 12. In  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**), the  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  units (light gray) are connected via phosphonate groups (dark gray) to form Cd-phosphonate layers in the  $a,b$ -plane. The layers are further stabilized by hydrogen bonding (dashed lines).

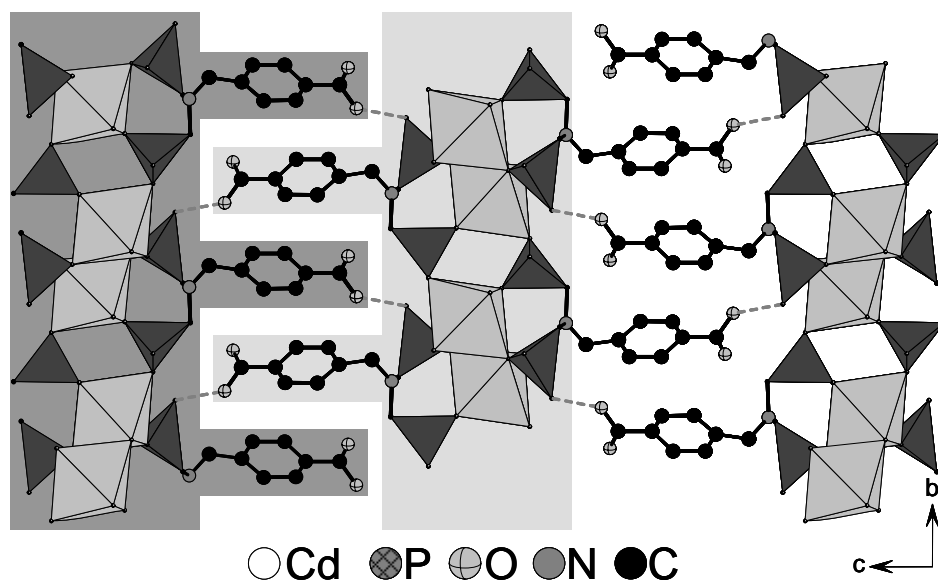


Figure 13. In  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**) adjacent layers are connected in zipper-like fashion.  $\text{CdO}_6$ -octahedra are presented in light gray.

### 3.5 Thermogravimetric Study

The thermal properties of the title compounds were studied using thermogravimetric (TG) analysis (Figure 15). Additionally,  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**) was characterized using temperature-dependent X-ray powder diffraction (Figure 16).

The thermogravimetric analysis indicates that no water molecules are present in the crystal structure of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**). Thus, up to 295 °C no weight loss is observed. Further heating results in a steep weight loss with several shoulders due to the decomposition of the compound. The temperature dependent X-ray diffraction experiment shows that **1** is stable up to 260 °C (Figure 16). From 260 to 300 °C an amorphous phase is present and above 300 °C an unknown phase with reflections at higher angles starts to crystallize.

The TG diagram of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**) shows no significant weight loss up to 220 °C. From 220 - 310 °C a one-step loss of 4.0% occurs corresponding to the release of the coordinatively bound water molecule (calcd.: 3.9%). Upon further heating two major steps of weight loss (320 - 460 °C: 11.2%, and 460 - 620 °C: 4.5%) probably due to the condensation of hydrogen phosphonate and carboxylic acid groups and further decomposition of the sample is observed.

According to thermogravimetric measurements, the water molecules in compound **3** are released in two steps. Up to 190°C a weight loss of 3.2% corresponding to one water molecule (calcd.: 3.1%) is observed. A second step which is finished at 380°C is due to the release of two additional water molecules (8.6%, calcd.: 8.8%). Upon further heating two steep weight losses occur due to the decomposition of the compound.

The TGA diagram of **4** is similar to **3**. Thus, the water molecules are released in two steps indicating the presence of hydrogen-, as well as coordinatively bonded water molecules. A weight loss of 6.2% up to 160°C can be attributed to 2.5 water molecules per formula unit (calcd.: 6.1%). In a second step from 160 to 250°C, the remaining two water molecules are released (4.4%, calcd.: 4.3%) and upon further heating the decomposition of the compound takes place in three major steps.

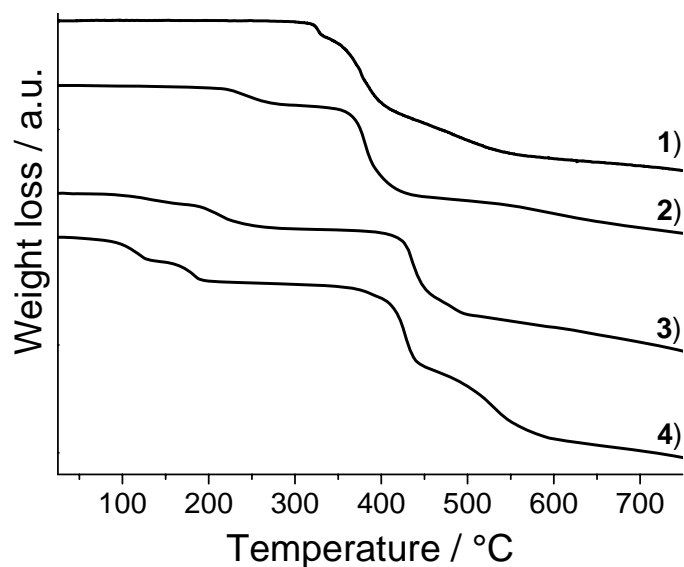


Figure 14. TG diagrams of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (1)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$  (2),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3), and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (4).

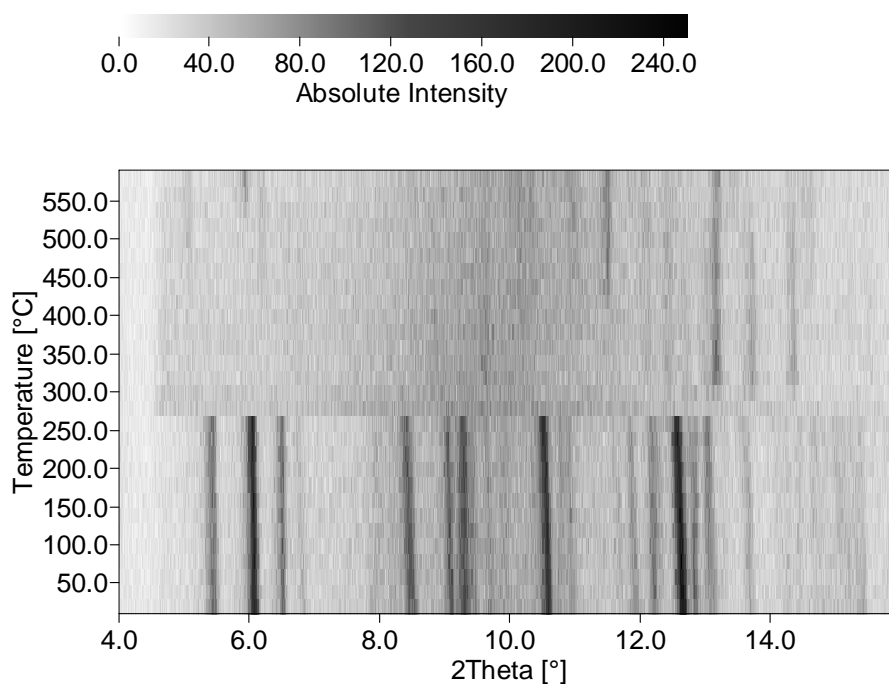


Figure 15. Temperature dependent X-ray diffraction of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (1).

### 3.6 IR Spectroscopic Study

All four title compounds were studied by IR-spectroscopy. The spectra are shown in Figure 17. The absence of bands in the region above  $3100\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$  (**1**) indicates the absence of water molecule in the crystal structure. This is in accordance with thermogravimetric analysis where no weight loss up to  $300\text{ }^\circ\text{C}$  is observed. The band at  $3095\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the N-H stretching vibration. Bands according to aromatic and aliphatic C-H stretching vibrations are observed between  $3017$  and  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Several broad bands between  $2920$  and  $2200\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to intensive hydrogen bonding between phosphonic and carboxylic acid groups. The band due to the C=O bond of the carboxylic acid group appears at  $1657\text{ cm}^{-1}$  which is typical for carboxylic acids forming dimers.<sup>[22]</sup> Several bands between  $1283$  and  $934\text{ cm}^{-1}$  are due to the P-C and P-O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group.

The presence of two broad bands at  $3447$  and  $3380\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$  (**2**) clearly indicates that hydrogen-bonded water molecules are incorporated in the structure. The corresponding deformation band appears at  $1655\text{ cm}^{-1}$ . A band at  $3077\text{ cm}^{-1}$  is due to the N-H stretching vibration. The aromatic and aliphatic C-H stretching vibrations result in a set of sharp bands in the region from  $3076$  to  $2977\text{ cm}^{-1}$ . Several broad bands of low intensity in the region from  $2848$  to  $2200\text{ cm}^{-1}$  are due to O-H stretching vibrations of the hydrogen phosphonate and the carboxylic acid groups involved in hydrogen bonding. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group can be assigned to the sharp band at  $1710\text{ cm}^{-1}$ . The higher frequency in comparison to the C=O stretching vibration in compound **1** indicates a shorter C=O bond length. Bands between  $1251$  and  $950\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to P-C and P-O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group.

Several broad bands above  $3300\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum of compound **3** indicate the presence of water molecules. A set of broad bands of low intensity in the region from  $2780$  to  $2300\text{ cm}^{-1}$  is due to the OH-stretching vibrations of the water molecules and the carboxylic acid group involved in strong hydrogen bonding. This is in agreement with the broad band at  $1671\text{ cm}^{-1}$  which can be assigned to the C=O stretching vibration of the carboxylic acid group. The set of bands due to the P-C and P-O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group are observed in the region between  $1150$  and  $980\text{ cm}^{-1}$ .

The presence of water molecules in compound **4** involved in hydrogen bonding is concluded from the observation of several broad bands above  $3100\text{ cm}^{-1}$ . In accordance with the fact that **4** is obtained at high pH, the ligand  $\text{H}_5\text{L}$  is fully deprotonated. This is manifested by the absence of the  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration of the carboxylic acid group in the region around  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Instead, two sharp bands at  $1592$  and  $1550\text{ cm}^{-1}$  due to the antisymmetric stretching vibrations of carboxylate groups are observed. This indicates the presence of two different types of coordination modes, namely bidentate and pseudo bridging, respectively (Figure 18).<sup>[23,24]</sup> The corresponding symmetric carboxylate stretching vibrations are located around  $1383\text{ cm}^{-1}$ . Thus, compound **4** is the first example of a metal phosphonate based on  $\text{H}_5\text{L}$  where a deprotonation of the carboxylic acid is observed. The coordination of the carboxylate groups to  $\text{Cd}^{2+}$  should lead to the formation of a 3D framework with interesting features. However, up to this point with  $\text{H}_5\text{L}$  only layered or 1D structures have been observed. Similar to the IR spectrum of **3**, the stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group are located at lower wavenumbers ( $1120 - 940\text{ cm}^{-1}$ ) indicating the complete deprotonation of the phosphonic acid groups.

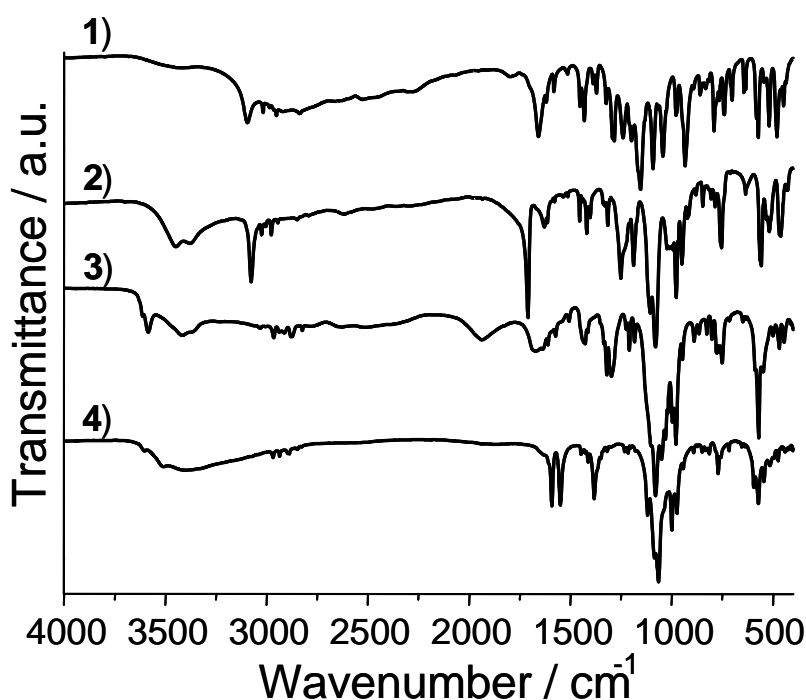


Figure 16. IR-spectra of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (1)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$  (2),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3), and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-$



$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).

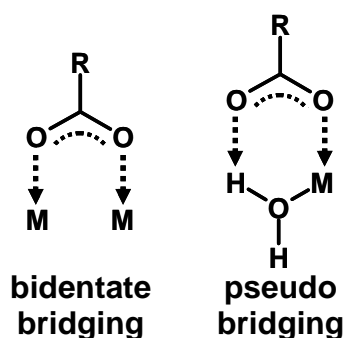


Figure 17. Sketches of bidentate and pseudo bridging coordination modes in metal carboxylates.<sup>[23, 24]</sup>

#### 4. General Discussion

HT methods permit the systematic investigation of a large parameter space with a minimum expense of time and reactants. Thorough evaluation of the large amounts of data allows us the extraction of reaction trends which contribute to a better understanding of the role of reaction parameters. We have successfully developed a new work-up tool, a 48-parallel-filtration device, which was integrated into our HT methodology. This allows us the recovery of reaction products and their washing with various solvents in one workup-step. At the same time the resulting sample library is readily obtained on the sample holder for automated powder XRD measurements. In a single HT experiment, we could successfully investigate the system  $\text{CdCl}_2 : \text{H}_5\text{L} : \text{NaOH}$  under hydrothermal conditions and identify the fields of formation of four new compounds,  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**1**),  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**2**),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**), and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**). A HT study with the focus on the temperature dependence was recently performed in the same system. For this study a temperature gradient oven was employed that permits us the generation of a gradient of up to  $40^\circ\text{C}$ . In addition to the pH of the starting mixtures, the variation of the temperature has a strong impact on the product formation. Thus, some of the compounds described here are also observed at temperatures below  $100^\circ\text{C}$ .<sup>[7]</sup>

A detailed characterization of the title compounds, as well as the evaluation of the corresponding crystallization diagram reveals that their formation is strongly

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

dependent on the pH but not on the molar ratios  $\text{CdCl}_2 : \text{H}_5\text{L}$  in the starting mixtures. Thus, with increasing NaOH in the reaction mixture a gradual deprotonation from one-fold to complete deprotonation of the organic ligand is observed. Consequently, this leads to an increasing molar ratio  $\text{Cd}^{2+} : \text{H}_5\text{L}$  in the reaction product. This important trend is schematically summarized in Figure 19. Additionally, structural trends are emerging. Whereas in **1**, isolated  $\text{CdO}_6$ -octahedra are observed, in **2**, which is obtained at higher pH, already edge-sharing  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$ -units are present. This increase of the dimensionality in the partial M,P,O-structure has also been observed in the investigation of manganese carboxyaryl-phosponate hybrid compounds.<sup>[9]</sup>

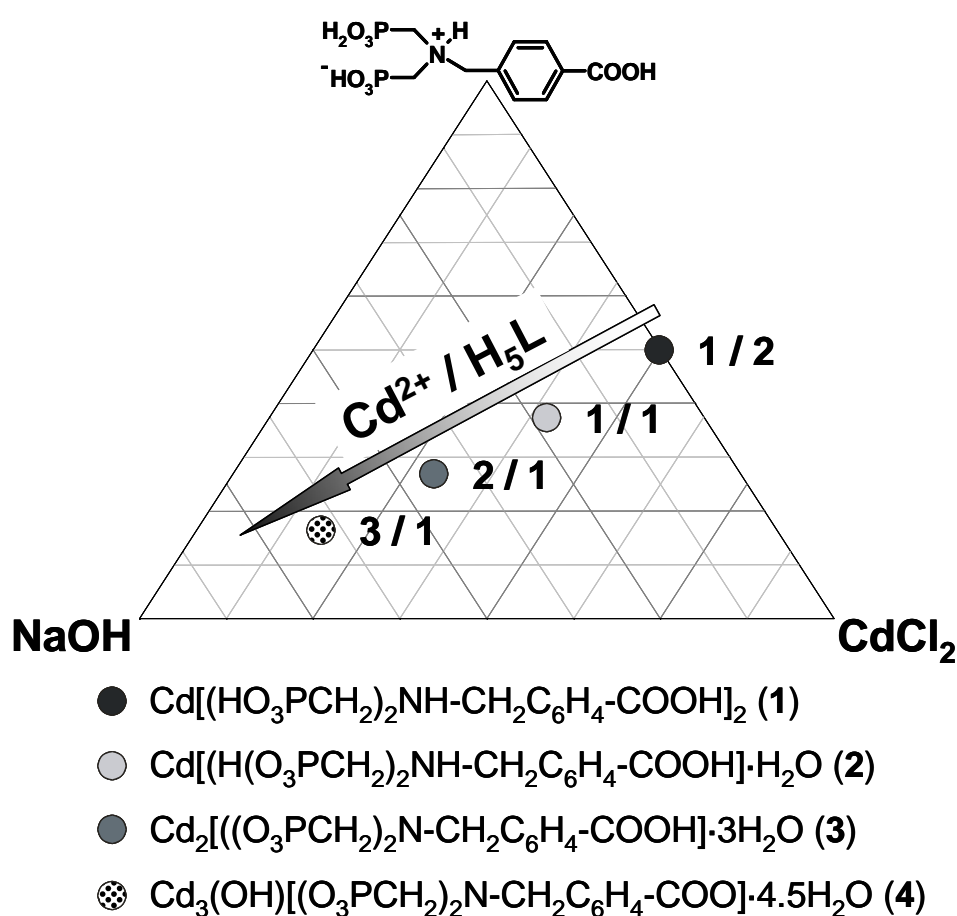


Figure 18. Schematic illustration of reaction trends deduced from the evaluation of the HT investigation of the system  $\text{CdCl}_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ).

Finally, in  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**), we observed for the first time an inorganic-organic hybrid compound based on  $\text{H}_5\text{L}$  in which the carboxylic acid group is deprotonated. The presence of hydroxide in the structure of **4** could indicate highly condensed inorganic building units. Currently, we are working on the

structure elucidation of **4** which would be of great interest for the understanding of the chemistry of  $\text{H}_5\text{L}$ .

### **Acknowledgment**

The authors thank Inke Jeß for the TG measurements and Elfriede Kieseletter for recording the IR-spectra.

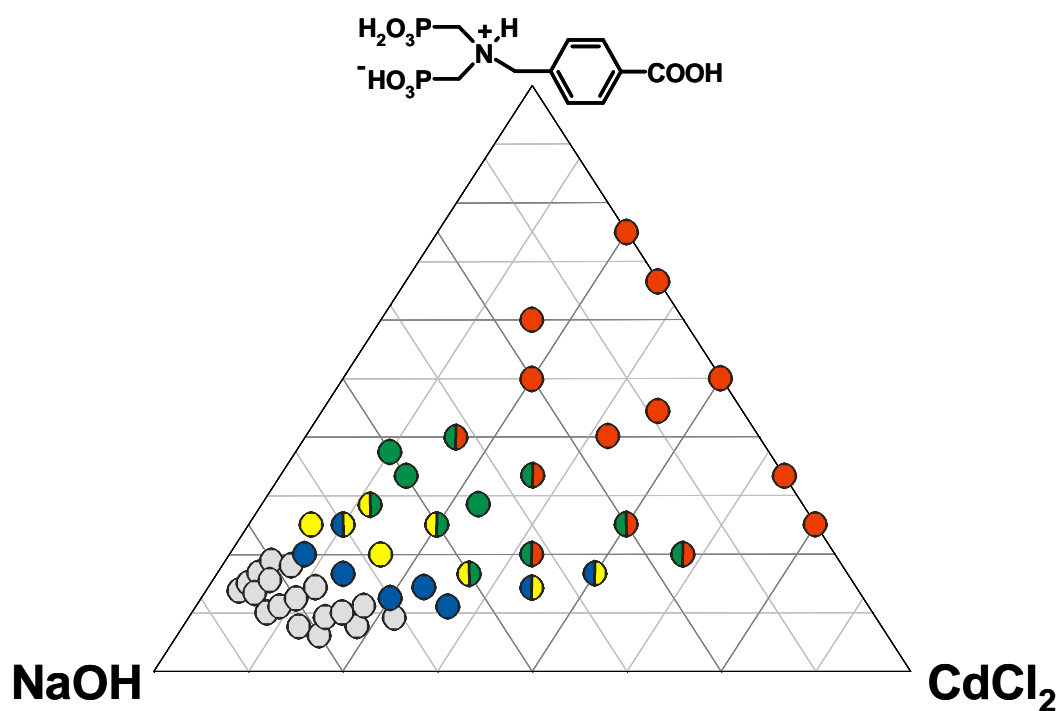
### **Supporting Information**

Figures of the asymmetric units in **1** and **2**, as well as molar ratios and exact amounts of starting compounds for the HT experiment are given. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC 641072 (**1**), and CCDC 641073 (**2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

## Table of Contents Synopsis

High-throughput methods incorporating solvothermal reaction conditions permit the fast and systematic investigation of the system  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$ . The effect of the pH in the starting mixture was studied, leading to the formation of four new inorganic-organic compounds. Structure elucidations confirm that  $\text{H}_5\text{L}$  favors the formation of layered compounds with zipper-like connection of metal phosphonate layers.

## Synopsis Artwork



## References

- [1] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494.
- [2] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nature Mat.* **2004**, *3*, 429.
- [3] T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 323.
- [4] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *37*, 3369.
- [5] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- [6] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- [7] S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, accepted for publication.
- [8] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7608.
- [9] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384.
- [10] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [11] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
- [12] S. Bauer, H. Mueller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.
- [13] J.-L. Song, J.-G. Mao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 181.
- [14] S.-F. Tang, J.-L. Song, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2011.
- [15] D. Louer, M. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 271.
- [16] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.
- [17] V. Favret-Nicolin, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734.
- [18] M. Falcioni, M. W. Deem, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1754.
- [19] J. Rodriguez-Carvajal, in *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, 1990*, p. 127.
- [20] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378-381*, 118.
- [21] E. Jansen, W. Schaefer, G. Will, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 492.
- [22] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed., Wiley, New York, **2002**.
- [23] A. S. Milev, G. S. K. Kannangara, M. A. Wilson, *Langmuir* **2004**, *20*, 1888.
- [24] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19812.

#### 4.2.4 Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds

Die Publikation mit obigem Titel wurde in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ veröffentlicht. Zusätzliche Information befindet sich im Anhang 4 ab der Seite 262. Die Arbeit beschreibt die erfolgreiche Integration eines Reaktorsystems mit Temperaturgradienten in unsere Hochdurchsatz(HD)-Methodik. Damit war es zum ersten Mal möglich den Prozessparameter Temperatur bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien in einem einzigen HD-Experiment systematisch zu untersuchen. Die Ergebnisse zu den Untersuchungen im System  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$  zeigen, dass die Variation der Temperatur sowie der molaren Verhältnisse zu einer Vielzahl an neuen Verbindungen und darüber hinaus zu einem besseren Einblick in die Chemie anorganisch-organischer Hybridverbindungen führt.

Innerhalb des untersuchten Parameterraums treten die fünf Verbindungen  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**A**),  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (**B**),  $\text{Cd}[(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**C**),  $\text{Cd}_2[((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$  (**D**) und  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**E**) auf. Die Verbindungen **B** und **C** wurden auch im Rahmen einer HD-Untersuchung bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gefunden. Die Strukturbestimmung und deren ausführliche Charakterisierung wurden in der Publikation im Kapitel 4.2.3 beschrieben. Von der Verbindung **D**, welche reversible Dehydratisierungs-/Hydratisierungseigenschaften zeigt, konnten in weiterführenden Experimenten Einkristalle für eine Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung gezüchtet werden. Die Struktur, eine ausführliche Charakterisierung der Verbindung sowie Untersuchungen zur Dehydratisierung/Hydratisierung werden in der Publikation unter 4.2.5 beschrieben.

Die hohe Informationsdichte, die man aufgrund der zahlreichen Experimente innerhalb kürzester Zeit erhält, ermöglichen es, Reaktionstrends abzuleiten und tragen dadurch zu einem besseren Verständnis der Chemie anorganisch-organischer Hybridmaterialien bei. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung des pH Wertes und die Temperaturerhöhung zu gleichen strukturellen Konsequenzen führen. Die

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

stufenweise Deprotonierung des Liganden mit zunehmendem pH Wert bzw. die mit steigender Temperatur zunehmende Eigendissoziation führen zu einem steigenden Verhältnis  $\text{Cd}^{2+}:\text{H}_5\text{L}$  in der resultierenden Verbindung. Betrachtet man die erweiterte Koordinationssphäre der  $\text{CdO}_6$ -Oktaeder in den Verbindungen **A**, **B** und **C**, so erkennt man, dass eine Temperaturerhöhung zu stärker kondensierten Cd-O-Teilstrukturen führt. Während in **A** isolierte Oktaeder vorliegen, die über  $(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ -Einheiten zu Ketten verknüpft sind, sind in **B** die Oktaeder bereits zu Cadmiumhydrogenphosphonat-Schichten verknüpft. Die Verbindung **C** bildet ebenfalls Schichten aus, jedoch treten hier eckenverknüpfte  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$ -Einheiten auf.

# Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds\*\*

Sebastian Bauer and Norbert Stock\*

High-throughput (HT) methods applied to materials science are a powerful technique for the rapid investigation of large parameter spaces in a short time, and they give rise to the accelerated discovery of new materials and the optimization of synthesis parameters.<sup>[1]</sup> The resulting information density contributes to a better understanding of the role of compositional and process parameters. After the pioneering work of Schultz et al. based on thin-film methods<sup>[2]</sup> several approaches for the HT investigation of the hydrothermal synthesis of zeolitic microporous materials have been reported.<sup>[3]</sup>

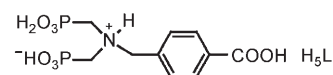
In a recent HT study, the influence of pH, temperature, concentration, and time on the synthesis of hybrid inorganic–organic materials was investigated in detail.<sup>[4]</sup> It was shown that acid/base ratio, time, concentration, and, most importantly, temperature play a role in determining which structure forms. Due to the application of HT methods, these systematic investigations involving 383 individual reactions could be carried out in only three weeks. The method allows automated dispensing of reagents, identical treatment under hydrothermal conditions for up to 48 reaction mixtures, parallel workup, and automated characterization without manipulation of individual samples.<sup>[5]</sup> Although this setup is ideal for the isothermal study of compositional parameters, parallel screening of temperature in a single HT experiment was not possible. However, since temperature often has a profound impact on product formation, a HT method that allows parallel investigation of the influence of temperature on identical reaction mixtures in one HT experiment would be of great benefit for systematic investigations of solvothermal reactions.

Whenever a well-established HT methodology is expanded, new tools must be integrated in the workflow in order to avoid bottlenecks. We successfully integrated a thermocycler (also known as PCR machine) with a gradient function in our HT methodology and thus extended the HT investigation of parameter spaces from only composition to a further dimension, temperature. This allows us to efficiently

screen the role of temperature in solvothermal synthesis, since all experiments are carried out in parallel. The thermal block with a maximum gradient of 40 K allows the investigation of six different compositions at eight different temperatures and therefore 48 individual reactions at a time.

Whereas in zeolite chemistry the influence of compositional (e.g., Si/Al ratio, pH, concentration) and process parameters (e.g., reaction time, temperature, homogenization) is well understood,<sup>[6]</sup> similar studies on inorganic–organic hybrid compounds are quite rare.<sup>[7]</sup> Apart from reticular chemistry, which allows the tailoring of functionalized carboxylate-based hybrid materials (metal–organic frameworks, MOFs), in phosphonate chemistry many parameters for directing the structure remain unexplored. Nevertheless, metal phosphonates are promising candidates for sorbents, ion-exchange materials, and catalysts.<sup>[8]</sup>

In our ongoing study on the use of polyfunctional phosphonic acids containing iminobis(methylphosphonic acid) units ( $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}^-$  for the synthesis of metal phosphonates, the phosphonocarboxylic acid ( $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) has proved to be a versatile ligand.<sup>[9–11]</sup>



Herein we present results on the systematic investigation of the role of temperature and pH value in product formation in the system  $\text{CdCl}_2/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$ .<sup>[12]</sup> Due to the specifications of the thermocycler ( $T_{\text{max}} = 99.9^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_{\text{max}} = 40\text{ K}$ ) two HT experiments were set up to cover the range from room temperature to  $T_{\text{max}} = 99.9^\circ\text{C}$ . The used reaction parameters are listed in Table 1.

In a previous study employing  $\text{H}_5\text{L}$  and  $\text{Co}^{2+}$  it was shown that the metal/ligand molar ratio has a less profound impact on product formation than the pH value.<sup>[9]</sup> Thus, the molar  $\text{CdCl}_2/\text{H}_5\text{L}$  ratio was kept constant at 1:1 and the  $\text{NaOH}/\text{H}_5\text{L}$  ratio was varied in six steps from 0 to 2.5. The resulting

[\*] S. Bauer, Prof. Dr. N. Stock  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
 Otto-Hahn-Platz 6/7, 24098 Kiel (Germany)  
 Fax: (+49) 431-880-1775  
 E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

[\*\*] The authors thank Inke Jeß, University of Kiel, for the TG measurements.

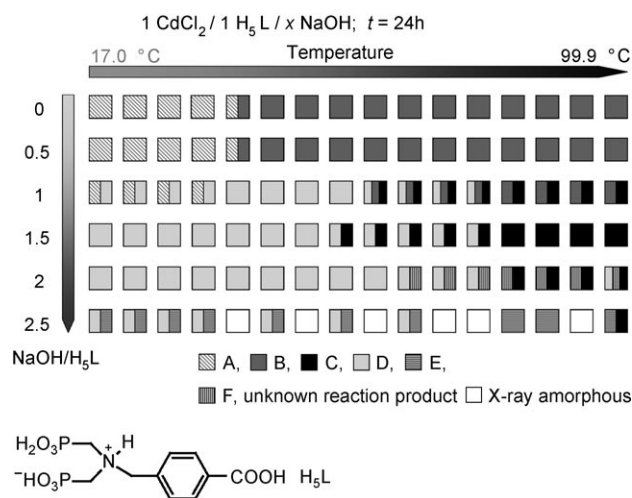
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

**Table 1:** Temperatures and acid/base ratios simultaneously explored in this work. The  $\text{Cd}^{2+}/\text{H}_5\text{L}$  ratio was kept constant at 1:1; the reaction time was 24 h.

$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	17.0	20.8	26.9	33.6	40.3	47.1	53.2	57.0
$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	59.9	63.7	69.8	76.5	83.3	90.0	96.1	99.9
$\text{NaOH}/\text{H}_5\text{L}$	0	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5	



crystallization diagram is shown in Figure 1. Unconsumed H<sub>5</sub>L was omitted for clarity. Five cadmium phosphonates with varying molar ratios Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L and H<sub>2</sub>O/Cd<sup>2+</sup> were discovered (phases A to E in Table 2).



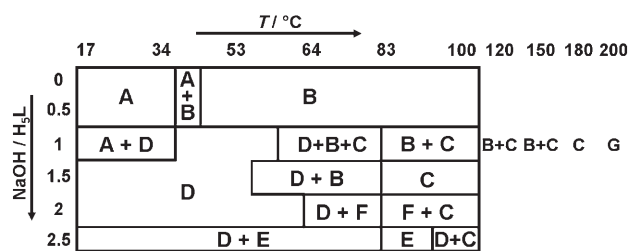
**Figure 1.** Crystallization diagram for the HT investigation of the influence of temperature and pH value on product formation in the system CdCl<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>L/NaOH. The chemical formulae of A–E are given in Table 2.

**Table 2:** Observed cadmium phosphonate phases. Compounds A to F were discovered in the HT experiment in a thermocycler with temperature gradient.<sup>[13]</sup> G was obtained at 200 °C.

Code	Cd <sup>2+</sup> /H <sub>5</sub> L	H <sub>2</sub> O/Cd <sup>2+</sup>	Formula
A	0.5	4	Cd[H <sub>5</sub> L] <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O <sup>[14]</sup>
B	0.5	0	Cd[H <sub>4</sub> L] <sub>2</sub> <sup>[15]</sup>
C	1	1	Cd[H <sub>3</sub> L]·H <sub>2</sub> O <sup>[16]</sup>
D	1.5	4.25	Cd <sub>3</sub> [H <sub>2</sub> L] <sub>2</sub> ·14 H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>
E	2	1.5	Cd <sub>2</sub> [H <sub>1</sub> L]·3 H <sub>2</sub> O <sup>[18]</sup>
F			unknown reaction product
G	2	0.5	Cd <sub>2</sub> [H <sub>1</sub> L]·H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>

To prove the reproducibility of the results, a second set of experiments was performed (see Figure S1). Within the investigated parameter space the same reaction trends are observed and no additional phases occur. Despite thorough calibration of the equipment, a small shift in phase formation was observed that reflects the sensitivity of the reaction system. Most importantly, the results of the second set of experiments are consistent with those of the first.

The high information density obtained by our HT method clearly shows the influence of reaction temperature on cadmium phosphonate formation. For a given molar Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L/NaOH ratio, an increase in reaction temperature results in a higher Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L molar ratio, and fewer water molecules per Cd<sup>2+</sup> ion are incorporated in the product (Figure 2). This is in accordance with the results of a series of experiments in which cobalt(II) hydroxide was treated with succinic acid in 1:1 molar ratio at five temperatures between 60 and 250 °C.<sup>[20]</sup> Five cobalt succinates were obtained, which became more dense and less hydrated with increasing temperature. To



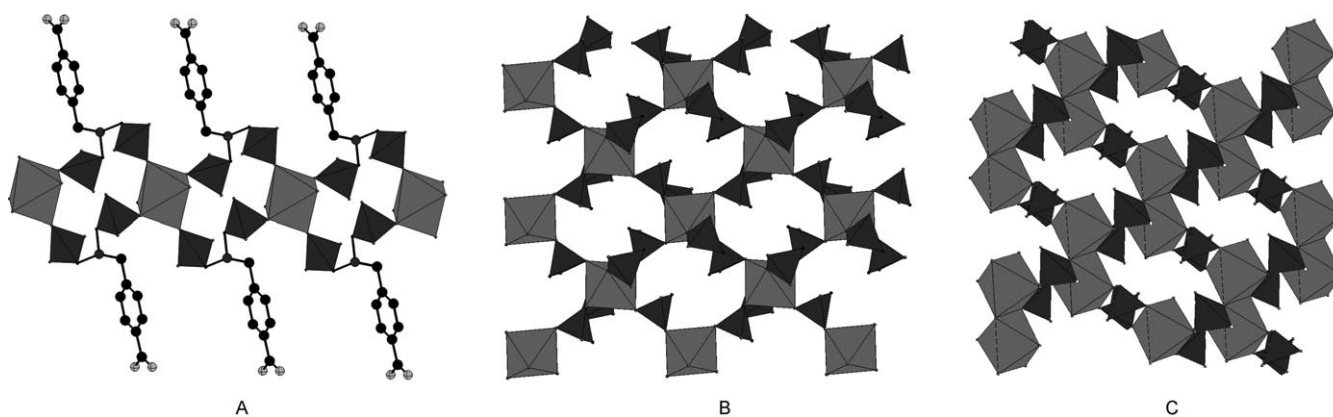
**Figure 2.** Schematic and extended crystallization diagram for the investigation of the influence of pH value and temperature on the system CdCl<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>L/NaOH (the reaction time was 24 h). The phases are indicated by their letter codes as assigned in Table 2. The left-hand part corresponds to the HT experiments, whereas in the right-hand part the results of single experiments in conventional autoclaves are given. Unconsumed H<sub>5</sub>L has been omitted for clarity.

further support our results, four single experiments in conventional autoclaves were carried out for the molar ratio Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L/NaOH = 1:1:1. Indeed, whereas at 120 and 150 °C a mixture of phases B and C is still obtained, at higher temperature (180 °C) pure phase B is observed, and at 200 °C product G is formed with even a higher molar Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L ratio (Figure 2 and Table 2).

In agreement with observations in previous work on manganese(II) phosphonocarboxylates, the pH value has a profound impact on product formation due to successive deprotonation of the phosphonocarboxylic acid with increasing pH, which results in an increased dimensionality of the formed compounds.<sup>[21]</sup> Thus, the molar Cd<sup>2+</sup>/H<sub>5</sub>L ratio increases with increasing molar NaOH/H<sub>5</sub>L ratio in the synthesis mixture. This trend becomes even clearer when looking at structural features. Comparing the extended coordination spheres of the CdO<sub>6</sub> octahedra in the compounds A,<sup>[14]</sup> B,<sup>[15]</sup> and C<sup>[16]</sup> it is clear that higher temperature results in more condensed phases. All three phases can be obtained from identical reaction mixtures. Whereas in A isolated CdO<sub>6</sub> octahedra are connected by (HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-groups forming chains, in B the octahedra are connected by hydrogenphosphonate groups in a layered structure. In C a cadmium phosphonate layer is again formed, but with edge-sharing CdO<sub>6</sub> octahedra instead of isolated octahedra (Figure 3).

The flexibility of the ligand H<sub>5</sub>L itself in addition to the high coordinative flexibility of the phosphonic acid groups allows the formation of a large number of different structures. Although in this work we only explored water as solvent, and no coligands or amine templates were used, already five new compounds were discovered in a single HT investigation. Among the cadmium phosphonocarboxylates presented herein, Cd<sub>2</sub>[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH]·14 H<sub>2</sub>O (D) shows reversible dehydration/hydration properties. Currently we are working on elucidating the structure of this interesting compound in order to fully explore its capacity for host/guest exchange and sorption properties.

Our work clearly demonstrates the power of HT methods in the systematic investigation of parameter spaces leading to the discovery of new materials. Furthermore, extension of our methodology towards parallel exploration of the influence of the reaction temperature leads to deeper insight into the



**Figure 3.** Evolution of the structure in  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A),  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$  (B), and  $\text{Cd}-[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C) with increasing temperature.  $\text{CdO}_6$  octahedra are presented in medium gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra in dark gray.

synthesis of hybrid materials. The high information density obtained for a reaction system in a short period of time allows the identification of reaction trends and opens the door to an improved understanding of the formation of compounds and an accelerated discovery of new compounds. Increasing the feasible temperature range in the thermocycler will allow further investigations to gain a better understanding of the formation of crystalline inorganic–organic hybrid materials.

### Experimental Section

A detailed description of the HT methodology is given in reference [5]. The HT experiments were carried out in a Whatman Biometra TGradient thermocycler using PP-PCR tubes with a capacity of 500  $\mu\text{L}$ . A total volume of 200  $\mu\text{L}$  of solution was used per tube. After dosing  $\text{H}_3\text{L}$  as a solid, a 0.4 M solution of NaOH, deionized water, and 0.3 M  $\text{CdCl}_2$  were successively added. The reaction mixtures were allowed to react in the thermocycler without homogenization. At the end of the experiment the products were immediately collected by filtration and washed with water and acetone. Exact amounts of starting compounds and pH values are given in the Supporting Information. The synthesis of  $\text{H}_3\text{L}$  is described in detail in reference [9]. The sample arrays were characterized by X-ray powder diffraction on a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position-sensitive detector. The data collection time was 15 min per sample in the  $2\theta$  range from 3 to 35°.

Individual reactions for exploring reaction temperatures above 100 °C were carried out in stainless-steel autoclaves with teflon liners. A mixture of 150 mg (442  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_3\text{L}$ , 829  $\mu\text{L}$  (442  $\mu\text{mol}$ ) 0.4 M NaOH, 1474  $\mu\text{L}$  (442  $\mu\text{mol}$ ) 0.3 M  $\text{CdCl}_2$ , and 2697  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  was heated for 24 h at 120, 150, 180, and 200 °C. The reaction products were collected by filtration and washed with water and acetone.

Received: April 10, 2007

Published online: August 3, 2007

**Keywords:** combinatorial chemistry · high-throughput screening · hydrothermal synthesis · inorganic–organic hybrid compounds · phosphonates

- [1] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494.
- [2] a) G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, *270*, 273; b) X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738.
- [3] a) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendlbo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 609; b) J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3369; c) K. Choi, D. Gardner, N. Hildbrandt, T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3070–3073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891–2894.
- [4] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7608.
- [5] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- [6] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1989**.
- [7] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [8] a) K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47; b) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- [9] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- [10] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
- [11] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.
- [12] We are well aware of the high toxicity of cadmium-containing compounds. The use of cadmium in this system leads to well-crystallized compounds, which assist in deriving chemical trends. For potential applications, cadmium can often be replaced by other divalent cations, such as calcium.
- [13] CCDC 641071 (A), 641072 (B), and 641073 (C) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Since compounds B and C were discovered previously in a HT experiment at higher temperature, detailed characterization will be published elsewhere.
- [14] The structure of A was refined with Fullprof2k using the Winplotr software package a) J. Rodriguez, *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Toulouse, France, **1990**, p. 127; b) T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**,

- 378, 118). The structure of the isotypic calcium compound<sup>[10]</sup> was used as starting model. Crystal data:  $M = 824.53 \text{ g mol}^{-1}$ , monoclinic  $P2_1/c$ ,  $a = 16.932(1)$ ,  $b = 7.293(1)$ ,  $c = 13.905(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.99(1)^\circ$ ,  $V = 1568.6(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 3.491$ ,  $R_p = 10.7$ ,  $R_{\text{wp}} = 13.1$ ,  $R_{\text{exp}} = 3.45$ ,  $R_F = 4.92$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 6.11$ ;  $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}) = 154.06 \text{ pm}$ ;  $2\theta$  range:  $3.0\text{--}70.0^\circ$ ; number of reflections: 725; number of atoms: 24; number of structural parameters: 69; number of profile parameters: 14. The final Rietveld plot is given in the Supporting Information.
- [15] The structure of B was solved from powder data using the FOX program (V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734) and refined with Fullprof2k using the Winplotr software package.<sup>[14]</sup> Crystal data:  $M = 760.53 \text{ g mol}^{-1}$ , monoclinic  $P2_1/c$ ,  $a = 14.913(1)$ ,  $b = 8.702(1)$ ,  $c = 10.477(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.60(1)^\circ$ ,  $V = 1353.0(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.867$ ,  $R_p = 19.3$ ,  $R_{\text{wp}} = 18.4$ ,  $R_{\text{exp}} = 14.75$ ,  $R_F = 6.97$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 6.42$ ;  $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}) = 154.06 \text{ pm}$ ;  $2\theta$  range:  $4.0\text{--}80.0^\circ$ ; number of reflections: 1204; number of atoms: 22; number of structural parameters: 62; number of profile parameters: 14. The final Rietveld plot is given in the Supporting Information.
- [16] The structure of C was refined with Fullprof2k using the Winplotr software package.<sup>[14]</sup> The structure of the isotypic calcium compound<sup>[10]</sup> was used as starting model. Crystal data:  $M = 467.58 \text{ g mol}^{-1}$ , monoclinic  $P2_1/n$ ,  $a = 5.654(1)$ ,  $b = 7.874(1)$ ,  $c = 31.532(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.58(1)^\circ$ ,  $V = 1399.3(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 2.148$ ,  $R_p = 14.1$ ,  $R_{\text{wp}} = 15.0$ ,  $R_{\text{exp}} = 4.83$ ,  $R_F = 10.6$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 9.44$ ;  $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}) = 154.06 \text{ pm}$ ;  $2\theta$  range:  $4.0\text{--}80.0^\circ$ ; number of reflections: 950; number of atoms: 23; number of structural parameters: 69; number of profile parameters: 14. The final Rietveld plot is given in the Supporting Information.
- [17] Due to the sensitivity of the position of the reflections in the powder pattern of D to the water content, all attempts to index the powder pattern failed. The composition is based on energy-dispersive X-ray (EDX), elemental, and thermogravimetric analyses.
- [18] Since no structure could be determined so far, the composition was derived from EDX, elemental, and thermogravimetric analysis. The powder pattern could be indexed and refined: monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 14.548(6)$ ,  $b = 11.946(4)$ ,  $c = 9.842(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.19(3)^\circ$ ,  $V = 1707.9(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $F(30) = 44.8$  (0.009, 71).
- [19] No structure could be determined so far. The composition was derived from EDX, elemental, and thermogravimetric analyses.
- [20] M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2004**, 368.
- [21] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1384.

#### **4.2.5 $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ : A Layered Cadmium Phosphonate with Reversible Dehydration/Hydration Properties**

Die Ergebnisse zur Synthese, Struktur und Charakterisierung der Verbindung  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , welche interessante Dehydratations-/Hydratations-Eigenschaften zeigt wurden zur Publikation bei der Zeitschrift „Inorganic Chemistry“ angenommen (im Anhang 5 ab der Seite 272 ist zusätzliche Information aufgeführt). Die Verbindung wurde erstmals bei der systematischen Untersuchung zum Einfluss der Temperatur auf die Produktbildung im System  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$  entdeckt (vgl. Kapitel 4.2.4). In weiterführenden Experimenten konnten Einkristalle aus sehr verdünnter Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet werden.  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ist aus Cadmiumphosphonat-Schichten aufgebaut, die über Wassermoleküle vermittelte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäureresten und koordinierenden Wassermolekülen benachbarter Schichten zusammengehalten werden ( $\text{C-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O-Cd}^{2+}$ ). Insbesondere detaillierte Untersuchungen zur De- und Rehydratisierung konnten interessante Eigenschaften aufzeigen. Mit bis zu einer Temperatur von 100 °C behandelte Proben von  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  können rehydratisiert werden. Bei den thermisch behandelten Proben beobachtet man eine Abnahme des Schichtabstandes um 1.7 Å. Interessanterweise erfolgt die Aufnahme von Wasser nur, wenn die entwässerte Probe in Gegenwart von Wasser im Mörser verreibt. Es wird statt der 12 Wassermoleküle eine zusätzliche Schicht von Wassermolekülen in die Struktur interkaliert. Dies äußert sich in einer Aufweitung des Schichtabstandes um 2.3 Å. Wird diese Probe an Luft getrocknet, so relaxiert die Struktur und unter Abgabe des einen Wassermoleküls pro Formeleinheit bildet sich wieder  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Anhand von Röntgen-Pulverbeugungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Veränderung des Schichtabstandes durch die Aufnahme und Abgabe von Wassermolekülen voll reversibel ist.

$[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$   
 $\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ : A layered Cadmium  
Phosphonate with Reversible  
Dehydration/Hydration Properties

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Jérôme Marrot,<sup>‡</sup> Thomas Devic,<sup>‡</sup> Gérard Férey,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 6/7,  
24118 Kiel, Germany

<sup>‡</sup> Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, 45  
Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

stock@ac.uni-kiel.de

**RECEIVED DATE**

**Title Running Head:** Rehydration properties of a Cd(II) carboxy-aryl phosphonate

**Keywords:** intercalation, layered compounds, metal phosphonates, inorganic-organic hybrid  
compounds

### Abstract

In a recent systematic study on the influence of the reaction temperature on the structure formation in the system  $\text{CdCl}_2 / \text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ) /  $\text{NaOH}$ ,  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  was obtained as a microcrystalline compound. We have now been able to elucidate the structure from single-crystal data: triclinic,  $P-1$ ;  $a = 5.4503(9)$ ,  $b = 12.880(2)$ , and  $c = 16.417(3)$  Å;  $\alpha = 67.841(6)^\circ$ ,  $\beta = 80.633(6)^\circ$ ,  $\gamma = 87.688(8)^\circ$ ,  $V = 1052.9(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $R_1 = 0.1143$ ,  $wR_2 = 0.2108$  (all data);  $0.0705$ ,  $0.1823$  ( $I > 2\sigma(I)$ ). The structure of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  is built up of cadmium phosphonate layers connected by water-mediated hydrogen bonds between aryl-carboxylic acid groups and water molecules coordinated to  $\text{Cd}^{2+}$  ions of adjacent layers ( $\text{C-OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O-Cd}^{2+}$ ). The title compound was characterized by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. Furthermore, temperature dependent X-ray diffraction data are presented.  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  can be reversibly dehydrated and mechanical stress and grinding in the presence of water, leads to the intercalation of additional water molecules.

### Introduction

Inorganic-organic hybrid compounds are an ongoing field of research, due to their ability to form interesting structures with potential applications such as sorbents, ion exchangers, catalysts, or charge-storage materials.<sup>1-3</sup> In this important class of materials, metal phosphonates were among the first to be investigated. Based on the work of Clearfield and Stynes on crystalline zirconium phosphates,<sup>4</sup> in 1978, Alberti and coworkers published a work on crystalline layered zirconium phosphonates<sup>5</sup> which up to date stimulates numerous scientists to explore the chemistry of metal phosphonates in all its facets.<sup>6, 7</sup> Thus, many phosphonic acid derivatives with and without additional functional groups, restrained only by the limit of synthetic organic chemistry, have been employed for the synthesis of metal phosphonates.<sup>3</sup>

We have focused our attention on the reaction of di- and trivalent metal ions with functionalized polyphosphonic acids under hydrothermal conditions. Recently, we have started an investigation on the application of functionalized iminobis-(methylphosphonic acid)-derivatives,  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-R}$ , for the synthesis of metal phosphonates.<sup>8-10</sup> Special attention has been given to the chemistry of the ligand  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  (later denoted  $\text{H}_5\text{L}$ ). Employing our high-throughput (HT) methodology,<sup>11</sup> we have systematically investigated the influence of the counter ion in different cobalt salts,<sup>12</sup> the pH,<sup>13</sup> as well as the reaction temperature<sup>14</sup> on the resulting structures. Thus, the counterions of the cobalt salts have an effect on the initial pH and additionally, can take part in redox reactions resulting in an in situ oxidation of the phosphonic acid. Secondly, an increasing amount of NaOH in the synthesis mixture leads to a gradual deprotonation of the ligand and therefore an increasing molar ratio metal : ligand in the reaction products. And finally, an increase in the reaction temperature leads to an increasing degree of condensation within the metal phosphonate layers.

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

Looking at the numerous compounds obtained with various metal cations ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Sm}^{3+}$ ), it becomes now clear that the rigid aryl-carboxylic acid group in  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  has a determining impact on the structure formation. Thus, we observe metal phosphonate or -hydrogenphosphonate layers with a varying degree of condensation, which are connected in a zipper-like fashion via hydrogen bonds between the aryl-carboxylic acid group and adjacent layers.<sup>15</sup>

In the course of the HT study on the influence of the reaction temperature on the formation of inorganic-organic hybrid compounds based on  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , we obtained  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  as a microcrystalline compound.<sup>14</sup> Now, we have been able to elucidate its structure from single-crystal X-ray diffraction. In this paper, we report on the structure, the detailed characterization, and the reversible water dehydration/hydration properties of this interesting compound.

### Experimental Section

**Materials and Methods.**  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck, 98%) and  $\text{NaOH}$  (Merk,  $\geq 99\%$ ) were used as obtained. The carboxyaryl-iminobis(methylphosphonic acid),  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , was synthesized by a Mannich-type reaction starting from 4-(aminomethyl)benzoic acid, phosphoric acid, and formaldehyde.<sup>12, 16</sup> X-ray powder diffraction patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer using monochromated  $\text{Cu-K}\alpha_1$  radiation. IR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  using the KBr disk method. Thermogravimetric (TG) analysis was carried out under oxygen on a TA instrument type 2050 analyzer apparatus with a heating rate of  $1\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ . Carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined by elemental chemical analysis on an



## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. EDX analysis was performed on a Philips ESEM XL 30. X-ray thermodiffraction was performed under air in a furnace of a Siemens D5000 diffractometer (CoK radiation,  $\theta$ - $\theta$  mode) from 20 to 500°C with a 10 °C step from 20°C to 400°C.

**Synthesis.** Single-crystals of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  are obtained from a solution of 11.0 mg (0.0324 mmol)  $\text{H}_5\text{L}$ , 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 81  $\mu\text{L}$  (0.0324 mmol) 0.4 m NaOH, and 108  $\mu\text{L}$  (0.0324 mmol) 0.3 m  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  at room temperature. The mixture was prepared in a 20 mL glass vial. From the clear solution needles of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  started to crystallize over night. The pH before after the crystallization was 6.

Bulk material of the title compound is obtained from a solution of 550 mg (1.62 mmol)  $\text{H}_5\text{L}$ , 490 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 4.05 mL (1.62 mmol) 0.4 m NaOH, and 5.4 mL (1.62 mmol) 0.3 m  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  at room temperature. Over night, a colorless solid precipitates. The pH before and after the reaction was 5. After two days, the solid is filtered off and dried at ambient conditions (EDX: Cd:P = 3:4; elemental analysis: found: C, 19.24; H, 3.95; N, 2.13. calcd: C, 19.04; H, 4.15; N, 2.22).

**X-ray Structure Analysis.** A crystal of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (0.12 x 0.04 x 0.02 mm<sup>3</sup>) was mounted with Paratone-N oil (Hampton Research) on a nylon cryoloop and immediately placed under a cold nitrogen stream. X-ray intensity data were collected at 250 K on a Bruker-Nonius X8-APEX2 diffractometer with a CCD area-detector using Mo- $K_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Two sets of narrow data frames (180 s per frame) were collected at different  $\theta$  values for initial values of  $\phi$  and  $\omega$ , respectively, using 0.5° increments of  $\phi$  or  $\omega$ . Data reduction was accomplished using SAINT

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

V7.03.<sup>17</sup> The substantial redundancy in data (2.34) allowed a semi-empirical absorption correction (SADABS V2.10)<sup>17</sup> to be applied, on the basis of multiple measurements of equivalent reflections. The structure was solved by direct methods, developed by successive difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares on all  $F^2$  data using SHELXTL V6.14<sup>18</sup>. Four oxygen atoms corresponding to free water molecules (O3W, O4W, O5W, and O6W) have been refined with an occupancy of 0.5 leading to a total water content of 14 molecules per formula unit. This is in accordance with the results from TG- and elemental chemical analysis. Hydrogen atoms connected to C-atoms were included in calculated positions and allowed to ride on their parent atoms. Details on the structure determination are given in Table 1 and selected bond distances and angles are shown in Table 2.

**TABLE 1.** Crystallographic Data for  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

Formula	$\text{Cd}_3\text{P}_4\text{O}_{30}\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{52}$
Space group	<i>P</i> -1
Crystal system	triclinic
<i>a</i> [Å]	5.4503(9)
<i>b</i> [Å]	12.880(2)
<i>c</i> [Å]	16.417(3)
$\alpha$ [°]	67.841(6)
$\beta$ [°]	80.633(6)
$\gamma$ [°]	87.688(8)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1052.9(3)
<i>Z</i>	1
Formula mass	1231.48
Temperature [K]	250(2)
Wavelength	0.71073

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $H(O_3PCH_2)_2NHCH_2C_6H_4COOH$ ( $H_5L$ )

$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.942
$F(000)$	600
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.12 x 0.04 x 0.02
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.751
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
$T_{min.} / T_{max.}$	0.8174 / 0.9658
2 $\theta$ Range [°]	1.36-24.93
Range in $hkl$	$-6 \leq h \leq 6, -14 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$
Total data collected	10209
Unique/obs. Data [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3568 / 2437
$R(int)$	0.0812
$R1, wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0705, 0.1823
$R1, wR2$ (all data)	0.1143, 0.2108
Goodness of fit	1.202
Number of parameters	287
$\Delta e_{min} / \Delta e_{max}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.01 / 1.934

**Table 2.** Selected bond distances and angles for  $[Cd_3(H_2O)_3((O_3PCH_2)_2NH-CH_2C_6H_4COOH)_2] \cdot 11H_2O$ .

Bond distances / Å			
Cd - O	2.213(9) - 2.425(11)	P - O	1.487(11) - 1.520(9)
P - C	1.810(13), 1.817(14)	C - N	1.504(19) - 1.549(17)
C - C <sub>aryl</sub>	1.39(2) - 1.38(2)	C - C <sub>aliph</sub>	1.499(19) - 1.52(2)
C - O	1.18(2), 1.33(2)		
Bond angles / °			
O - P - O	111.6(5) - 114.4(5)	O - P - C	103.4(5) - 107.9(6)
C - C - C	117.8(15) - 122.5(14)	C - N - C	111.0(11) - 112.4(10)

O - C - O 124.3(16)

## Results and Discussion

**Structure Description.** Since three water molecules coordinate to the  $\text{Cd}^{2+}$ -ions, whereas the other water molecules are only involved in H-bonds, the chemical formula is expressed as  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . The asymmetric unit of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  is shown in Figure S1 in the supporting information. It consists of one  $\text{Cd}^{2+}$ -ion on a general position (Cd1), one  $\text{Cd}^{2+}$ -ion on a special position (Cd2), one  $[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]^{3-}$  zwitterion, and 9 water molecules, of which four have an occupancy of 0.5. The coordination behavior of the organic molecule is given in Figure 1.

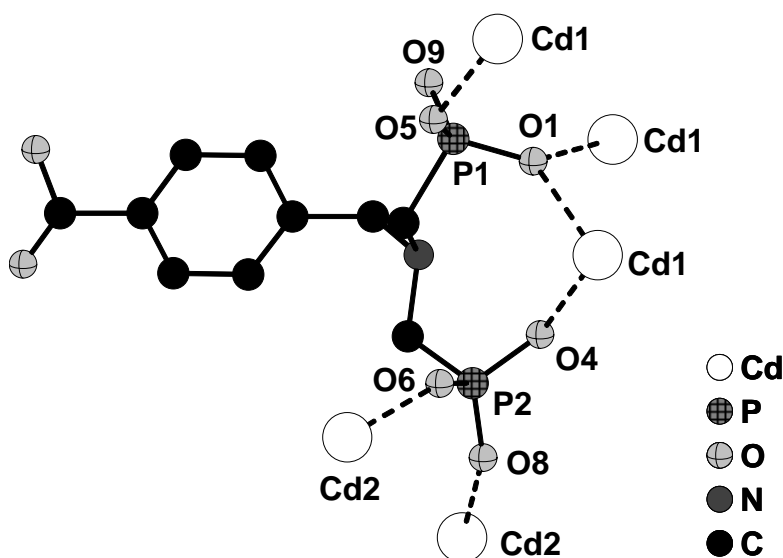


Figure 1. Coordination behavior of the organic molecule as observed in  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

All oxygen atoms of the phosphonate groups except oxygen atom O9 are involved in the coordination of the  $\text{Cd}^{2+}$  ions. An analysis of the P1-O distances and the  $\text{N}\cdots\text{O}$  interactions

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

shows that the N-atom is protonated (Figure S2). This is in agreement with other structures based on  $\text{H}_5\text{L}$ .<sup>15</sup> Whereas oxygen atoms O4, O5, O6, and O8 coordinate to only one  $\text{Cd}^{2+}$  ion, oxygen atom O2 bridges two  $\text{Cd}^{2+}$ -ions ( $\mu_2$ -oxygen). The Cd1 atoms form  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$ -dimers of edge-sharing  $\text{CdO}_6$  octahedra, and Cd2 isolated  $\text{CdO}_6$  octahedra (Figure S3). These are connected by phosphonate groups to form a Cd-phosphonate layer in the  $a,b$ -plane (Figure 2). The aryl-carboxylic acid groups are oriented in a zipper-like fashion perpendicular to these layers. Interestingly, the Cd-phosphonate layers are held together by water-mediated-hydrogen bonds between the carboxylic acid groups and water molecules coordinating to  $\text{Cd}^{2+}$  ions ( $\text{C-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O-Cd}^{2+}$ , Figure 3). Thus, channels along the  $a$ -axis are formed which contain 11 hydrogen-bonded water molecules per formula unit.

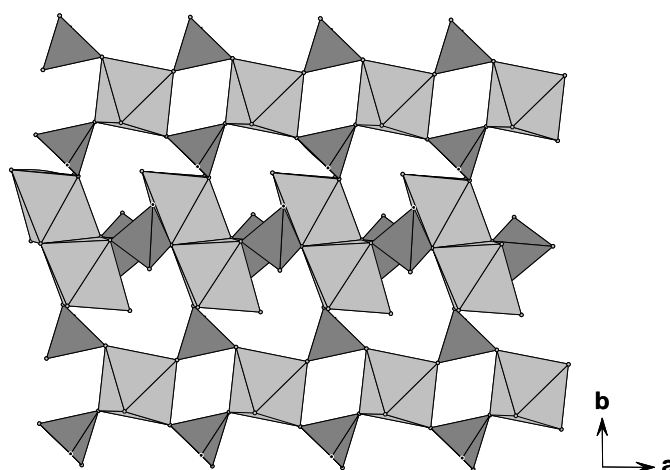


Figure 2. In  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  and isolated  $\text{CdO}_6$  polyhedra (light gray) are connected by phosphonate groups (medium gray) to form a Cd-phosphonate layer in the  $a,b$ -plane.

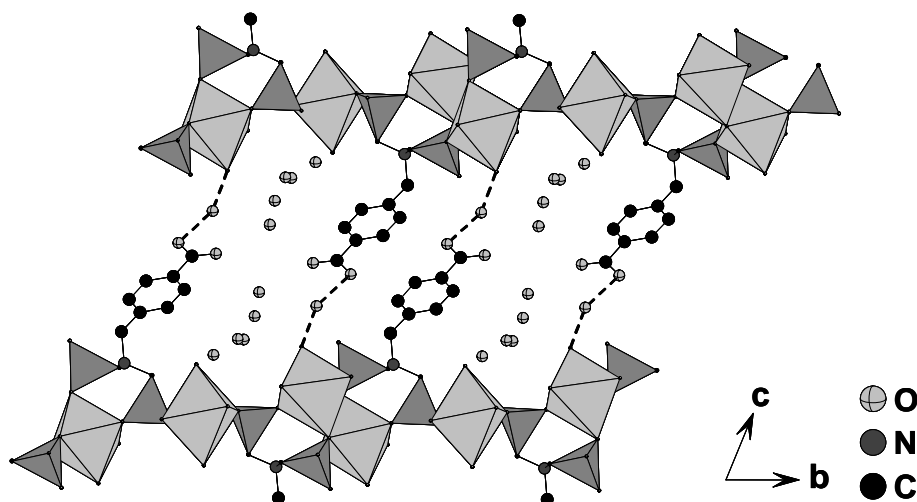


Figure 3. In  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , the Cd-phosphonate layers are held together by water-mediated hydrogen bonding between the carboxylic acid groups and water molecules coordinating to  $\text{Cd}^{2+}$  ions ( $\text{C}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{Cd}^{2+}$ ). Thus, channels containing water molecules are formed. ( $\text{CdO}_6$  octahedra are presented in light gray and  $\text{PO}_3\text{C}$  tetrahedra in medium gray).

**Thermal Study.** The thermal properties of the title compound were studied by TG measurements (Figure 4) as well as temperature dependent powder X-ray diffraction (Figure 5).

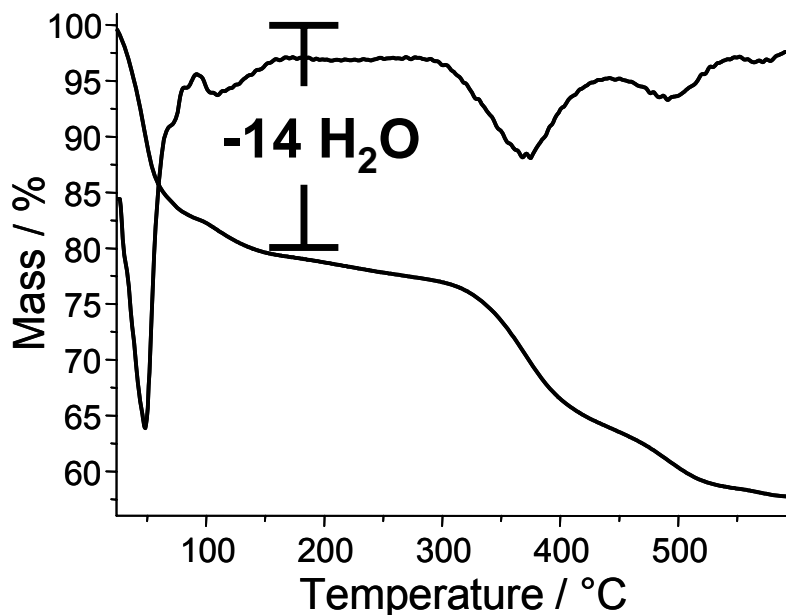


Figure 4. TG diagram with derivative of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

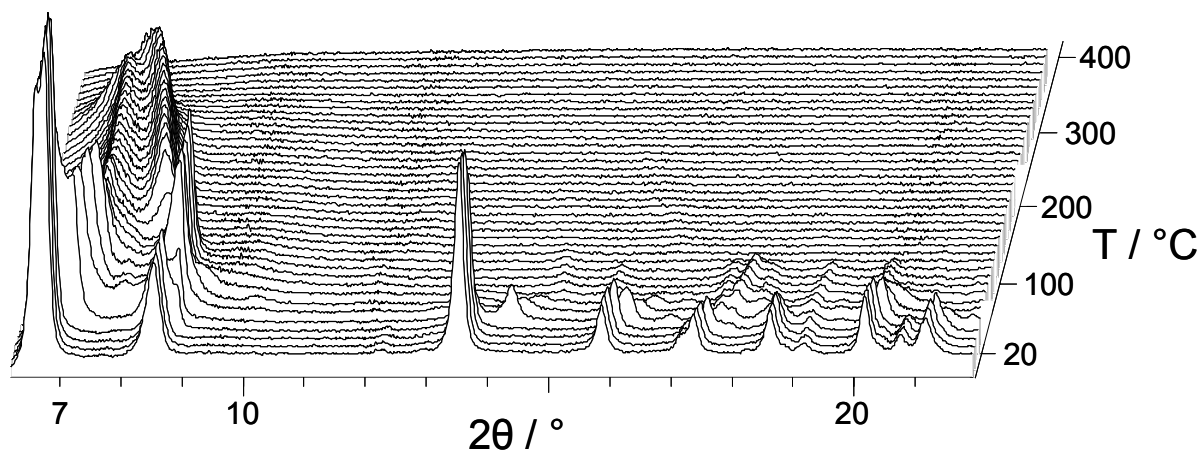


Figure 5. Results of the temperature-dependent powder XRD study of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

$[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (CoK radiation).

In the TG diagram of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  the water molecules are released in two steps. Thus, up to 90 °C a weight loss of 17.3 % is observed corresponding to the release of 12 water molecules (calc.: 17.1 %). The remaining two water molecules are released up to 140 °C (20.1 % total weight loss; calc.: 20.0 % for 14 water molecules per formula unit). Upon further heating, a continuous weight loss up to 310 °C occurs which might be due to further condensation of the Cd phosphonate layers leading to the release of water molecules. Starting from 310 °C a steep weight loss shows the collapse of the structure and the pyrolysis of the organic molecules. These findings are in good agreement with temperature dependent powder XRD measurements. Thus, three phases are observed. From room temperature to 60°C, almost no change occurs and the powder patterns are in agreement with the theoretical pattern of the title compound. At 60°C, a drastic change occurs and the first reflection (001 reflection) is moved to a higher  $2\theta$  value indicating a smaller interlayer distance. Up to 120 °C, a slight continuous shift of the first reflection to higher degree  $2\theta$  is observed. In the range from 120°C to 310°C a new continuous evolution, with the position of the first reflection almost unchanged takes place. However, the shift of the second reflection to lower degree  $2\theta$  indicates a change within the layers. The XRD patterns obtained from the in situ thermodiffraction experiment differ at higher temperatures from the patterns of the ex situ study. The difference could be due to rehydration and relaxation processes occurring while the sample is cooled down.

**IR Spectroscopic Study.** The as-synthesized title compound as well as the dehydrated samples at different temperatures (a sample was heated over night to 60, 100, 150 and 250 °C) have been studied by IR spectroscopy (Figure 6). The broad band from 3000 to 3560  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum of the as-synthesized compound clearly shows the presence of water



## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

molecules. The position and width suggests that it is loosely bonded and that interactions through hydrogen bonds are present. Additionally, a band at  $3530\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to O-H stretching vibrations of water molecules coordinated to  $\text{Cd}^{2+}$  ions. Sharp bands of low intensity at  $3039$  and  $2859\text{ cm}^{-1}$  are due to aromatic and aliphatic C-H stretching vibrations, respectively. The broad bands of low intensity in the region from  $2700$  to  $2400\text{ cm}^{-1}$  could be assigned to N-H and CO-H stretching vibrations involved in hydrogen bonds.<sup>19</sup> The C=O stretching vibration due the carboxylic acid group is located at  $1656\text{ cm}^{-1}$  which is typical for carboxylic acid groups involved in hydrogen bonds, as present in the crystal structure of the title compound. The broadness of the band is due to the interaction with water molecules in H-bonds as well as the presence of the bending vibration of the water molecules. The band at  $1450\text{ cm}^{-1}$  could be assigned to the C-C skeletal ring vibration mode. The set of bands between  $1200$  and  $970\text{ cm}^{-1}$  are due to the stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$  group.

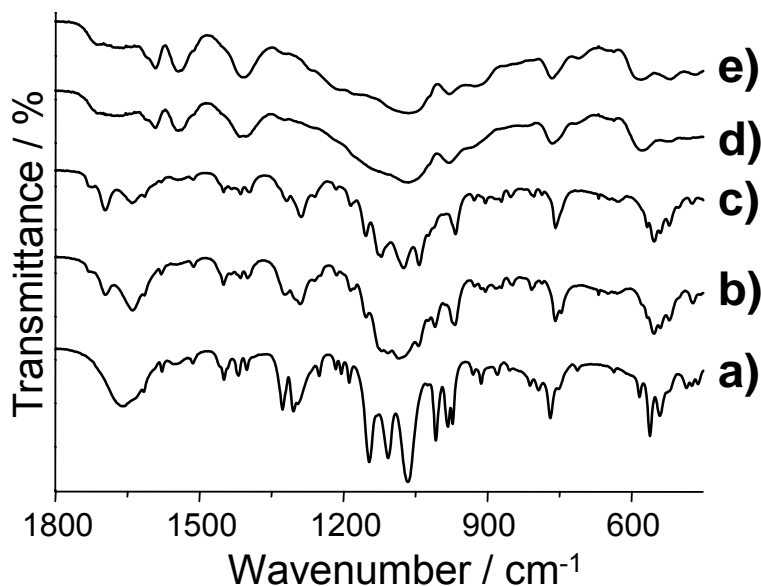


Figure 6. IR spectra of as-synthesized  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (a), heated over night to  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (c),  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (d), and  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (e). IR-spectra showing the full range are given in Figure S4 in the supporting information.

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

Upon heating a sample of  $\text{Cd}_3[(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  over night to 60 or 100 °C, the broad band at  $1656\text{ cm}^{-1}$  resolves into two sharper bands at 1695 and  $1640\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the C=O stretching and the  $\text{H}_2\text{O}$  bending vibration, respectively. Going to higher temperatures (150 and 250 °C) these bands disappear and new bands between  $1600$  and  $1400\text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of carboxylate groups coordinating to  $\text{Cd}^{2+}$  ions accompanied by a  $\text{H}^+$ -transfer.<sup>20</sup> This could be explained by a condensation reaction between the carboxylic acid groups and the Cd-phosphonate layer, accompanied by the release of coordinatively bond water molecules. This hypothesis is further supported by thermodiffraction experiments, which show that up to 310 °C a layered compound is present. Furthermore, TG analysis shows that the last two water molecules are released above 100 °C.

**Dehydration/Hydration Study.** In order to study the dehydration/hydration properties of the title compound, a sample was heated to different temperatures (60, 100, 150, 250 °C) over night and then treated with water. The following results were obtained. The dehydration steps at 60 and 100 °C lead to compounds with an interlayer distance of  $13.4\text{ \AA}$  (based on the  $2\theta$ -value of the 001 reflection). Upon stirring in water (i.e. 20 mg in 3 mL) no rehydration is observed but levigating a sample with water in a mortar leads to an uptake of water. Surprisingly, the corresponding X-ray powder pattern collected on a wet sample shows that the interlayer distance is expanded by  $2.3\text{ \AA}$  to  $d = 17.4\text{ \AA}$  in comparison to the as-synthesized material (interlayer distance  $d = 15.1\text{ \AA}$ ; Figure 7 and Figure 8). The value of  $2.3\text{ \AA}$  is in the range of an  $\text{O}\cdots\text{O}$  distance in strong hydrogen bonds and consistent with studies on soil minerals where for the intercalation of a water-monolayer in the interlayer space, an expansion of about  $2.7\text{ \AA}$  is observed.<sup>21</sup> Looking at the crystal structure of the title compound, one can imagine that an enlargement of the interlayer distance, is achieved by incorporation of another water molecule in the  $\text{C}-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}-\text{Cd}^{2+}$  hydrogen bonding scheme. Upon

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

drying at ambient conditions, the material relaxes to the as-synthesized form. This change in the interlayer distance from  $d = 13.4$ ,  $15.1$ , and  $17.4$  Å, respectively, is fully reversible. Samples heated to  $150$  °C ( $d = 13.7$  Å) and higher do not show rehydration properties. An explanation can be deduced from IR spectroscopic studies which indicate, that elevated temperatures lead to a condensation of the carboxylic acid groups with adjacent layers.

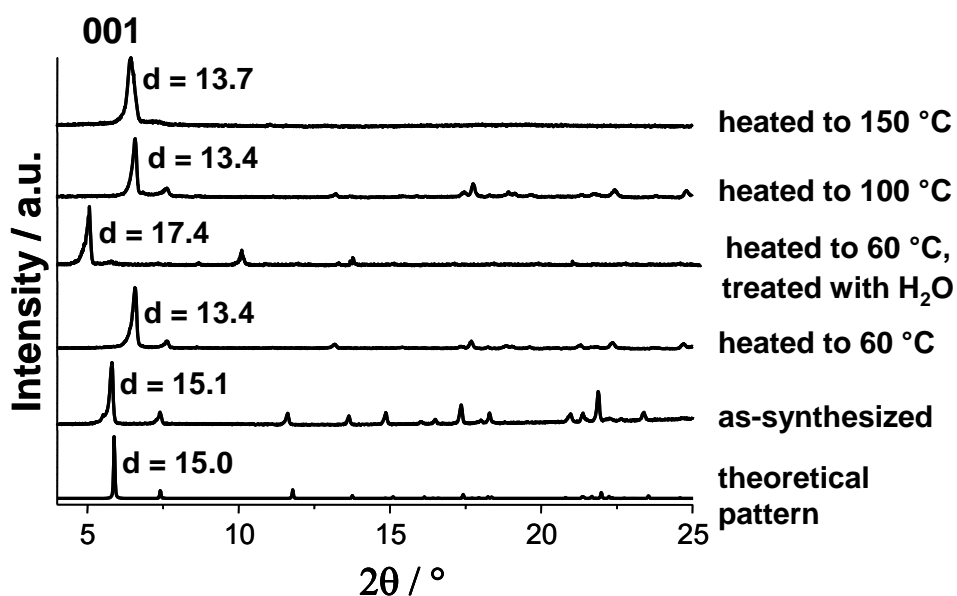


Figure 7. XRD pattern obtained in the dehydration/hydration study of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . The d-values are given in Å and correspond to the position of the 001 reflection reflecting the inter-layer distance. Furthermore, the theoretical and observed powder patterns of  $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  are given.

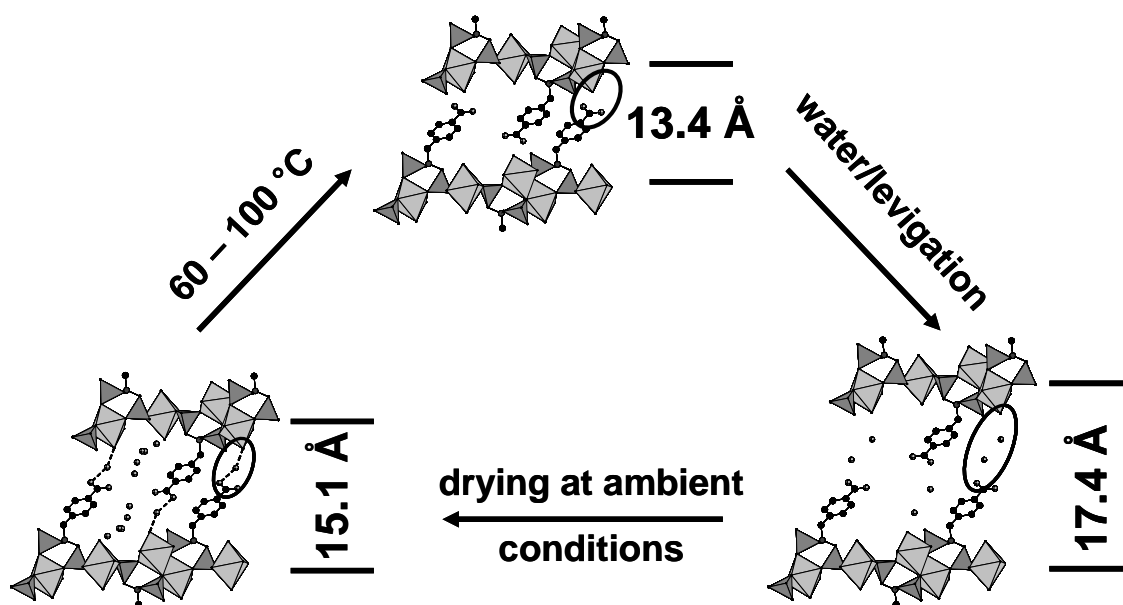


Figure 8. Schematic presentation of the results of the dehydration/hydration studies on the compound  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . The encircled areas are shown in more detail in Figure 8.

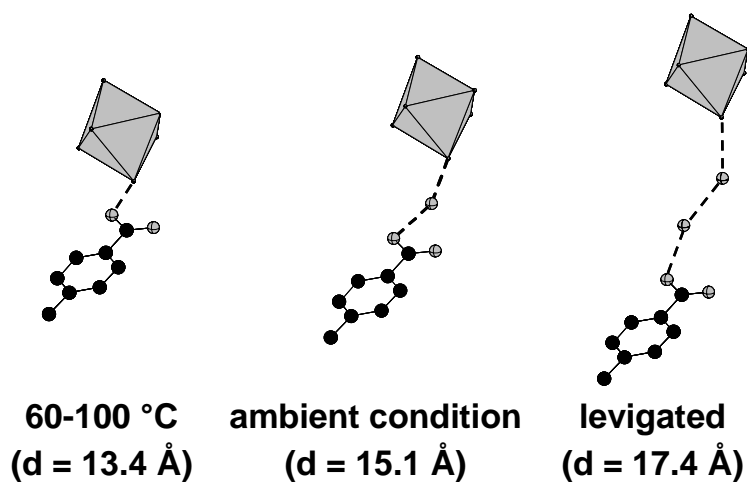


Figure 9. Proposed H-bond interaction of the carboxylic acid group in the title compound heated to 60 – 100 °C (left) and in the levigated compound (right). According to single-crystal structure analysis, in the compound dried at ambient conditions, water-mediated hydrogen bonding between the carboxylic acid groups and water molecules coordinated to  $\text{Cd}^{2+}$ -ion is

observed (centre).

### Conclusion

The reaction of the aryl-carboxy phosphonic acid,  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , with  $\text{CdCl}_2$  at room temperature results in the formation of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . In addition to the elucidation of the crystal structure, the title compound was characterized in detail and reversible dehydration/hydration properties could be demonstrated.  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  is built up from cadmium phosphonate layers which are connected by water-mediated hydrogen bonds between aryl-carboxylic acid groups and water molecules coordinating to  $\text{Cd}^{2+}$  ions of adjacent layers ( $\text{C-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O-Cd}^{2+}$ ). As observed in many other structures derived from  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , the rigid aryl-carboxylic acid groups are arranged in a zipper-like fashion.<sup>15</sup> Thus, in the case of the title compound, large amounts of water molecules are located in channels along the *a*-axis. These water molecules can be removed by heating the compound to 100 °C resulting in a layered structure with a by 1.7 Å reduced interlayer spacing. This compound can be rehydrated by levigation with water. Interestingly, the resulting X-ray powder pattern of the wet sample shows that an increase in the interlayer distance by 2.3 Å in comparison to the as-synthesized compound. This can be explained by an intercalation of an additional monolayer of water molecules into the structure as observed in soil minerals.<sup>21</sup> Upon drying at ambient conditions, the expanded structure relaxes in its as-synthesized form. Since for possible applications, the toxicity due to cadmium is an obstacle, future work will be concerned by the substitution of  $\text{Cd}^{2+}$ -ions by other divalent metal ions of similar ionic radius, such as  $\text{Ca}^{2+}$ -ions. Furthermore, we will explore the intercalation chemistry of this interesting compound.

**Supporting information available:** Additional figures from the structure description

section and IR-spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC 648976 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

### References

- (1) Cheetham, A. K.; Ferey, G.; Loiseau, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
- (2) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K., *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- (3) Maeda, K., *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 47.
- (4) Clearfield, A.; Stynes, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 117.
- (5) Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113.
- (6) Cao, G.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E., *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420.
- (7) Clearfield, A., *Metal Phosphonate Chemistry. In Progress in Inorganic Chemistry.* John Wiley: New York, USA, 1998; Vol. 47, p 371.
- (8) Bauer, S.; Mueller, H.; Bein, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9464.
- (9) Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T., *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 69, 65.
- (10) Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Ferey, G., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1451.

## 4.2 Hybridverbindungen basierend auf $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

---

- (11) Stock, N.; Bein, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- (12) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- (13) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.*, submitted.
- (14) Bauer, S.; Stock, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **submitted**.
- (15) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N., *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
- (16) Moedritzer, K.; Irani, R. R., *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.
- (17) *APEX2 version 1.0-8*, Bruker AXS: Madison, WI, USA, 2003.
- (18) *SHELXTL version 6.14*, Bruker AXS: Madison, WI, USA, 2001.
- (19) Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley: New York, 1958.
- (20) Milev, A. S.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A., *Langmuir* **2004**, *20*, 1888.
- (21) Barrer, R. M.; Jones, D. L., *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1531.

### **4.3 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf der Monophosphonodicarbonsäure $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ( $\text{H}_4\text{L}$ )**

Im Bereich der kristallinen porösen anorganisch-organischen Hybridverbindungen gehören die Metallcarboxylate zu den wichtigsten Vertretern. Dies beruht auf der Möglichkeit, mittels isoretikulärer Synthese die Porengrößen und -eigenschaften gezielt einzustellen. Als organischer Linker hat sich die Trimesinsäure ( $1,3,5\text{-}(\text{COOH})_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) als besonders erfolgreich erwiesen. Es konnten faszinierende Materialien mit dreidimensionalen Porensystemen und großen Oberflächen hergestellt werden (z.B. HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ) oder MIL-100 ( $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \sim 28$ )). Im Bereich der Metallphosphonate konnten bisher noch keine sekundären Baueinheiten zur isoretikulären Synthese von Verbindungen gefunden werden. Mit der Synthese der 5-Diethylphosphonoisophthalsäure wurde eine detaillierte Studie gestartet, in welcher der Einfluss der sukzessiven Substitution der Carbonsäuregruppen in der Trimesinsäure durch Phosphonsäuregruppen auf die Strukturchemie der entsprechenden Metallphosphonocarboxylate systematisch untersucht werden sollte.

#### **4.3.1 Synthesis and Characterization of Four New Metal 5-Phosphonoisophthalates Discovered by High-Throughput Experimentation**

Diese Veröffentlichung wurde bei der Zeitschrift „Journal of Solid State Chemistry“ zur Publikation angenommen. Zusätzliche Information befindet sich im Anhang 6 ab der Seite 275. Es wird über die Synthese eines neuen, 1,3,5-funktionalisierten Phosphonsäureesters, der 5-Diethylphosphonoisophthalsäure,  $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{Et}_2$  ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ), sowie deren Verwendung in der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen berichtet. Der Diethylester wurde dabei direkt eingesetzt, da dieser unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zur entsprechenden Säure,  $\text{H}_4\text{L}$ , hydrolysiert. Da die Chemie dieses Liganden noch völlig unbekannt war, wurden in einem Hochdurchsatz-Screening geeignete zwei- und dreiwertige Metallsalze für die hydrothermale Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  gesucht. Aus der resultierenden Entdeckungsbibliothek konnten die vier neuen Verbindungen



### 4.3 Hybridverbindungen basierend auf (HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (H<sub>4</sub>L)

---

[Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**2**), Ca<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)[H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>H]<sub>2</sub> (**3**), and Ba<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub> (**4**) in Form von Einkristallen isoliert und strukturell charakterisiert werden. Zusätzlich konnten die Verbindungen **1**, **2** und **3** ausführlich mittels IR-Spektroskopie, EDX- und Elementaranalyse sowie Thermogravimetrie charakterisiert werden.

Ein struktureller Vergleich zeigt, dass H<sub>4</sub>L sehr flexibel in seinen Koordinationseigenschaften ist. Innerhalb der anorganischen Baueinheiten der ermittelten Strukturen beobachtet man eine variierende M-O-M-Dimensionalität. So treten in der Verbindung **3** Ca<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Dimere, in Verbindung **2** Cu<sub>3</sub>O<sub>11</sub>-Trimere, in Verbindung **1** Sm-O-Sm-Ketten und schließlich in Verbindung **4** Ba-O-Ba-Schichten auf. Die höhere Dimensionalität in den anorganischen Baueinheiten kann mit der höheren bevorzugten Koordinationssphäre der Sm<sup>3+</sup>- bzw. der Ba<sup>2+</sup>-Ionen erklärt werden, die typischerweise Koordinationszahlen zwischen acht und zwölf aufweisen.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Solid State Chemistry ■ (■■■■) ■■■–■■■

 JOURNAL OF  
**SOLID STATE  
 CHEMISTRY**

www.elsevier.com/locate/jssc

# Synthesis and characterization of four new metal 5-phosphonoisophthalates discovered by high-throughput experimentation

Sebastian Bauer, Norbert Stock\*

*Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24098 Kiel, Germany*

Received 29 June 2007; received in revised form 8 August 2007; accepted 31 August 2007

## Abstract

A new ligand, 5-diethylphosphonoisophthalic acid ((HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>L), for the hydrothermal synthesis of inorganic–organic hybrid compounds was prepared and characterized by NMR-spectroscopy. Its in situ hydrolysis leads to the corresponding 5-phosphonoisophthalic acid ((HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>L). Applying high-throughput methods, different di- and trivalent metal salts for the synthesis of crystalline metal phosphonates based on H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>L have been screened. From the resulting discovery library, single-crystals of four new compounds, [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**1**), [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**2**), Ca<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)[H(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>H]<sub>2</sub> (**3**), and Ba<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub> (**4**), have been isolated. The single-crystal structure determination of the title compounds shows H<sub>4</sub>L to be a versatile ligand, exhibiting different types of coordination modes between the functional groups and the metal ions. A comparison of the structural features of the title compounds shows a varying degree of M–O–M connectivities. Thus, isolated metal–oxygen clusters (compounds **1** and **2**), infinite M–O–M chains (compound **3**), and infinite M–O–M layers (compound **4**) are observed. The title compounds **1**, **2**, and **3** were further characterized by IR-spectroscopy, TG-, EDX-, and elemental chemical analysis.

© 2007 Published by Elsevier Inc.

**Keywords:** Metal phosphonates; High-throughput methods; Combinatorial chemistry; Phosphonocarboxylic acid; Inorganic–organic hybrid compounds; Crystal structure

## 1. Introduction

Inorganic–organic hybrid materials have raised a lot of interest not only in academia but also in industry. This is due to their fascinating structural chemistry and their potential application i.e. in the fields of gas separation and storage, as well as catalysis, or sensors [1–4]. The chemistry of metal carboxylates is well developed due the existence of secondary building units which can be connected by organic linkers to form metal–organic frameworks (MOFs). This extremely successful strategy is often referred to as “reticular synthesis” [5] or scale chemistry [6]. In this aspect, the use of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(COOH)<sub>3</sub>) has been very successful, leading for

example to fascinating materials such as HKUST-1 (Cu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) [7] or MIL-100 (Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (n~28) [8]. However, in metal phosphonate chemistry, there seem to be left many unknown factors for controlling the crystal structure one being the high coordination flexibility of the phosphonate group. Nevertheless, metal phosphonates are promising candidates for the synthesis of inorganic–organic hybrid open-framework materials [4]. We are interested in the systematic investigation of polyphosphonic and phosphonocarboxylic acids as starting compounds for the synthesis of new metal phosphonates [9–12]. The goal is to establish structural and synthetic trends in these systems for a better understanding of metal phosphonate chemistry. Thus, we have established high-throughput (HT) methods in our group, which allow the systematic and rapid investigation of reactions under solvothermal conditions. [12–15] Re-

\*Corresponding author. Fax: +49 431 880 1775.

E-mail address: stock@ac.uni-kiel.de (N. Stock).

cently, we started an investigation of the successive exchange of the carboxylic acid groups by phosphonic acid groups in BTC in order to study the effect on the resulting structures. Herein, we report on the synthesis of the new ligand, 5-diethylphosphonoisophthalic acid  $((\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{Et}_2\text{L})$ . The in situ hydrolysis leads to the formation of the corresponding 5-phosphonoisophthalic acid  $((\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}_2, \text{H}_4\text{L})$  which reacts with the metal ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  to form four new metal phosphonates.

## 2. Experimental section

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, >99%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99%),  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, >98%),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, >99%),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, >99%),  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals, 99.9%),  $\text{NaOH}$  (Merck,  $\geq 99\%$ ),  $\text{KMnO}_4$  (Grüssing, 99%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ), and 1-bromo-3,5-dimethylbenzene (Alrich, 97%) have been used without further purification.

### 2.1. Synthesis of $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ )

5-Diethylphosphonoisophthalic acid  $((\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{Et}_2\text{L})$ , was synthesized in two steps (Fig. 1). 1-Diethylphosphono-3,5-dimethylbenzene (**II**) was prepared based on a procedure described in the literature [16]. To a suspension of 2.50 g (13.5 mmol) 1-bromo-3,5-dimethylbenzene (**I**) and 0.576 g (0.264 mmol) anhydrous  $\text{NiBr}_2$ , 2.92 g (17.5 mmol)  $\text{P}(\text{OEt})_3$  were carefully added dropwise within 30 min under nitrogen atmosphere at  $160^\circ\text{C}$ . The formed  $\text{Et-Br}$  was removed from the reaction vessel by applying a nitrogen flow. The resulting reaction product was dissolved in 200 ml ethylacetate, and washed with water three times. The organic phase was dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . Ethylacetate and  $\text{P}(\text{OEt})_3$  were removed in vacuo (10 mbar,  $65^\circ\text{C}$ ). The resulting crude product was purified by column chromatography (silica, ethylacetate:MeOH = 10:1). After removing the solvent, 2.13 g (8.78 mmol, 65% yield) of a yellowish viscous liquid

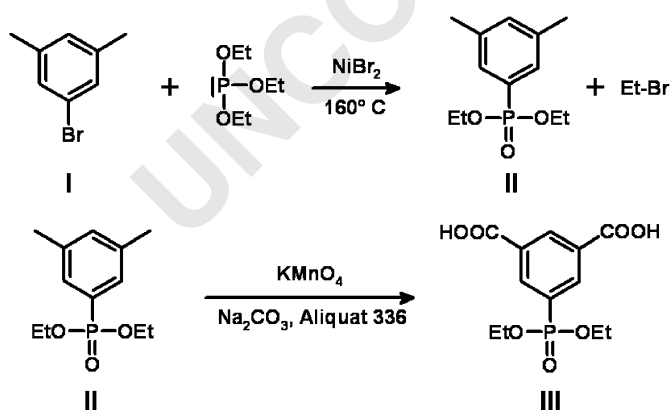


Fig. 1. Synthesis of 5-diethylphosphonoisophthalic acid,  $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ) (**III**) in two steps starting from 1-bromo-3,5-dimethylbenzene (**I**).

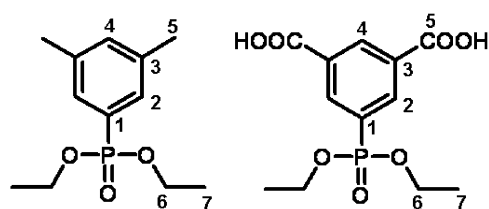


Fig. 2. Labeling scheme of the carbons as used in the NMR section.

was obtained ( $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (t, 6H;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $\text{C7H}_3$ ), 2.34 (s, 6H;  $2 \times \text{C5H}_3$ ), 4.10 (m, 4H,  $2 \times \text{C6H}_3$ ), 7.16 (s, 1H,  $\text{C4-H}$ ) ppm, 7.41 (d, 2H,  $2 \times \text{C2-H}$ ;  $^3J_{\text{H-P}} = 12.7$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.3$  (d,  $\text{C7}$ ;  $^3J_{\text{C7-P}} = 6.5$  Hz), 21.2 (d,  $\text{C5}$ ;  $^4J_{\text{C5-P}} = 1.3$  Hz), 62.0 (d,  $\text{C6}$ ,  $^2J_{\text{C6-P}} = 5.4$  Hz), 124.3 (d,  $\text{C1}$ ;  $^1J_{\text{C1-P}} = 195.4$  Hz), 129.3 (d,  $\text{C3}$ ;  $^4J_{\text{C3-P}} = 9.8$  Hz), 134.1 (d,  $\text{C4}$ ;  $^4J_{\text{C4-P}} = 3.3$  Hz) 138.1 (d,  $\text{C2}$ ;  $^2J_{\text{C2-P}} = 15.8$ ), 165.6 (d,  $\text{C5}$ ;  $^4J_{\text{C5-P}} = 2.0$  Hz) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 20.4 ppm (s)). For labeling of the carbon atoms see Fig. 2.

The oxidation of **II** was performed with  $\text{KMnO}_4$  according to Ref. [17]. Thus, 2.13 g (8.78 mmol) **II**, 2.51 g (23.7 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 9.30 g (58,826 mmol)  $\text{KMnO}_4$ , and 0.180 ml Aliquat 336 were refluxed for 45 min. The formed  $\text{MnO}_2$  was filtered off immediately and washed with hot water. The aqueous phase was cooled in an ice bath and upon acidification with 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , the product crystallizes. The colorless solid was filtered off and washed with cold water ( $^1\text{H}$  NMR (DMSO):  $\delta = 1.31$  (t, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $\text{C7H}_3$ ), 4.14 (m, 4H,  $\text{PO}(\text{C6H}_3)$ , 8.46 (m, 2H,  $\text{C2-H}$ ), 8.70 (m, 1H,  $\text{C4-H}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO):  $\delta = 16.1$  (d,  $\text{C7}$ ;  $^3J_{\text{C7-P}} = 5.9$  Hz), 62.2 (d,  $\text{C6}$ ,  $^2J_{\text{C6-P}} = 5.7$  Hz), 123.0 (d,  $\text{C1}$ ;  $^1J_{\text{C1-P}} = 188.0$  Hz), 131.9 (d,  $\text{C2}$ ;  $^2J_{\text{C2-P}} = 14.5$ ), 133.3 (d,  $\text{C4}$ ;  $^4J_{\text{C4-P}} = 2.7$  Hz), 135.5 (d,  $\text{C3}$ ;  $^4J_{\text{C3-P}} = 10.6$  Hz), 165.6 (d,  $\text{C5}$ ;  $^4J_{\text{C5-P}} = 2.0$  Hz) ppm.  $^{31}\text{P}$  NMR (DMSO): 16.4 ppm (s)). For labeling of the carbon atoms see Fig. 2.

### 2.2. High-throughput experiment, discovery library

The discovery of new compounds in unknown reaction systems is often a time consuming and tedious task. Any time a new ligand is applied in the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds the first HT experiment should be as diverse as possible in order to get an overview on the reaction system and thus, on promising candidates for the synthesis of new crystalline inorganic-organic hybrid compounds. Therefore,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  was reacted with salts of six divalent and trivalent metal cations ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) at eight molar ratios  $\text{M}^{n+}:\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}:\text{NaOH}$ . The molar ratios of the starting compounds as well as the exact amounts of dosed chemicals is given in the supporting information. The cations were selected based on their difference in ionic charge, ionic radii, and preferred coordination number. The results of the screening of metal salts are shown in Fig.

$x M^{n+} : y (HO_2C)_2-C_6H_3-PO_3Et_2 (H_2Et_2L) : z NaOH; 48 h, 160 ^\circ C$

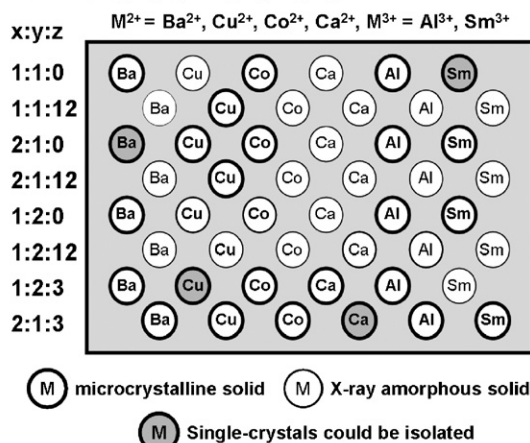


Fig. 3. High-throughput screening in the synthesis of inorganic–organic hybrid compounds: discovery library and the results of the reaction between different metal salts and 5-diethylphosphonoisophthalic acid,  $H_2Et_2L$ , at eight molar ratios  $M^{n+}:H_2Et_2L:NaOH = 1:1:0, 1:1:12, 2:1:0, 2:1:12, 1:2:0, 1:2:12, 1:2:3,$  and  $2:1:3,$  respectively. Bold letters indicate crystalline products; normal letters indicate X-ray amorphous products.

3. These results are based on HT powder XRD measurements. From one single HT experiment single-crystals of four new compounds could be isolated and structurally characterized ( $[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**),  $[Cu_3(H_2O)(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (**2**),  $Ca_2(-H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$  (**3**), and  $Ba_2(-H_2O)_3(OOC)_2C_6H_3-PO_3$  (**4**)). So far, only title compounds **1**, **2**, and **3** could be obtained pure phase. In the following, their optimized synthesis procedures are described.

### 2.3. Synthesis of $[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3-PO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**)

$[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**) was prepared by reacting 3.6 mg (12  $\mu$ mol)  $H_2Et_2L$ , 12  $\mu$ L (12  $\mu$ mol) of a 1 M aqueous solution of  $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ , 56  $\mu$ L (143  $\mu$ mol) of a 2.5 M aqueous solution of KOH, and 181  $\mu$ L deionized water in a sealed 500  $\mu$ L Teflon microreactor. The reaction was carried out at 160  $^\circ C$  for 2 days. The resulting light yellow solid was filtered off and washed with deionized water and acetone. X-ray powder diffraction (XRD) experiments confirmed the presence of only one phase,  $[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**). The corresponding theoretical and experimental powder XRD patterns are given in Fig. S1 in the supporting information. (EDX: Sm:P = 1:1; elemental analysis: found: C, 21.12; H, 2.37. calcd: C, 21.47; H, 2.03)

### 2.4. Synthesis of $[Cu_3(H_2O)(H(OOC)_2C_6H_3-PO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (**2**)

In a reaction of 12 mg (40  $\mu$ mol)  $H_2Et_2L$  with 80  $\mu$ L 0.5 M aqueous  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  solution (40  $\mu$ mol), 80  $\mu$ L

0.5 M aqueous NaOH solution (40  $\mu$ mol), and 90  $\mu$ L  $H_2O$  in a Teflon microreactor at 160  $^\circ C$  for 2 days, pure phase solid of  $[Cu_3(H_2O)(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (**2**) is obtained. This was confirmed by XRD measurements (Fig. S2). (EDX: Cu:P = 3:2; elemental analysis: found: C, 26.19; H, 1.24. calcd: C, 26.29; H, 1.10)

### 2.5. Synthesis of $Ca_2(H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$ (**3**)

The reaction of a mixture of 16.8 mg (55.6  $\mu$ mol)  $H_2Et_2L$ , 33  $\mu$ L (83.5  $\mu$ mol) 2.5 M NaOH, 37  $\mu$ L (27.6  $\mu$ mol) of a 0.75 M aqueous solution of  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , and 189  $\mu$ L  $H_2O$  at 160  $^\circ C$  for 2 days results in the formation of  $Ca_2(H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$  (**3**). Powder XRD measurements showed that the product is phase-pure  $Ca_2(-H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$  (**3**) (Fig. S3). (EDX: Ca:P = 1:1; elemental analysis: found: C, 32.15; H, 1.33. calcd: C, 32.77; H, 1.41)

### 2.6. Physical characterization

XRD patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer using monochromated  $CuK\alpha_1$  radiation. IR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range 4000–400  $cm^{-1}$  using the KBr disk method. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out under nitrogen (75  $ml\ min^{-1}$ , 8  $^\circ C\ min^{-1}$ ) on a Netzsch STA-409CD (**3**) or in air (25  $ml\ min^{-1}$ , 10  $^\circ C\ min^{-1}$ ) using a NETZSCH STA 449C Analyzer (compounds **1** and **2**). EDX analysis was performed on a Philips ESEM XL 30.

## 3. Crystallography

The single-crystal structure determination by XRD for compounds **1**, **3**, and **4** was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode ( $MoK\alpha$  radiation,  $\lambda = 71.073$  ppm). For data reduction and the absorption correction the program XRED was used [18]. For compound **2**, the data collection was performed on a STOE IPDS diffractometer equipped with a fine-focus sealed-tube X-ray source ( $MoK\alpha$  radiation,  $\lambda = 71.073$  ppm). The single-crystal structures of **1**, **2**, and **3** were solved by direct methods; the structure of **4** was solved by the Patterson method. All structures were refined using the program package SHELXTL [19]. All H-atoms bound to carbon atoms were placed onto calculated positions. These H-atoms were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.2 times the value of the atom they are bonded to. The crystal data for compounds **1**, **2**, **3** and **4** is listed in Table 1 and selected bond lengths are given in Tables 2–5.

Table 1  
Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**), and  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**)

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$I2/a$	$P2_1$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	706.51(3)	964.6(1)	897.71(2)	690.87(1)
<i>b</i> (pm)	1097.85(6)	1727.4(1)	1237.17(3)	880.18(2)
<i>c</i> (pm)	1611.71(6)	1303.4(1)	907.97(2)	1112.62(2)
$\alpha$ (°)	109.700(3)			92.031(1)
$\beta$ (°)	91.681(3)	110.81(1)	104.088(1)	102.5740(1)
$\gamma$ (°)	93.868(2)			95.074(2)
Volume ( $10^6$ pm <sup>3</sup> )	1172.45(9)	2030.2(3)	978.08(4)	656.72(2)
<i>Z</i>	2	4	2	2
Formula mass (g/mol)	894.96	730.83	586.36	570.80
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.535	2.391	1.991	2.887
<i>F</i> (000)	860	1452	596	528
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.16 × 0.05 × 0.04	0.34 × 0.15 × 0.09	0.24 × 0.15 × 0.09	0.2 × 0.15 × 0.09
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.197	3.370	0.834	6.131
Abs. correction	Numerical	Numerical	Numerical	Numerical
<i>T</i> <sub>min.</sub> / <i>T</i> <sub>max.</sub>	0.7449/0.9155	0.8578/0.9524	0.9370/0.9725	0.6467/0.4665
$\theta$ Range (°)	3.26–27.46	2.36–27.93	3.29–27.48	3.20–27.55
Range in <i>hkl</i>	$-9 \leq h \leq 9,$ $-14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 22,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 15,$ $-11 \leq l \leq 11$	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11,$ $-14 \leq l \leq 14$
Total data collect.	16010	8700	15744	9273
Unique/obs. data ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	5209/3833	2315/2039	4455/4006	2975/2757
Extinction coeff.	–	0.0023(3)	–	0.0122(8)
Flack parameter	–	–	–0.02(3)	–
<i>R</i> (int)	0.0672	0.0315	0.0392	0.0312
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0558, 0.1173	0.0258, 0.0687	0.0340, 0.0741	0.0212, 0.0618
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0881, 0.1308	0.0304, 0.0699	0.0430, 0.0788	0.0258, 0.0804
Goodness of fit	1.041	1.061	1.086	1.263
No. of variables	364	196	360	191
$\Delta e$ min/max (eÅ <sup>-3</sup> )	–2.606/2.066	–0.901/1.508	–0.428/0.350	–1.279/1.092

Table 2  
Selected bond lengths (Å) for  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

Sm–O	2.316(7)–2.632(7)	P–O	1.501(7)–1.553(7)
P–C	1.807(11), 1.803(10)	C–C <sub>phenyl</sub>	1.376(14)–1.405(14)
C–C	1.488(14)–1.506(14)	C–O	1.219(13)–1.326(12)

Table 3  
Selected bond lengths (Å) for  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

Cu–O	1.885(2)–2.156(2)	P–O	1.520(2)–1.553(2)
P1–C1	1.805(2)	C–C <sub>phenyl</sub>	1.390(3)–1.397(3)
C–C	1.492(3), 1.493(3)	C–O	1.206(3)–1.327(3)

## 4. Results and discussion

### 4.1. Crystal structures

#### 4.1.1. Crystal structure of $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The asymmetric unit of **1** consists of two Sm<sup>3+</sup> ions, two  $[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3]^{3-}$  anions, four coordinatively bonded water molecules, and two lattice water molecules (Fig. S4).

Table 4  
Selected bond lengths (Å) for  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**)

Ca–O	2.299(2)–2.631(2)	P–O	1.501(2)–1.589(2)
P–C	1.801(3), 1.806(3)	C–C <sub>phenyl</sub>	1.384(4)–1.406(4)
C–C	1.477(4)–1.510(3)	C–O	1.218(3)–1.325(3)

Table 5  
Selected bond lengths (Å) for  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**)

Ba–O	2.685(3)–3.4062(10)	P–O	1.519(3)–1.542(3)
P–C	1.811(4)	C–C <sub>phenyl</sub>	1.272(5)–1.401(5)
C–C	1.504(5), 1.505(5)	C–O	1.254(5)–1.262(5)

The protons of both carboxylic acid groups have been located unequivocally from the difference Fourier map and were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.2 times the value of the atom they are bonded to. Both Sm<sup>3+</sup> ions are coordinated by nine oxygen atoms. The coordination behavior of the organic molecules is shown in Fig. 4. In each molecule, the phosphonic acid is fully deprotonated, one carboxylic acid group, and one carboxylate group is present. The C7- and C15-carboxylic acid groups form hydrogen bonded dim-



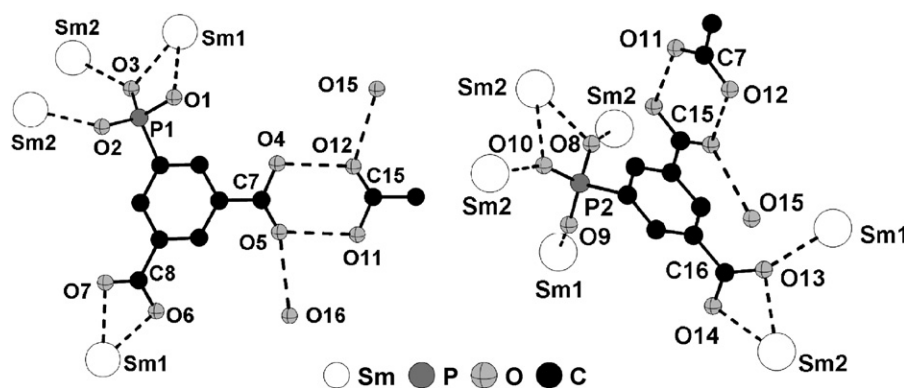


Fig. 4. Coordination behavior of the  $\text{HL}^{3-}$  ions in  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). H-atoms are omitted for clarity.

mers with oxygen atoms O4 and O11 as H-donors and oxygen atoms O5 and O12 as H-acceptors which act additionally as H-acceptors in hydrogen bonding with water molecules O15 and O16. The C8 and C16-carboxylate groups act as chelating ligands with Sm1 and Sm2, respectively. The P1- and P2-phosphonate groups coordinate to both Sm1 and Sm2. Whereas three water molecules (O15, O17, and O18) are coordinating to Sm1, Sm2 is coordinated by only one water molecule (O19) (Fig. S5). The structure of **1** can be described as follows: edge-sharing  $\text{Sm2O}_9$  polyhedra form chains along the  $a$ -axis with sidearms of edge-sharing  $\text{Sm1O}_9$  polyhedra (Fig. 5). The organic molecules are oriented perpendicular to these chains (Fig. S6). Thus, the chains are interconnected along the  $b$ -axis by phosphonate and carboxylate groups coordinating to  $\text{Sm}^{3+}$  ions. In contrast, along the  $c$ -axis these chains are interconnected by hydrogen bonding between to carboxylic acid groups. Thus, one-dimensional channels along the  $a$ -axis are formed which contain hydrogen bonded water molecules (Fig. 6).

#### 4.1.2. Crystal structure of $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

The asymmetric unit of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) is given in Fig. S7. It is comprised of one  $\text{Cu}^{2+}$  ion on a special position (Cu1) and one on a general position (Cu2), one  $[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3]^{3-}$  ion and two water molecules O7 (general position) and O8 (special position). All protons bound to oxygen atoms could be located unequivocally from the Fourier difference map and were refined freely. The phosphonic acid group is fully deprotonated and whereas oxygen atom O2 acts as  $\mu_2$ -ligand bridging the Cu1 and Cu2 ions, the oxygen atoms O1 and O3 coordinate only to one Cu2 ion each (Fig. 7). The C7-carboxylic acid group acts as a H-donor with the phosphonate oxygen atom O3 and as a H-acceptor in a hydrogen bond with the water molecule O9. The C8-carboxylate group is involved in the coordination of two different  $\text{Cu}^{2+}$  ions (Fig. 7). Cu1 is coordinated by five oxygen atoms and Cu2 by four oxygen atoms.  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  trimers are formed by one  $\text{CuO}_5$ - and two  $\text{CuO}_4$  corner-sharing polyhedra (Fig. S8), which are connected by

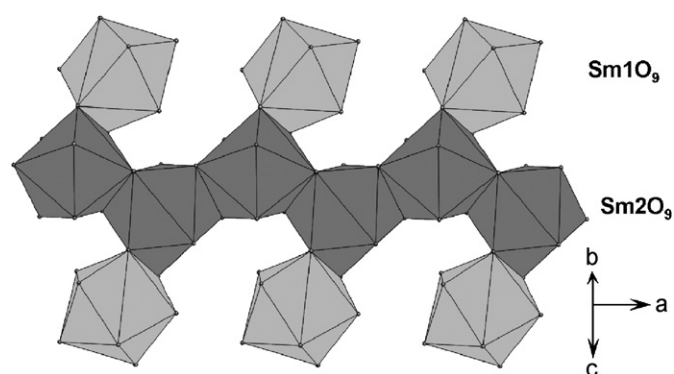


Fig. 5. Edge-sharing  $\text{Sm2O}_9$  polyhedra form chains along the  $a$ -axis with edge-sharing  $\text{Sm1O}_9$  polyhedra as sidearms as observed in  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

phosphonate groups to form chains along the  $a$ -axis (Fig. 8). Around these chains the organic molecules are arranged (Fig. S9), which further connect the chains in the  $b$ - and  $c$ -direction (Fig. 9).

#### 4.1.3. Crystal structure of $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$ (**3**)

The asymmetric unit of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**) consists of two  $\text{Ca}^{2+}$  ions, two  $[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]^{2-}$  ions and one water molecule (Fig. S10). The protons belonging to carboxylic- and hydrogenphosphonic acid groups (O4, O11, O3, and O9) could be located unambiguously from the Fourier difference map and were refined freely. The coordination behavior of the  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  ions is shown in Fig. 10. Each organic molecule is twofold deprotonated leading to the presence of one carboxylate, one carboxylic-, and one mono-hydrogenphosphonic acid group. The carboxylate groups act as chelating ligands, and at the same time one oxygen is bridging two  $\text{Ca}^{2+}$  ions ( $\mu_2$ -oxygen atoms O6 and O13). Both carboxylic acid groups are pseudo bridging. Thus, the carbonyl oxygen atom coordinate to a  $\text{Ca}^{2+}$  ions and at the same time, the OH-group acts as H-donor in a hydrogen bond with an oxygen atom coordinating to the respective  $\text{Ca}^{2+}$  ion. Whereas the P1-hydrogenphosphonic acid group is coordinating to two

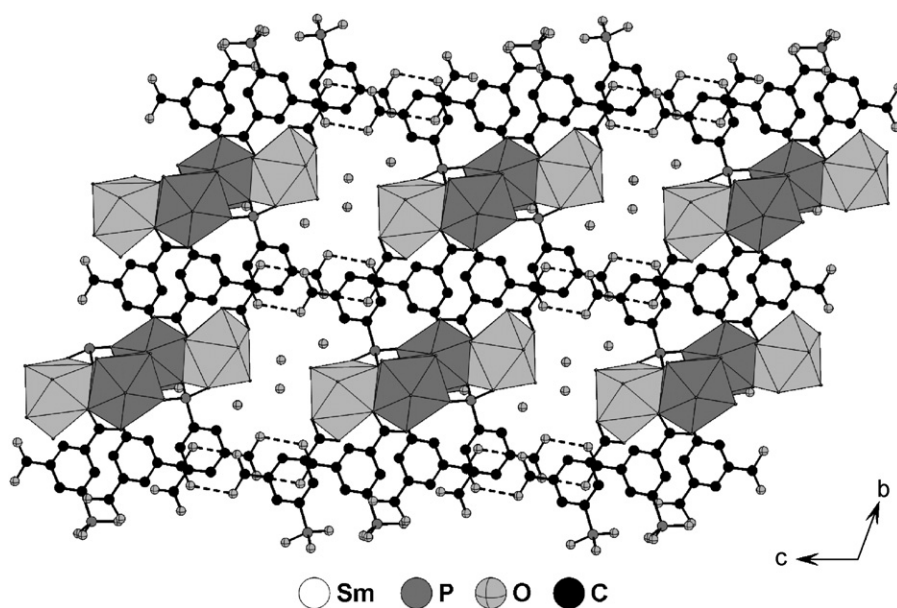


Fig. 6. In  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) chains of edge-sharing  $\text{SmO}_9$  polyhedra are connected by coordinative (along the  $b$ -axis) as well as hydrogen bonds (dashed lines, along the  $c$ -axis). Thus, one-dimensional channels along the  $a$ -axis with hydrogen bound water molecules are formed. ( $\text{SmI}\text{O}_9$  polyhedra are presented in light gray and  $\text{Sm2O}_9$  polyhedra in dark gray).

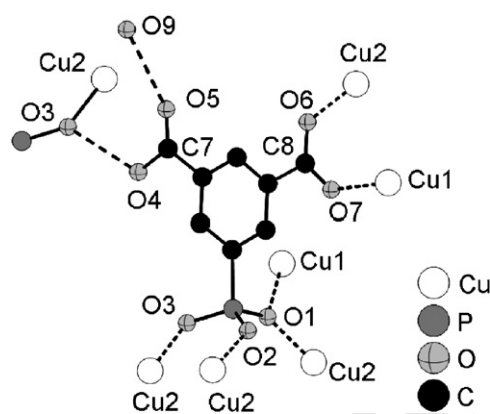


Fig. 7. Coordination behavior of the  $\text{HL}^{3-}$  ions in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2). H-atoms are omitted for clarity.

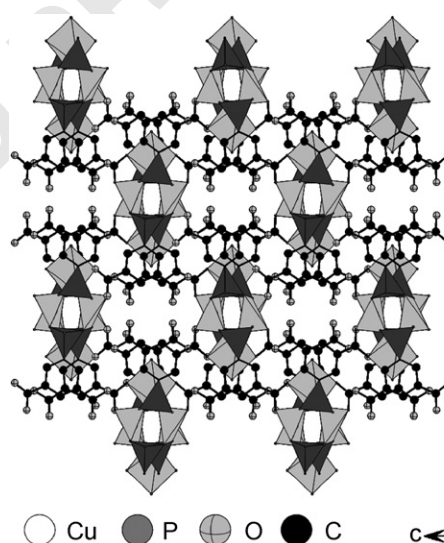


Fig. 9. In  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2), the copper phosphonate chains along the  $a$ -axis are connected by  $\text{HL}^{3-}$  ions in the  $b$ - and  $c$ -direction.

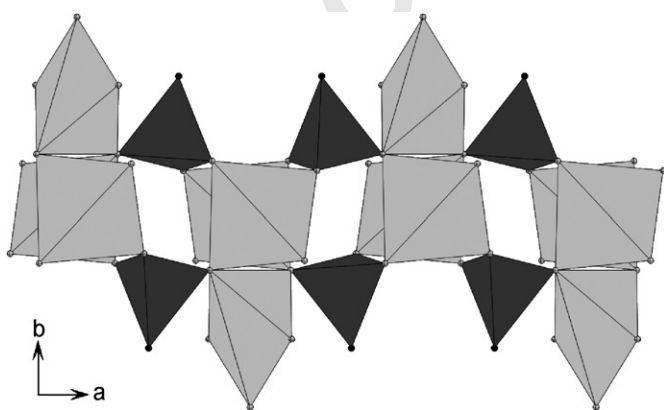


Fig. 8. In  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2), trimers of  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  (light gray polyhedra) are connected by phosphonate groups (dark gray polyhedra) to form chains along the  $a$ -axis.

$\text{Ca}^{2+}$  ions, The P2-hydrogenphosphonic acid group is coordination to three  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Both hydrogenphosphonic acid groups are involved in hydrogen bonding. Both  $\text{Ca}^{2+}$  ions are coordinated by seven oxygen atoms and form  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -dimers by sharing edges (Fig. S11). These dimers are connected by both P1- and P2-hydrogenphosphonate groups to form layers in the  $b, c$ -plane (Fig. 11) that are further connected along the  $a$ -axis by the organic units (Fig. 12).

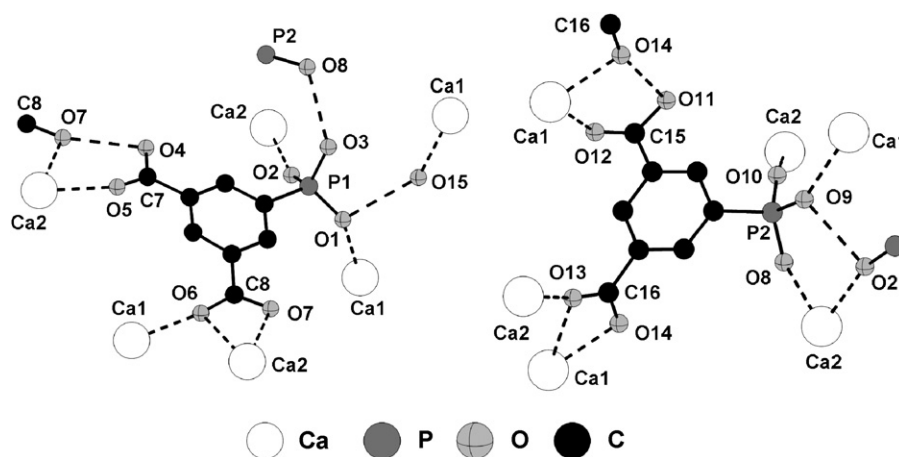


Fig. 10. Coordination behavior of the  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  ions in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**). H-atoms are omitted for clarity.

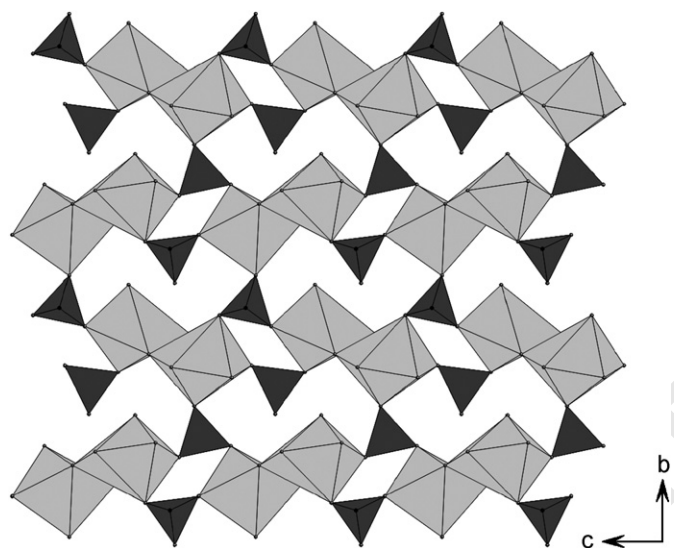


Fig. 11. In  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**),  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$  dimers (light gray) are connected by hydrogenphosphonate groups (dark gray) to form layers in the  $b$ ,  $c$ -plane.

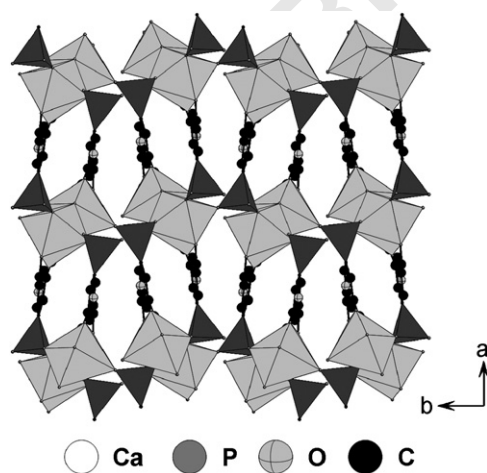


Fig. 12. Calcium-hydrogenphosphonate layers are connected by  $\text{H}_2\text{L}^{3-}$  ions along the  $a$ -axis, as observed in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**). ( $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$  dimers are presented in light gray and hydrogenphosphonate groups in dark gray).

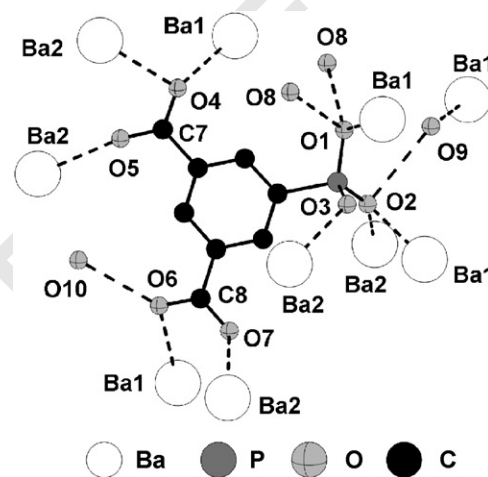


Fig. 13. Coordination behavior of the  $\text{L}^{4-}$  ions in  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**). H-atoms are omitted for clarity.

#### 4.1.4. Crystal structure of $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$ (**4**)

The asymmetric unit of  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**) is shown in Fig. S12. It consists of two  $\text{Ba}^{2+}$  ions, one  $[(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3]^{4-}$  anion and three water molecules. All oxygen atoms are involved in the coordination of the  $\text{Ba}^{2+}$  ions. The coordination behavior of the organic molecule is given in Fig. 13. The C7-carboxylate group is coordinating to three  $\text{Ba}^{2+}$  ions. Whereas oxygen atom O5 coordinates to one  $\text{Ba}^{2+}$  ion, oxygen atom O4 acts as a  $\mu_2$ -bridging ligand. The C8-carboxylate groups coordinates in a bridging mode two  $\text{Ba}^{2+}$  ions, and additionally acts as H-acceptor in a hydrogen bond with the water molecule O10. The phosphonate group is involved in the coordination of four  $\text{Ba}^{2+}$  ions and in hydrogen bonding with three water molecules.  $\text{Ba}1\text{O}_9$ - and  $\text{Ba}2\text{O}_8$  polyhedra form face-sharing  $\text{Ba}_2\text{O}_{14}$  dimers (Fig. S13) which are further connected to each other by sharing edges to form inorganic Ba-O-layers in the  $a$ ,  $c$ -plane (Fig. 14). These layers are connected along the  $b$ -axis via the organic molecules (Fig. 15).



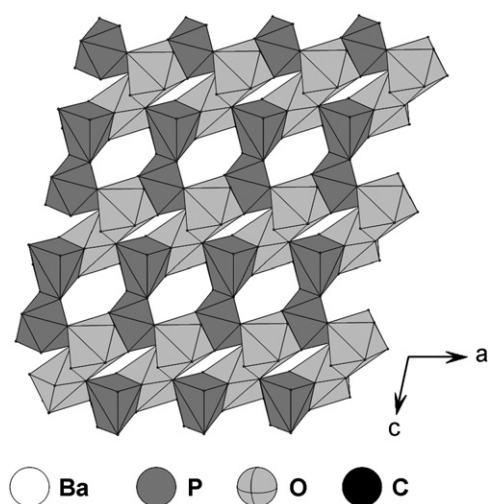


Fig. 14. In  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**), face-sharing  $\text{Ba}_2\text{O}_{14}$  dimers are connected by sharing edges. Thus, inorganic Ba–O-layers in the *a*, *c*-plane are formed. ( $\text{Ba}_1\text{O}_9$  polyhedra are presented in light gray and  $\text{Ba}_2\text{O}_8$  polyhedra are presented in dark gray).

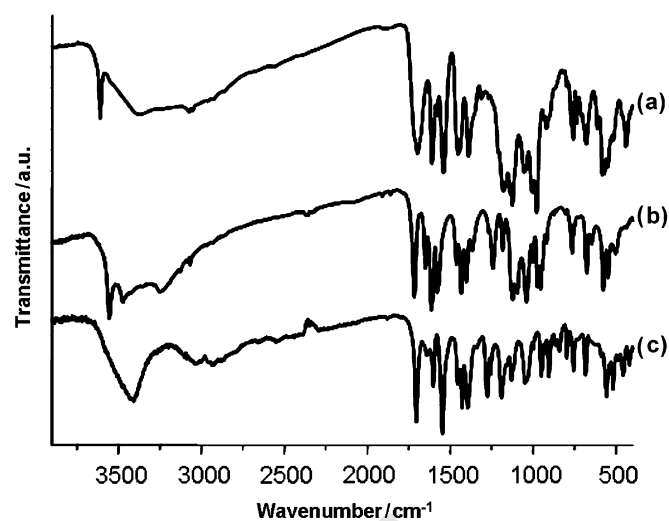


Fig. 16. IR-spectra for (a)  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**), (b)  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**), and (c)  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**).

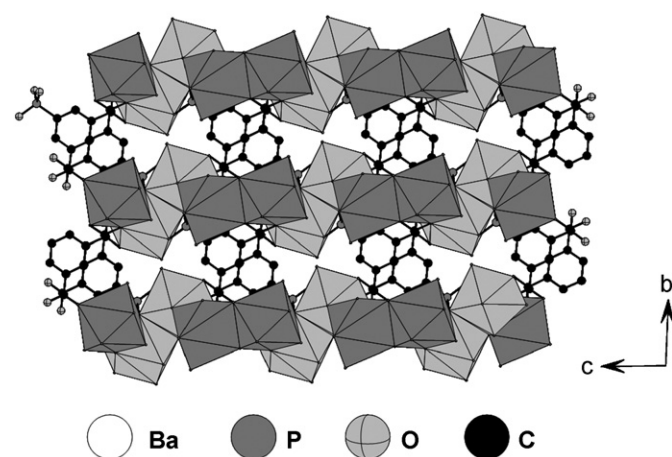


Fig. 15. The Ba–O-layers are connected along the *b*-axis via  $\text{L}^{4-}$  ions, as observed in  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**). ( $\text{Ba}_1\text{O}_9$  polyhedra are presented in light gray and  $\text{Ba}_2\text{O}_8$  polyhedra are presented in dark gray).

#### 4.2. IR spectroscopy

The title compounds **1**, **2** and **3** were characterized using IR-spectroscopy (Fig. 16). They all exhibit very similar vibration bands, which are hard to assign in detail. Nevertheless, important information can be deduced. Thus, in the following, only bands related to the presence of water molecules, and carboxylic acid or carboxylate groups are discussed in detail. The IR-spectra of all compounds exhibit typical bands in the region between  $1250$  and  $980\text{ cm}^{-1}$  that are due to the P–C and P–O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{CPO}_3$ -group. The symmetric and antisymmetric C–H stretching vibrations of the aromatic ring result in two bands of low intensity in the region between  $3100$  and  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Schemes of typical coordination modes observed for carboxylic acids are given in Fig. 17.

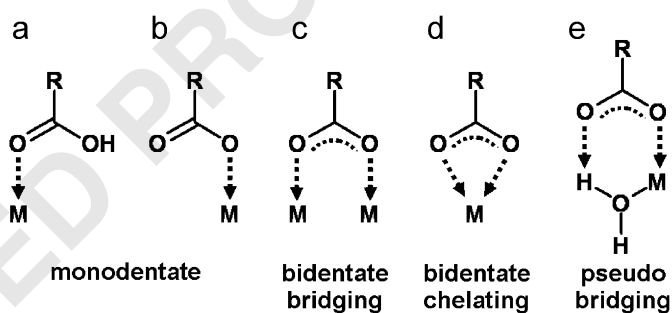


Fig. 17. Typical coordination modes of carboxylic acids [20,21].

Bands above  $3100\text{ cm}^{-1}$  in the IR-spectrum of  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) show the presence of water molecules in the structure. Whereas the broad band with a maximum  $3370\text{ cm}^{-1}$  is due the O–H stretching vibration of water molecules involved in H–bonds, the sharp band at  $3610\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the O–H stretching vibration of water molecules coordinated to  $\text{Sm}^{3+}$  ions. A broad band at  $1697\text{ cm}^{-1}$  is due to the overlap the C=O stretching vibrations of the two crystallographically independent carboxylic acid groups. The two different coordination modes of the carboxylate groups result in two additional sets of bands at  $1609/1452\text{ cm}^{-1}$  and  $1539/1389\text{ cm}^{-1}$ . They are due to a bidentate bridging (Fig. 17c) and a bidentate chelating (Fig. 17d) interaction between the carboxylate groups and the  $\text{Sm}^{3+}$  ions [20,21].

According to crystallographic results, several bands above  $3100\text{ cm}^{-1}$  due O–H stretching vibrations in the IR-spectrum of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) show the presence of water molecules coordinated to  $\text{Cu}^{2+}$  ions (a sharp band at  $3556\text{ cm}^{-1}$ ) as well as hydrogen bonded water molecules. The C=O stretching vibration of

the carboxylic acid group results in a band at  $1715\text{ cm}^{-1}$ . The bands due the bidentate bridging interaction (Fig. 17c) of the carboxylate group with the  $\text{Cu}^{2+}$  ions can be assigned to the bands located at  $1578$  and  $1402\text{ cm}^{-1}$  [20,21].

A broad band due to the O–H stretching vibration in the IR-spectrum of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (3) indicates the presence of water molecules in the structure. The C=O stretching vibration of the carboxylic acid group results in a sharp band of high intensity at  $1704\text{ cm}^{-1}$ . Bands at  $1557$  and  $1394$  might be due to the bidentate bridging interaction (Fig. 17c) of the carboxylate groups with the  $\text{Ca}^{2+}$  ions [20,21].

### 4.3. Thermal properties

The thermal properties of the title compounds 1, 2 and 3 were studied using TG analysis (see supporting information).

According to TG measurements, the water molecules in  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) are released in two steps (Fig. S14). Thus, up to  $180^\circ\text{C}$  a weight loss of 8.0% is observed which corresponds to the release of four water molecules per formula unit (calcd. 8.1%). In a second step, up to  $370^\circ\text{C}$  a total weight loss of 13.5% occurs. The calculated value for the release of all six water molecules per formula unit is only 12.1%. The higher weight loss can be explained by a starting condensation of the carboxylic acid groups accompanied by the release of additional water molecules. A steep weight loss starting from  $430^\circ\text{C}$  indicates the collapse of the structure.

In the TG diagram of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) up to  $240^\circ\text{C}$  no weight loss is observed (Fig. S15). The three water molecules per formula unit are released in a single step from  $240$  to  $320^\circ\text{C}$  (weight loss of 7.7%; calcd.: 7.3%). A steep weight loss starting from

$350^\circ\text{C}$  indicates the collapse of the structure. Upon further heating several steps of weight loss occur due to the degradation of the compound.

The TG diagram of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (3) shows in the first step a weight loss starting from  $230$  to  $430^\circ\text{C}$  (Fig. S16). The value of 6.1% (calcd. 6.1%) corresponds to the departure of two water molecules per formula unit. Thus, not only the lattice water molecules are released but also water from the condensation of hydrogenphosphonate and carboxylic acid groups. Upon further heating above  $430^\circ\text{C}$ , a continuous weight loss with two steps due to further condensation and pyrolysis of the organic part is observed.

### 5. Conclusion

We have described synthesized a new ligand, 5-diethylphosphonoisophthalic acid ( $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ) and used in the synthesis of new metal phosphonates. Using HT methods, we have successfully screened several metal salts for the synthesis of new crystalline metal phosphonates. Thus, from a discovery library single crystals of four new compounds,  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (3), and  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (4), could be isolated and their crystal structures have been elucidated. The new ligand containing two carboxylic acid groups and one phosphonate group, has shown to be very versatile in its coordination behavior (Fig. 18). In the title compounds carboxylic acid-, carboxylate-, hydrogenphosphonate-, as well as phosphonate groups with different types of interaction with metal ions are observed (bidentate bridging, bidentate chelating,  $\mu_2$ -oxygen bridging, as well as monodentate-coordinating). Looking at the structures of the title compounds, one finds different M–O–M

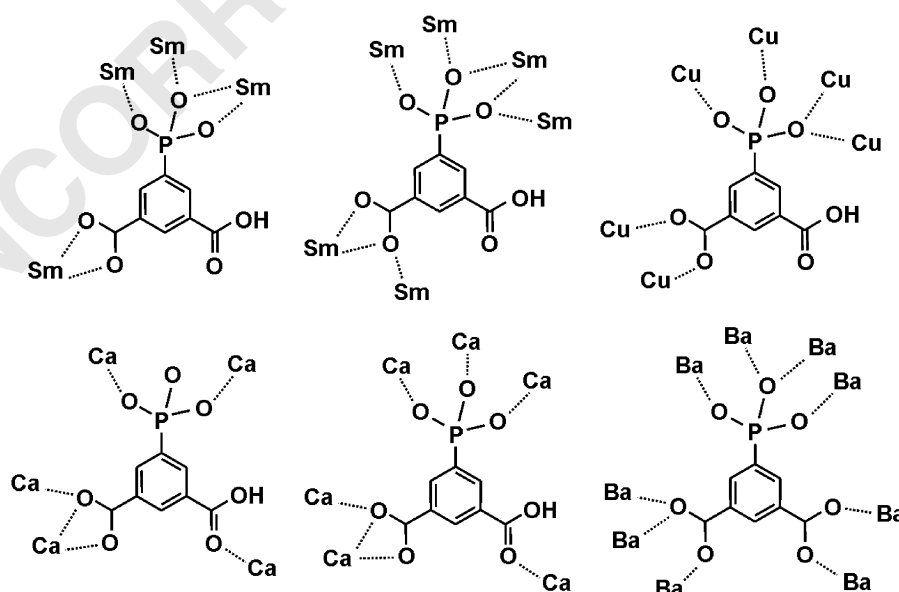


Fig. 18. Schematic presentation of the coordination modes of the organic molecules as observed in the title compounds.

connectivities. Thus, in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (3),  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -dimers are present which are connected by hydrogenphosphonate groups to form layers. In  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  trimers are observed which are further connected into chains by phosphonate groups. In  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), infinite Sm–O–Sm chains are connected by the linker molecules. Thus, one-dimensional channels are formed which are occupied by water molecules. Finally, in  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (4) infinite Ba–O–Ba-layers are observed. Thus, the last two structures belong to the family of hybrid metal oxides with infinite metal–oxygen–metal (M–O–M) arrays, while the first two compounds can be assigned to the family of coordination polymers according to the nomenclature proposed by Cheetham et al. [2]. The ability to form such extended solids in combination with  $\text{H}_4\text{L}$  is probably due to the higher preferred coordination number of the  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions. Furthermore, the high coordination flexibility of the phosphonic acid group might prevent the formation of secondary building units as observed in carboxylate chemistry that could lead to tailored synthesis of phosphonate based metal-organic framework structures. Future work will address the systematic investigation of the individual systems  $\text{M}^{n+}/\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}/\text{Base}$  in order to extract reaction as well as structural trends.

### Supplementary material

Molar ratios and dispensed amounts for the HT metal screening, additional figures for the structure description, as well as experimental and theoretical XRD patterns for the title compounds 1, 2, and 3. Crystallographic data for the structures (CCDC 649041 (1), CCDC 649042 (2), CCDC 649043 (3), and CCDC 649044 (4)) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code\_(1223)336-033; e-mail for inquiry: [fileserv@ccdc.cam.ac.uk](mailto:fileserv@ccdc.cam.ac.uk)).

### Acknowledgments

The authors thank Dr. P. Mayer, University of Munich, for the acquisition of the single-crystal data. Financial

support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Project STO 643/2 is gratefully acknowledged.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jssc.2007.08.026](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.026).

### References

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2338.
- [2] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chem. Commun.* (2006) 4780.
- [3] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626.
- [4] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater* 73 (2004) 47.
- [5] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319.
- [6] G. Férey, *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 37.
- [7] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* (Washington, DC) 283 (1999) 1148.
- [8] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6296.
- [9] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1384.
- [10] N. Stock, N. Guillou, T. Bein, G. Férey, *Solid State Sci.* 5 (2003) 629.
- [11] N. Stock, M. Rauscher, T. Bein, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 642.
- [12] S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted for publication.
- [13] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, submitted.
- [14] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5882.
- [15] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 749.
- [16] P. Travs, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2428.
- [17] H.G. Becker, W. Berger, G. Domaschke, *Organikum*, 20 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 1999.
- [18] XRED, Data Reduction and Absorption Correction Program Version 1.09 for Windows, Stoe and Cie GmbH, Darmstadt, 1997.
- [19] G.M. Sheldrick, in *SHELXTI-PLUS Crystallographic System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- [20] L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958.
- [21] A.S. Milev, G.S.K. Kannangara, M.A. Wilson, *Langmuir* 20 (2004) 1888.

#### 4.3.2 Synthesis and Characterization of Three Zinc Phosphonates Based on 5-Phosphonoisophthalic Acid, $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$

Die Publikation mit obigem Titel wurde zur Veröffentlichung bei dem Journal „Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie“ angenommen. Die Zusatzinformation zu diesem Artikel befindet sich im Anhang 7 ab der Seite 286. Durch die hydrothermale Umsetzung von 5-Phosphonoisophthalsäurediethylester,  $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ , mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{KOH}$  konnten drei neue Zinkphosphonate,  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**) und  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**), in Form von Einkristallen hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Interessanterweise handelt es sich bei den Verbindungen **1** und **2** um Polymorphe. Während in Verbindung **1** isolierte  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder auftreten, liegen in der Verbindung **2** unendliche Doppelketten aus eckenverknüpften  $\text{ZnO}_6$ -Polyedern vor. Bei der Verbindung **3** wird neben dem Einbau von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen auch der Einbau von  $\text{K}^+$ -Ionen in die Struktur beobachtet. Es handelt sich somit um ein Beispiel für eine bimetallische anorganisch-organische Hybridverbindung, jedoch tritt keine Diskriminierung der funktionellen Gruppe bezüglich der Metallionen auf. Die hohe Flexibilität der Phosphonsäuregruppe in Bezug auf ihre Koordinationseigenschaften spiegelt sich auch in den Strukturen der drei Titelverbindungen wider.

**Synthesis and Characterization of Three Zinc Phosphonates  
Based on 5-Phosphonoisophthalic Acid,  $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$**

Sebastian Bauer and Norbert Stock\*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D  
24098 Kiel, Germany,

**Received**

Prof. Dr. Norbert Stock,

Institute of Inorganic Chemistry

Christian-Albrechts-University

Otto-Hahn-Platz 6-7

D-24098 Kiel, Germany

Tel.: +49-431-880-1675

Fax.: +49-431-880-1775

E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

**Abstract**

Three new Zn-phosphonates based on 5-phosphonoisophthalic acid, (HO<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>POH<sub>2</sub> (H<sub>4</sub>L), [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**1**), Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (**2**), and KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**) have been hydrothermally synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction (**1**: triclinic, *P*-1, *a* = 742.49(3) pm, *b* = 846.37(4) pm, *c* = 992.84(4) pm,  $\alpha$  = 80.936(2) $^\circ$ ,  $\beta$  = 81.574(2) $^\circ$ ,  $\gamma$  = 73.139(3) $^\circ$ , *V* = 586.28(4)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *R*1 = 0.0583, *wR*2 = 0.1347 (for *I* > 2 $\sigma$ (*I*)); **2**: monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*m*, *a* = 464.78(9) pm, *b* = 1329.2(3) pm, *c* = 974.5(3) pm,  $\beta$  = 95.80(3) $^\circ$ , *V* = 599.0(2)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *R*1 = 0.0395, *wR*2 = 0.1086 (for *I* > 2 $\sigma$ (*I*)); **3**: monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 501.9(1) pm, *b* = 2489.9(5) pm, *c* = 946.2(5) pm,  $\beta$  = 105.38(3) $^\circ$ , *V* = 1140.0(7)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *R*1 = 0.0365, *wR*2 = 0.0848 (for *I* > 2 $\sigma$ (*I*))). The title compounds **1** and **2** have the same chemical composition but exhibit different structures and are therefore polymorphs. Thus, in compound **1**, isolated ZnO<sub>4</sub>-tetrahedra, and in **2**, infinite double-chains of corner-sharing ZnO<sub>6</sub> polyhedra are observed. In, KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**) K<sup>+</sup>-ions have been incorporated into the structure leading to the formation of a bimetallic inorganic-organic hybrid compound.

**Keywords** Hydrothermal synthesis; Metal phosphonates; Inorganic-organic hybrid compounds; Zinc; Crystal structure

#### Introduction

Inorganic-organic hybrid materials exhibit a fascinating structural diversity [1]. Due to their potential applications in fields such as gas separation and storage, catalysis, or as sensor material, they are of great academic as well as industrial interest [2-4]. The chemistry of metal carboxylates is the most developed in the family of porous crystalline inorganic-organic hybrid compounds [1]. This is due to the existence of secondary building units, that can be connected by stiff organic linkers to form metal-organic frameworks (MOFs). This extremely successful strategy is often referred to as “reticular synthesis” [5] or scale chemistry [6]. Among the polycarboxylic acid molecules employed as organic linkers, the use 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ) has been applied very successful, leading to fascinating materials such as HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ) [7] or MIL-100 ( $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \sim 28$ ) [8]. In contrast, in metal phosphonate chemistry, no generally applicable strategy for the tailored synthesis of microporous materials is known so far [3]. One possible explanation is the high coordination flexibility of the phosphonate group. Nevertheless, phosphonic acids are promising candidates for the synthesis of inorganic-organic hybrid open-framework materials [9-12]. Recently, we have started an investigation on the successive exchange of the carboxylic acid groups by phosphonic acid groups in 1,3,5-benzenetricarboxylic acid in order to study the effect on the resulting structures [13]. Herein, we report on the synthesis and characterization of three Zn-phosphonates based on 5-phosphonoisophthalic acid ( $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{POH}_2$ ,  $\text{H}_4\text{L}$ )).

#### Experimental Section

##### Materials and Methods

The title compounds were synthesized in sealed 500  $\mu\text{L}$  Teflon micro-reactors [14] under autogenous pressure starting from 5-diethylphosphonoisophthalic acid,  $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ) [13],  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%), and NaOH (Merck,  $\geq 99\%$ ) or KOH (Merck,  $\geq 99\%$ ). IR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  using the KBr disk method. Carbon and hydrogen contents were determined by elemental chemical analysis on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. EDX analysis was performed on a Philips ESEM XL 30. X-ray powder diffraction patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer using monochromated  $\text{Cu-K}\alpha_1$  radiation.

#### Synthesis

[Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**1**) was obtained by reacting 8.0 mg (0.026 mmol) H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>L, 42 μL (0.042 mmol) 1 M NaOH, 153 μL H<sub>2</sub>O, and 56 μL (0.028 mmol) 0.5 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O for two days at 160°C. The reaction product contained single-crystals among microcrystalline powder. Powder XRD measurements confirmed that compound **1** was obtained as a pure phase (Fig. S1 in the supporting information). (EDX: Zn:P = 2:1; elemental analysis: found: C, 23.22; H, 1.81. calcd: C, 23.50; H, 1.73)

Single-crystals of Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (**2**) among microcrystalline powder were obtained by reacting 8.3 mg (0.027 mmol) H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>L, 86 μL H<sub>2</sub>O, and 164 μL (0.082 mmol) 0.5 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O for two days at 160°C. Powder XRD measurements showed that the reaction product was a mixture of several phases. Up to now, compound **2** could not be obtained as a pure phase (Fig. S2). (EDX analysis performed on single-crystals: Zn:P = 2:1)

KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**) is obtained by reacting 13.0 mg (0.043 mmol) H<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>L, 56 μL (0.084 mmol) 1.5 M KOH, 119 μL H<sub>2</sub>O, and 56 μL (0.028 mmol) 0.5 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O for two days at 160°C. The reaction product was a pure phase and contained single-crystals and microcrystalline powder. This was confirmed by powder XRD measurements (Fig. S3). (EDX: Zn:K:P = 1:1:1; elemental analysis: found: C, 27.32; H, 1.12. calcd: C, 27.65; H, 1.16)

#### Crystallography

The single-crystal structure determination by X-ray diffraction for compounds **1**, and **3** was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode (Mo-Kα radiation, λ = 71.073 pm). For data reduction and the absorption correction the program Xred was used [15]. For compound **2**, the data collection was performed on a STOE IPDS diffractometer (IPDS-1), equipped with a fine-focus sealed-tube X-ray source (Mo-Kα radiation, λ = 71.073 pm). The single-crystal structures of **1**, **2**, and **3** were solved by direct methods. All structures were refined using the program package SHELXTL [16]. All H-atoms connected to carbon atoms were placed onto calculated positions. These H-atoms were refined using a riding model and fixing the temperature factor to be 1.2 times the value of the atom they are bonded to. The crystal data for compounds **1**, **2**, and **3** are listed in Table 1, atomic coordinates, isotropic and anisotropic displacement parameters, selected bond distance, and H-bonds are given in the supporting information.



### 4.3 Hybridverbindungen basierend auf (HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (H<sub>4</sub>L)

Table 1. Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**1**), Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (**2**) and KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**).

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / pm	742.49(3)	464.78(9)	501.9(1)
<i>b</i> / pm	846.37(4)	1329.2(3)	2489.9(5)
<i>c</i> / pm	992.84(4)	974.5(3)	946.2(5)
$\alpha$ / °	80.936(2)		
$\beta$ / °	81.574(2)	95.80(3)	105.38(3)
$\gamma$ / °	73.139(3)		
Volume / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	586.28(4)	599.0(2)	1140.0(7)
<i>Z</i>	2	2	4
Formula mass / g·mol <sup>-1</sup>	408.85	408.85	347.55
$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.316	2.267	2.025
<i>F</i> (000)	404	404	688
Crystal size /mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.04 x 0.03	0.250 x 0.140 x 0.060	0.18 x 0.06 x 0.03
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.271	4.180	2.681
Abs. correction	numerical	numerical	numerical
<i>T</i> <sub>min.</sub> / <i>T</i> <sub>max.</sub>	0.7523 / 0.8793	0.5057 / 0.5693	0.8346 / 0.9574
$\theta$ Range / °	3.134 - 27.485	2.60 - 28.06	3.134 - 27.485
Range in <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Total data collect.	8704	5855	12896
Unique / obs. data ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	2629 / 1628	1510 / 1313	2546 / 2106
Extinction coeff.	none	0.038(4)	none
<i>R</i> (int)	0.0856	0.0362	0.0567
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0583, 0.1347	0.0395, 0.1086	0.0365, 0.0848
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.1145, 0.1586	0.0452, 0.1138	0.0492, 0.0908
Goodness of fit	1.047	1.088	1.078
No. of variables	176	108	176
$\Delta e$ min / max / eÅ <sup>-3</sup>	-1.079 / 1.433	-0.851 / 0.725	-0.793 / 0.485

## Results and Discussion

**Crystal structure of [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (1).** Fig. 1 shows the asymmetric unit of [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (1). It consists of two Zn<sup>2+</sup> ions, one [(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> ion, and two water molecules. The coordination behavior of the organic molecule is shown in Fig. 2. The C7-carboxylate group bridges two Zn2 atoms and the C8-carboxylate group bridges two Zn1 atoms. Therefore, they act as bidentate bridging ligands. The oxygen atoms of the phosphonate group coordinate only to one Zn atom each. Additionally, the oxygen atom O2 acts as H-acceptor in an H-bond with the O8-water molecule, which coordinates to Zn2 atoms. Further hydrogen bonding is observed between O8- and O9-water molecules (Fig. 3). Both Zn<sup>2+</sup>-ions are coordinated by four oxygen atoms (Fig. 4). These ZnO<sub>4</sub>-tetrahedra are connected by carboxylate and phosphonate groups to form a Zn-carboxylate-phosphonate-layer in the *a,c*-plane (Fig. 5). These layers are further connected by the 5-phosphonoisophthalate molecules to form a 3D-connected structure with hydrogen bonded water molecules in small channels along the *a*-axis (Fig. 6).

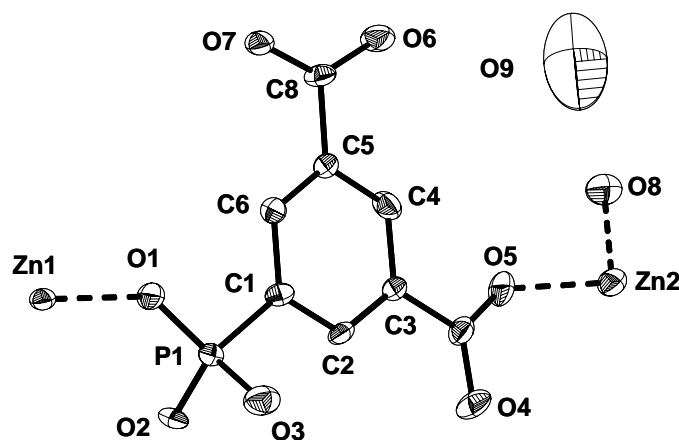


Fig. 1. Asymmetric unit of [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (1). Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level.

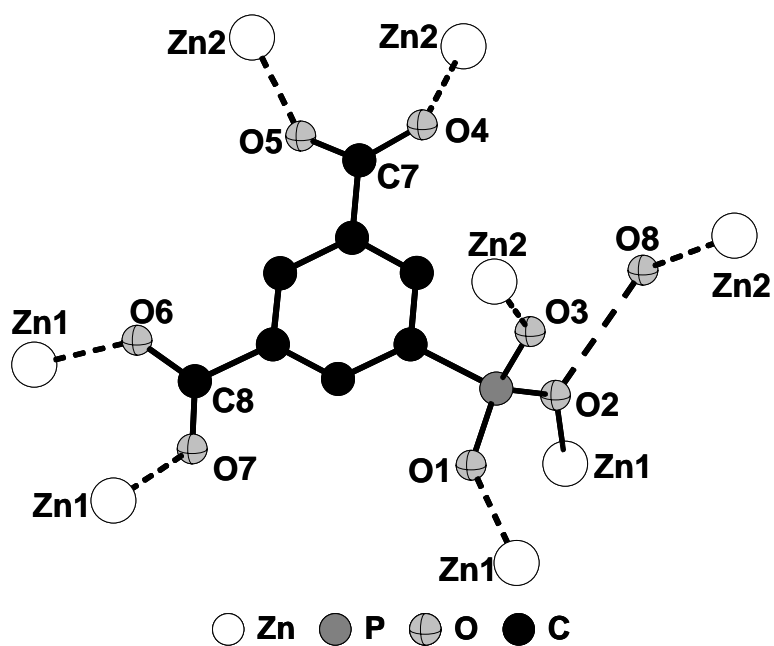


Fig. 2. Coordination behavior of the organic molecule in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

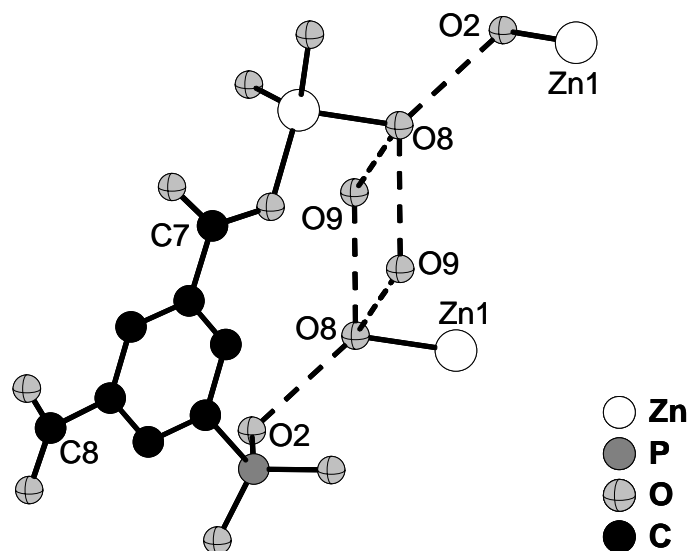


Fig. 3. Hydrogen bonding between water molecule O8 and O9 in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

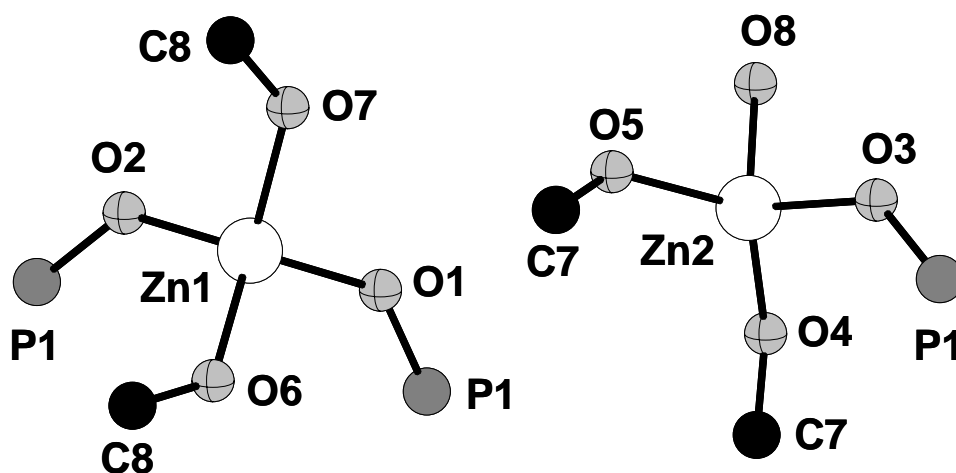


Fig. 4. Coordination of the Zn-atoms in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

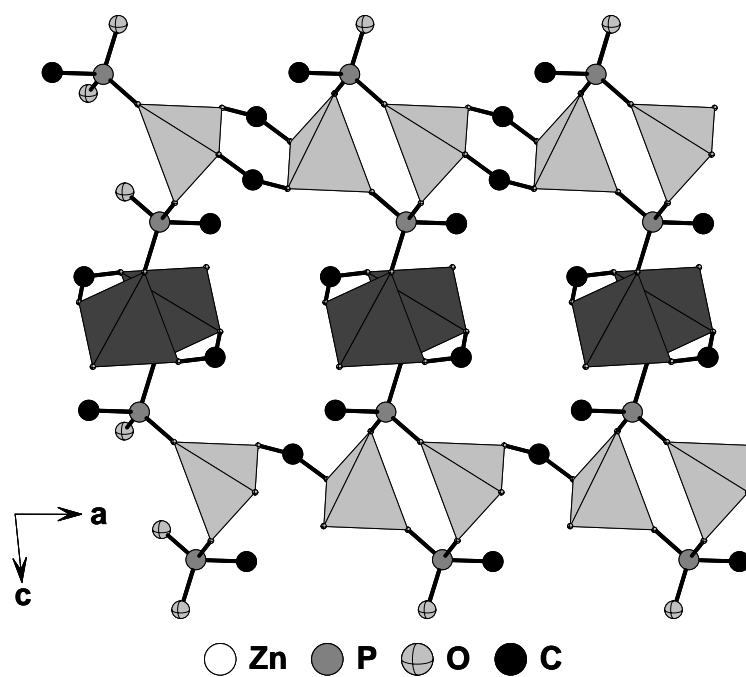


Fig. 5. In  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{ZnO}_4$ -tetrahedra are connected by carboxylate and phosphonate groups to form an layer in the  $a,c$ -plane. ( $\text{Zn1O}_4$ -tetrahedra are presented in light gray and  $\text{Zn2O}_4$  tetrahedra in dark gray.)

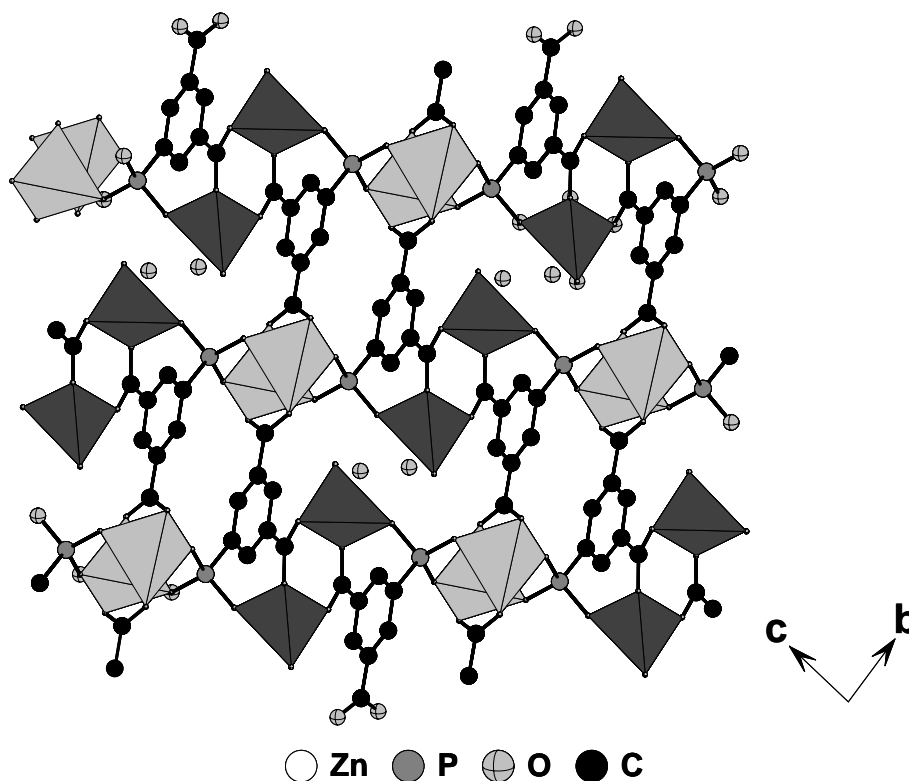


Fig. 6. In  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**), small channels with hydrogen bonded water molecules are observed. ( $\text{Zn1O}_4$ -tetrahedra are presented in light gray and  $\text{Zn2O}_4$  tetrahedra in dark gray.)

**Crystal structure of  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**).** The asymmetric unit of  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**) is comprised of one  $\text{Zn}^{2+}$ , one water molecule, and one half of a  $[(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]^{4-}$ -ion with P1, O2, C4, and C5 on special positions (Fig. 7, left). The protons of the water molecule could be located from the difference Fourier map and were refined freely. The carboxylate groups act as chelating ligands and additionally, the oxygen atom O4 acts as two-fold H-acceptor with the O5-water molecule as H-donor (Fig. 8). All oxygen atoms of the phosphonate group are bridging two  $\text{Zn}^{2+}$  ions ( $\mu_2$ -oxygen). At the same time, the phosphonate group is chelating two  $\text{Zn}^{2+}$ -ions (Fig. 8). The  $\text{Zn}^{2+}$ -ions are coordinated by six oxygen atoms and form distorted  $\text{ZnO}_6$  octahedra (Fig. S7, right). These octahedra are connected by phosphonate groups to form Zn-O double-chains along the *a*-axis (Fig. 9). The double-chains are connected by the organic molecules to form a layer in the *a,b*-plane. These layers are held together by hydrogen bonds between water molecules coordinating to  $\text{Zn}^{2+}$  ions and carboxylate groups of adjacent layers (Fig. 10).

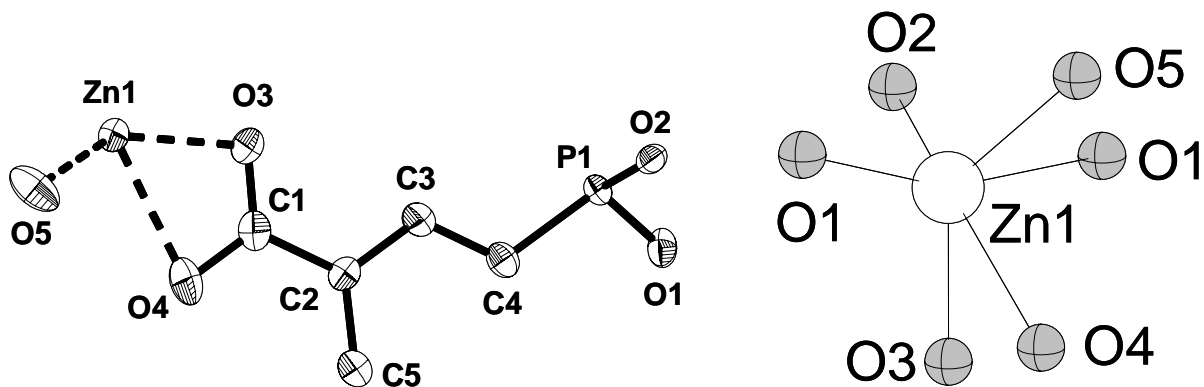


Fig. 7. Asymmetric unit of  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**). The thermal ellipsoids are shown at the 75% probability level (left). Right:  $\text{ZnO}_6$  polyhedron as observed in  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**).

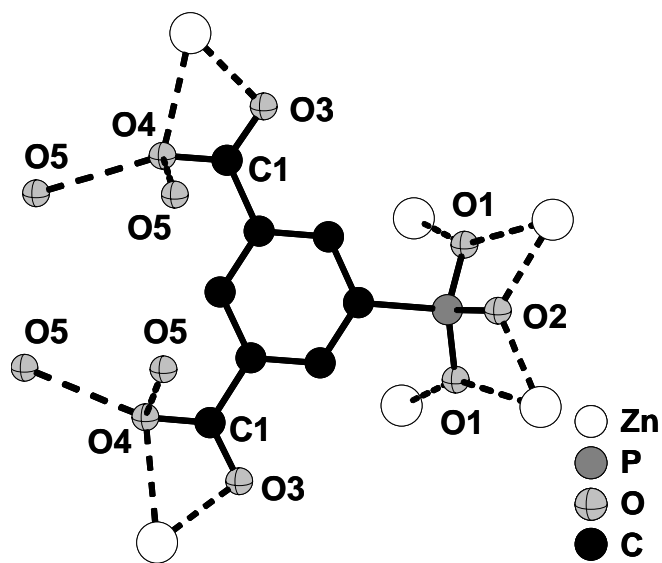


Fig. 8. Coordination behavior of the organic molecule in  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

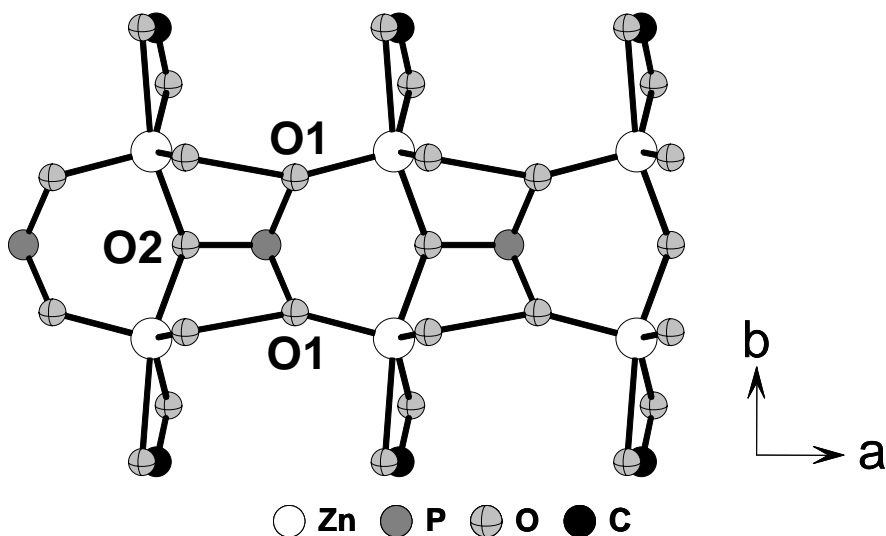


Fig. 9. In  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**), distorted  $\text{ZnO}_6$  octahedra are connected by phosphonate groups to form inorganic chains along the  $a$ -axis.

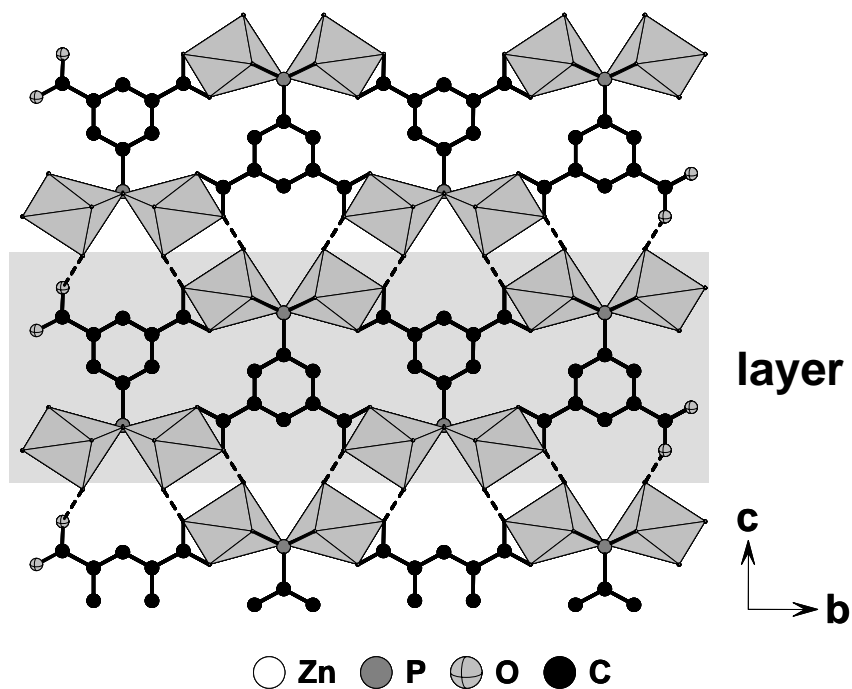


Fig. 10. In  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**), inorganic chains along the  $a$ -axis are connected by organic molecules to form layers in the  $a,b$ -plane. These layers are held together by hydrogen bonds between water molecules and carboxylate groups (dashed lines). The distorted  $\text{ZnO}_6$ -octahedra are presented in light gray.

**Crystal structure of  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**).** Fig. 11 shows the asymmetric unit of  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**). It is comprised of one  $\text{Zn}^{2+}$ -, one  $\text{K}^+$ -, and one  $[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]^{3-}$ -ion. The coordination behavior of the organic molecule is given in (Fig. 12). The proton of the carboxylic acid group could be located from the difference Fourier map. The O-H distance was set to 82 pm and the proton was refined using a riding model fixing the temperature factor to be 1.5 times the value of the parent atom. In  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**) one carboxylate and one carboxylic acid group is present. Whereas the oxygen atom O5 in the C3-carboxylic acid group coordinates to a  $\text{K}^+$ -ion, the oxygen atom O4 acts as H-donor in an H-bond with the oxygen atom O6. The C5-carboxylate group acts as a bridging ligand, with the oxygen atom O6 coordinating to a  $\text{K}^+$  ion and the oxygen atom O7 coordinating to a  $\text{Zn}^{2+}$ -ion. Each of the oxygen atoms O1 and O2 of the phosphonate group bridges a  $\text{Zn}^{2+}$ - and a  $\text{K}^+$ -ion ( $\mu_2$ -oxygen). The  $\mu_3$ -oxygen atom O3 connects two  $\text{K}^+$  ions and on  $\text{Zn}^{2+}$  ion.  $\text{ZnKO}_8$ -dimers, which are formed by edge-sharing  $\text{ZnO}_4$ -tetrahedra and  $\text{KO}_6$ -polyhedra, are connected by sharing edges to form inorganic Zn-K-O chains along the  $a$ -axis (Fig. 13). These chains are connected by organic molecules to form a 3D dense structure which is further stabilized by hydrogen bonds (Fig. 14).

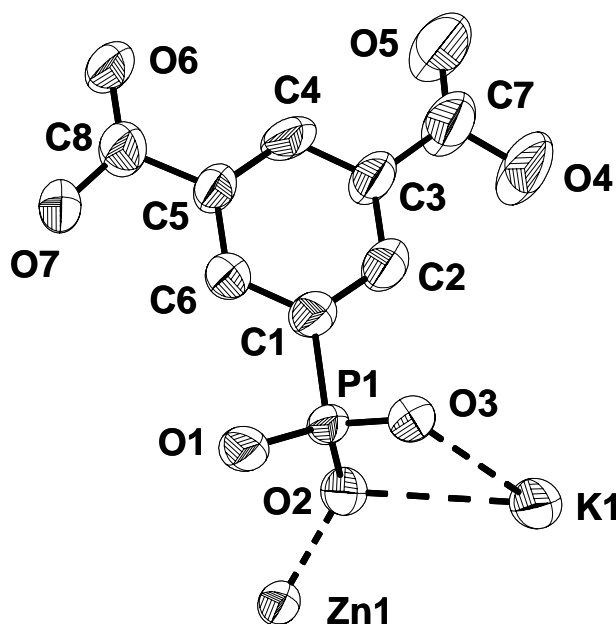


Fig. 11. Asymmetric unit of  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**). The thermal ellipsoids are shown at the 95% probability level.



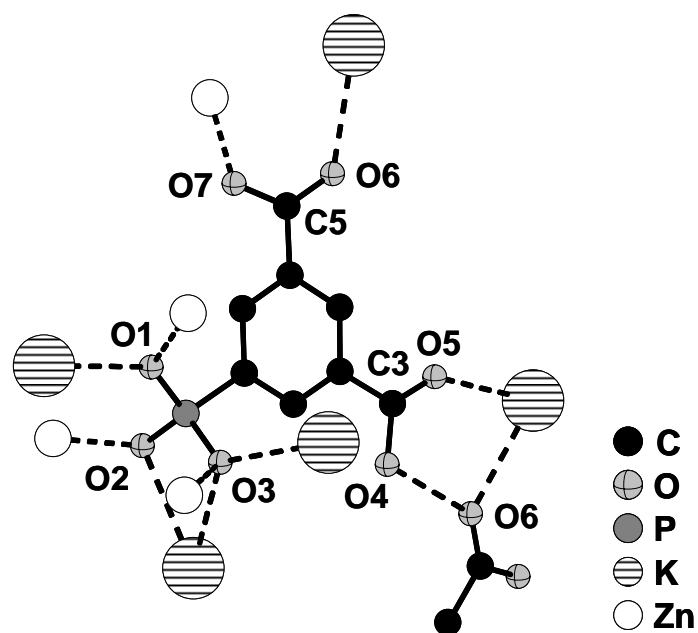


Fig. 12. Coordination behavior of the organic molecule in  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

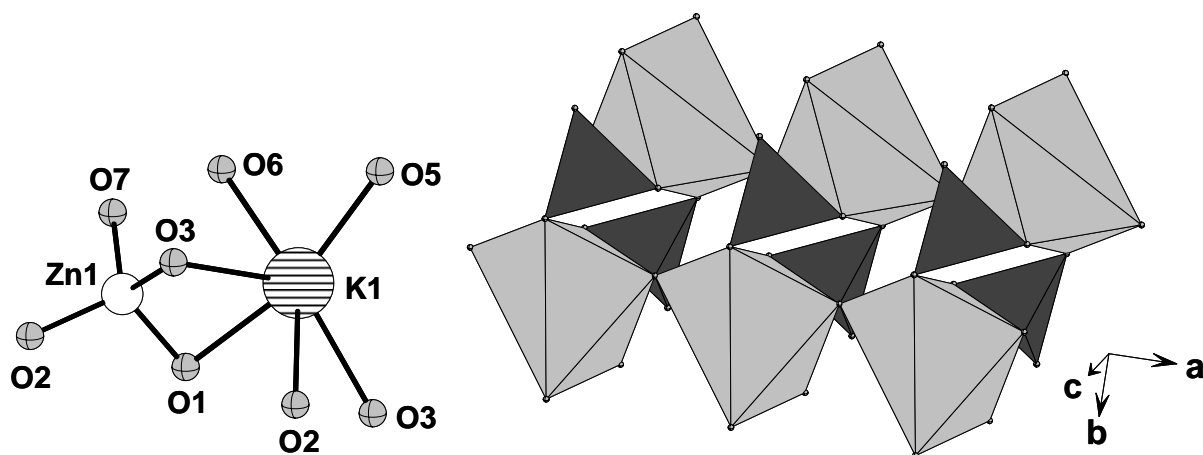


Fig. 13. In  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**),  $\text{ZnKO}_8$ -dimers (left) are connected by sharing edges to form inorganic chains along the  $a$ -axis (right). ( $\text{ZnO}_4$  tetrahedra are presented in dark gray and  $\text{KO}_6$  polyhedra in light gray.)

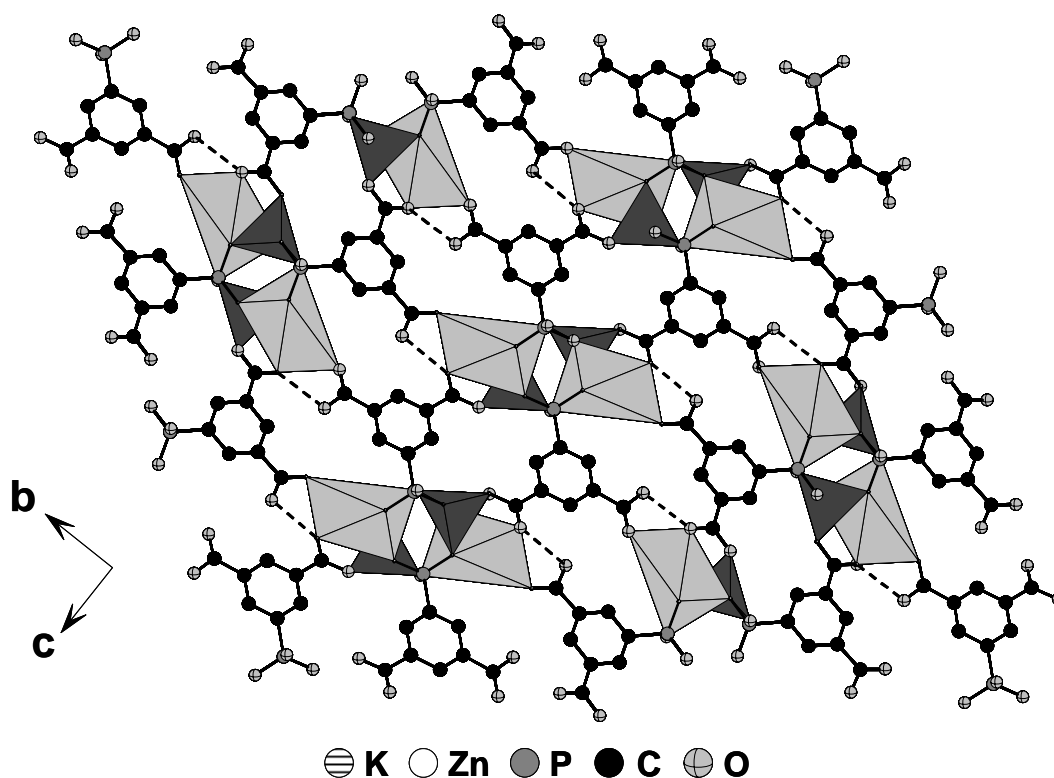


Fig. 14. In  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**), inorganic chains of edge- and corner-sharing  $\text{ZnO}_4$  tetrahedra (dark gray) and  $\text{KO}_6$  (light gray) are connected by organic molecules to form a 3D dense structure which is further stabilized by hydrogen bonds (dashed lines).

### IR-spectroscopy

Since title compound **2** could not be obtained as a pure phase so far, only the title compounds **1** and **3** have been studied by IR-spectroscopy (Fig. 15). No valuable structural information above  $1800\text{ cm}^{-1}$  can be obtained. Therefore only the range from  $1850$  to  $400\text{ cm}^{-1}$  is shown. In the IR-spectrum of **1**, the C-C-stretching vibration of the aromatic ring is located at  $1623\text{ cm}^{-1}$ . In agreement with crystallographic results that the carboxylate groups act as bidentate bridging ligands (Fig. 16), sharp bands of high intensity at  $1576$  and  $1375\text{ cm}^{-1}$  are observed [17, 18]. These are attributed to  $\nu_{\text{as-}}$  and the  $\nu_{\text{s-}}$ -stretching vibrations of the carboxylate group, respectively. A set of bands in the region from  $1220$  to  $950\text{ cm}^{-1}$  are due to the stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{PO}_3\text{C}$ -group. According to crystallographic results that only one carboxylic acid group is deprotonated in title compound **3**, a sharp band due to the C=O stretching vibration is observed at  $1710\text{ cm}^{-1}$ . The  $\nu_{\text{as-}}$  and the  $\nu_{\text{s-}}$ -stretching vibrations of the carboxylate group which acts as a bidentate bridging ligand are located at  $1570$  and  $1397\text{ cm}^{-1}$ , respectively [17, 18]. A sharp band of high intensity at  $1605\text{ cm}^{-1}$  can be

assigned to the C-C stretching vibration of the aromatic ring. The stretching vibrations of the tetrahedral PO<sub>3</sub>C-group result in a set of bands located between 1270 and 990 cm<sup>-1</sup>.

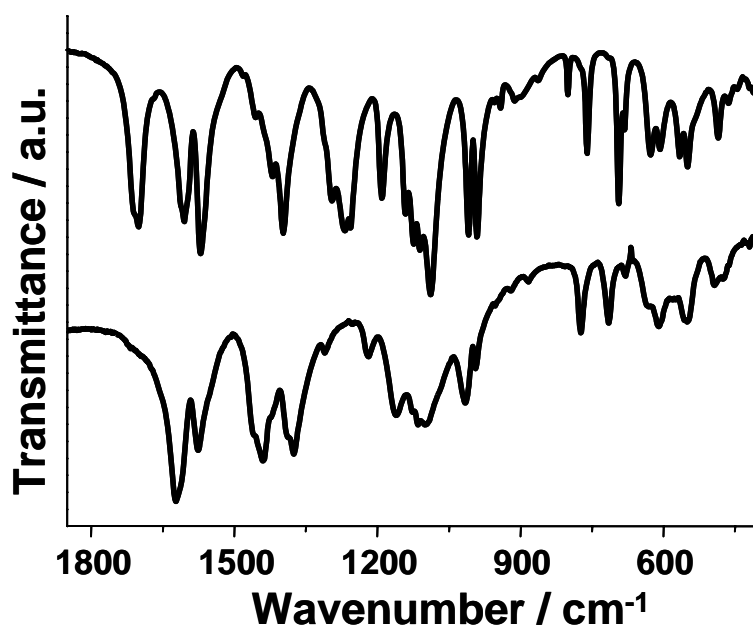


Fig. 15. IR spectra of [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**1**) (bottom) and KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**) (top).

### Conclusion

Three new compounds, [Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**1**), Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (**2**), and KZn[H(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] (**3**), based on 5-phosphonoisophthalic acid have been synthesized and structurally characterized. Interestingly, title compounds **1** and **2** have the same chemical composition but exhibit different structures and are therefore polymorphs. Whereas in title compound **1** isolated ZnO<sub>4</sub> tetrahedra are present, title compound **2** exhibits infinite chains along the *a*-axis with Zn-O-Zn connectivity. Thus, this compound belongs to the class of extended inorganic-organic hybrid compounds [1]. In the title compound **3**, in addition to Zn<sup>2+</sup>-ions, additionally, K<sup>+</sup>-ions are incorporated into the structure. Thus, **3** is an example of a bimetallic inorganic-organic hybrid compound. Looking at the coordination behavior of the functional groups in **3**, no discrimination of the carboxylic and the phosphonic acid groups between K<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> is observed. However, the control of such discrimination would be of interest for the synthesis of materials with tailored properties and is a focus of interest in our ongoing research. Furthermore, 5-phosphonoisophthalic acid has shown to be a versatile ligand leading to structures with 0D (title compound **1**), 1D (title compound **2** and **3**), and 2D (Ba<sub>2</sub>[(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] [13]) M-O-M connectivity. So far, no secondary building units

### 4.3 Hybridverbindungen basierend auf $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}_2$ ( $\text{H}_4\text{L}$ )

as observed in carboxylate chemistry that might allow the tailored synthesis of phosphonate based metal organic frameworks occurred. This might be due to the high coordination flexibility of the phosphonate group which seems to favor the formation of metal phosphonates with chain- or layered structures.

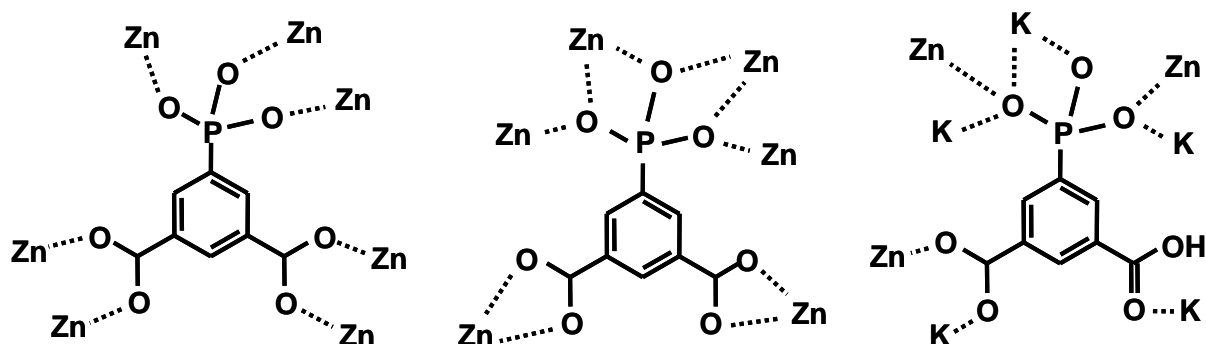


Fig. 16. Coordination modes of the functional groups in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (left),  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**) (center), and  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**) (right).

### Acknowledgments

The authors thank Dr. P. Mayer, University of Munich, for the acquisition of the single-crystal data of **1** and **3**, and Priv.-Doz. Dr. Christian Näther, University of Kiel, for the acquisition of the single-crystal data of **2**. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the project STO 643/2 is gratefully acknowledged.

**Supporting information.** Atomic coordinates, isotropic and anisotropic displacement parameters, selected bond distances, and H-bonds for the title compounds, as well as experimental and theoretical XRD patterns for the title compounds. Crystallographic data for the structures (CCDC 649129 (**1**), CCDC 649130 (**2**), and CCDC 649131 (**3**)) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code\_(1223)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

---

**References**

- [1] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [2] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701.
- [3] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 47.
- [4] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- [5] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
- [6] G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 37.
- [7] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148.
- [8] G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6296.
- [9] S. Bauer, H. Mueller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9464.
- [10] J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- [11] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Ferey, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1451.
- [12] N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 69, 65.
- [13] S. Bauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.*, submitted.
- [14] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5882.
- [15] XRED, *Data Reduction and Absorption Correction Program, Version 1.09 for Windows*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1997**.
- [16] G. M. Sheldrick, in *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, **1992**.
- [17] L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, **1958**.
- [18] A. S. Milev, G. S. K. Kannangara, M. A. Wilson, *Langmuir* **2004**, 20, 1888.

#### **4.4 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf der Dicarbonsäure 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)**

Im Bereich der kristallinen anorganisch-organischen Hybridverbindungen zählen solche, die auf linearen, starren Dicarbonsäuren basieren, zu den wichtigsten. Dies beruht auf der Möglichkeit, Metall-Sauerstoff-Baueinheiten über organische Linker zu offenen Gerüststrukturen zu verknüpfen. Das retikuläre Syntheseprinzip ermöglicht außerdem das gezielte Einstellen von Porengrößen und -funktionalität (vgl. Kap. 4.1.2). Durch die Verwendung von 2-Aminoterephthalsäure anstatt Terephthalsäure zur Synthese kristalliner poröser Verbindungen gelangt man zu Amino-funktionalisierten Systemen, die eine veränderte Wirts-Gast-Wechselwirkung aufweisen sollten. Um dies untersuchen zu können, sollten die Amino-funktionalisierten isoretikulären Verbindungen von MIL-53, MIL-88 und MIL-101 hergestellt werden. Durch den Austausch des organischen Linkers tritt jedoch sehr häufig das Problem auf, dass die Synthesebedingungen der Stammverbindung aufgrund veränderter Löslichkeit, Acidität bzw. Basizität des neuen Linkers nicht direkt auf das isoretikuläre System übertragen werden kann.

##### **4.4.1 High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal-Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System**

Das Manuskript mit oben genanntem Titel wurde zur Publikation bei der Zeitschrift „Journal of the American Chemical Society“ eingereicht. Die Zusatzinformation zu diesem Manuskript befindet sich im Anhang 8 ab der Seite 296. In der Publikation wird die systematische Untersuchung des Systems FeCl<sub>3</sub> / 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC) / NaOH / Solvens beschrieben. Dies führte zur Synthese und Charakterisierung der Amino-funktionalisierten isoretikulären Verbindungen von MIL-53, MIL-88 und MIL-101. Neben den Stabilitätsfeldern der Titelverbindungen wird der Einfluss der molaren Verhältnisse, der Reaktionstemperatur, des Reaktionsmediums sowie der Zugabe von HF oder HCl auf deren Bildung beschrieben. Dadurch lassen sich wichtige Reaktionstrends ableiten, was zu einem besseren Verständnis der Chemie anorganisch-organischer Hybridmaterialien führt. Die genaue Kenntnis der

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

Stabilitätsfelder im jeweiligen System ermöglichte außerdem die Synthese der Verbindungen im Gramm-Maßstab.

# High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System

*Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Christian Serre,<sup>‡</sup> Thomas Devic,<sup>‡</sup> Patricia Horcajada,<sup>‡</sup> Jérôme Marrot,<sup>‡</sup>  
Gérard Férey,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>*

<sup>†</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118

Kiel, Germany

<sup>‡</sup> Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, 45

Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

stock@ac.uni-kiel.de

**RECEIVED DATE**

High-Throughput Investigation of MOFs



### **ABSTRACT**

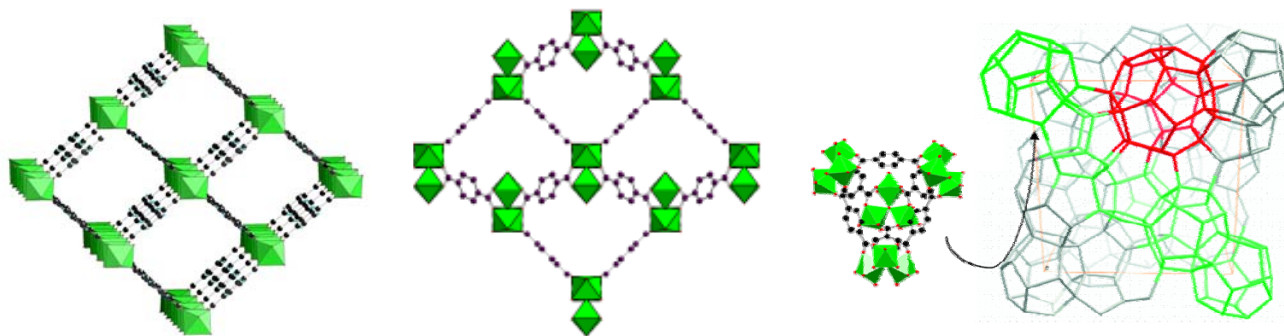
Using high-throughput (HT) methods, solvothermal reactions of FeCl<sub>3</sub> and 2-aminoterephthalic acid in protic as well as aprotic reaction media were systematically studied. Thus, the fields of formation of the isorecticular structures of MIL-53, MIL-88, and MIL-101, respectively based on Fe(III) and aminoterephthalate could be identified for the first time. The resulting 3D framework materials with amino-functionalized pores have been characterized using X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetric, elemental as well as EDX analysis. Due to the applied HT method, a high density of information was obtained in a short period of time, which allows the extraction of important reaction trends and contributes to a better understanding of the role of compositional as well as process parameters in the synthesis of inorganic-organic hybrid materials. We have found that the type of reaction media has the most profound impact on the structure formation. Furthermore, the concentration of the starting mixture (i.e. the solvent content) and the temperature have also been identified as key parameters for the formation of the different hybrid phases.

**KEYWORDS** high-throughput experimentation, solvothermal synthesis, inorganic-organic hybrid compounds, metal organic framework, microporous materials

### Introduction

Inorganic-organic hybrids or MOFs (for Metal-Organic Frameworks) have developed into an important class in the family of porous materials.<sup>1-5</sup> This is due to their interesting magnetic,<sup>6-8</sup> or optical properties,<sup>9,10</sup> and their potential application in the fields of gas separation<sup>11,12</sup> and storage,<sup>13-16</sup> catalysis,<sup>17, 18</sup> as well as drug delivery.<sup>19</sup> The success of hybrid frameworks is based on the diversity of metal oxide clusters that can be connected with innumerable functionalized organic linkers. However, in the immense majority of the cases, the papers are more interested by the product itself and its structure than by the chemistry leading to the solid. Just the recipe of the synthesis is described, which sometimes lead to difficulties to reproduce the results. The chemistry of these hybrid solids is so rich that a deep insight of their chemical conditions of formation becomes necessary for understanding the influence of each parameter on the final result.

In the field of metal carboxylates, the use of linear organic linkers, especially terephthalic acid (hereafter labeled H<sub>2</sub>BDC) is very popular since it leads to many open-framework structures with interesting features.<sup>3</sup> For instance, the combination of trivalent metal cations such as Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> and terephthalic acid under solvothermal synthesis conditions, results in the formation of at least eight crystalline phases with very close chemical formula but different structures: (MIL-53 (M(OH)BDC·guest),<sup>20</sup> MIL-68 (M(OH)BDC·guest),<sup>21</sup> MIL-71 (M<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>BDC·guest),<sup>22</sup> MIL-85 (Fe<sub>2</sub>O[O<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>BDC·guest),<sup>23</sup> MIL-88B [M<sub>3</sub>O(BDC)<sub>3</sub>·X·guest],<sup>24</sup> MIL-101 [M<sub>3</sub>O(BDC)<sub>3</sub>·X·guest]<sup>25</sup>, Sc<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>,<sup>26</sup> In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(BDC)<sub>1.5</sub>,<sup>27</sup> Of special interest are the materials MIL-53 and MIL-88B which exhibit exceptional framework flexibility, and MIL-101 with an unusually large pore volume and surface area (Figure 1). These materials are already tested for industrial applications.



**Figure 1.** Structures obtained from the reaction of trivalent metals (Cr, Fe, V) and terephthalic acid: MIL-47 and MIL-53 (left), MIL-88B (center), MIL-101 (right).

For all of them, the chemical modification of their pore walls could be of great interest<sup>28</sup> for getting more selective materials with a higher storage capacity in view of applications in gas separation, gas storage or host guest chemistry. However, frequently, for the search of isorecticular compounds, the synthesis conditions of the parent material cannot be transferred one-to-one, since a change in the metal ion or the organic linker implies a change in Brønsted and Lewis acidity and/or basicity which can drastically affect the synthesis conditions. Then, a tedious trial and error technique is required before getting the pure product. This is particularly true for the class of hybrid materials based on trivalent metals and terephthalic acid, mentioned above, which has already shown to be a highly complex system, but resulting in exceptional properties for the materials.

Whereas in the chemistry of the microporous inorganic materials, the role of pH, Si/Al ratio, temperature or synthesis time is now well understood,<sup>29-32</sup> such systematic investigations in the field of inorganic-organic hybrid compounds are still rare.<sup>33-35</sup> For this tedious task, high-throughput (hereafter labelled HT) methods are an ideal tool, allowing the parallel investigation

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

of many individual reaction mixtures under solvothermal conditions.<sup>36</sup> Compositional, as well as process parameters can be systematically and efficiently explored. This approach leads to an accelerated discovery of new compounds, due to the large amount of data obtained in a short period of time. Not only the fields of formation and optimized synthesis conditions are obtained, but, more important, reaction trends are established. This high information density could also be used in the future to extract information on the physical chemistry of these systems. Our first attempt, described here, relates to amino-functionalized terephthalic acid NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BTC as a ligand. It is one of the simplest aminodiacids, which are well known to act as zwitterions and therefore to be drastically dependent on the pH conditions. The choice of NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BTC will obviously complicate the investigation due to its intrinsic properties (complexation, protonation...).

Applying HT methods, we have therefore systematically investigated the reaction systems FeCl<sub>3</sub> / 2-aminoterephthalic acid (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC) / NaOH / solvent. This lead to the synthesis and characterization of the NH<sub>2</sub>-functionalized isorecticular structures of MIL-53, MIL-88B, and MIL-101, i.e. Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, Fe<sub>3</sub>O(solvent)<sub>3</sub>X(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solvent (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>; solvent = H<sub>2</sub>O, DMF, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN), and Fe<sub>3</sub>O(solvent)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solvent·n guest (solvent = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl), respectively. We present the results of our systematic studies on the influence of compositional parameters, reaction temperature and medium, as well as the addition of HCl or HF on their formation. In the paper, the evolution of the systems with time is not taken into account. It requires a long study, coupled with thermodiffraction in real time in order to have access to the kinetics of formation and transformation. In this study, the chosen time of reaction corresponds to the time, estimated previously, when the reaction occurs with a good yield on large amounts of reactants in the preparation.

### Experimental Section

**Chemicals.** FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haen, ≥99%), NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC (Fluka, ≥98%), NaOH (Merck, ≥99%), NaBr (Merck, ≥99%), HCl (Bernd Kraft GmbH Salze und Lösungen, ≥99%), HF (Merck, 99.9%), N,N-Dimethyl-formamide (BASF, tech.), Methanol (BASF, purum), Acetonitrile (Riedel-de Haen, ≥99%) were used as obtained.

**Methods.** High-throughput X-ray analysis was carried out using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector. High-precision X-ray powder diffraction patterns were recorded with a STOE STADI P diffractometer equipped with a linear position sensitive detector using monochromated Cu-Kα<sub>1</sub> radiation. IR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range 4000-400 cm<sup>-1</sup> using the KBr disk method. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in air (25 ml/min, 25 - 900 °C, 10 °C/min) on a NETZSCH-STA-449C (Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub>) or under nitrogen (75 ml/min, 25 - 900 °C, 8 °C/min) on a Netzsch STA-409CD (Fe-MIL88B\_NH<sub>2</sub> and Fe-MIL101\_NH<sub>2</sub>). Carbon, hydrogen, and nitrogen contents were determined by elemental chemical analysis on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. EDX analysis was performed on a Philips ESEM XL 30. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 pulse Fourier transform spectrometer. A single-crystal of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> was mounted with paratone oil on a nylon cryoloop and measured at 200K on a X8 Bruker diffractometer. The structure was solved and refined by full-matrix least-squares techniques, based on F<sup>2</sup>, using the SHELX software package.<sup>37</sup> All non hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were introduced at calculated positions (except on OH- and NH<sub>2</sub>- functionalities) and were not refined. Disordered NH<sub>2</sub>-

H<sub>2</sub>BDC molecules occupying the pores were discarded using the SQUEEZE procedure.

### Synthesis and Characterization

Scale-up of the HT reactions was performed and the following optimized procedures lead to larger amounts of the title compounds. Furthermore, single-crystal growth, as well as ion/solvent exchange experiments are described here. The HT experiments are described in the HT experimentation section.

**Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> or Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC.** Microcrystalline bulk material of Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC is obtained by hydrothermal reaction of a mixture of 480 mg (2.65 mmol) 2-Aminoterephthalic acid (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC), 4.968 ml (0.994 mmol) 0.2 M HF, 40 ml H<sub>2</sub>O, and 3.312 ml (1.325 mmol) 0.4 M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. The reaction mixture is heated at 150 °C for two days in an autoclave with a total reaction volume of 100 mL. Single-crystals of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> are obtained from 40 mg (0.221 mmol) NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, 13.3 ml H<sub>2</sub>O, 1.104 ml (0.221 mmol) 0.2 M HF, and 0.552 ml (0.221 mmol) 0.4 M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Reactants were introduced in this order and heated in a stainless steel autoclave (30 mL total volume; 1 week heating to 110 °C, 2 weeks at 110 °C, 1 week cooling to room temperature). The pH before and after the synthesis was 1.

Single crystals were isolated from the reaction mixture described in the experimental section and measured at 200K. The crystal data for Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> are listed in Table 1; atomic coordinates and selected bond distances are given in the supporting information (Table S1). Comparison of the experimental and theoretical X-ray diffraction patterns deduced from single crystal data indicate that this phase was crystalline-pure (Figure S1 in the supporting information). As already observed in other isorecticular compounds of MIL-53,<sup>20, 38</sup> in as

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

synthesized Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> the pores are occupied by highly disordered 2-aminoterephthalic acid guests, leading to the chemical composition [Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC]·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, as indicated by IR spectroscopy, as well as chemical and thermogravimetric analysis. The amount of free carboxylic acid is lower than the one observed in purely terephthalate based MIL-53 (M(OH)BDC·0.75H<sub>2</sub>BDC). As shown by Jacobson and al., the pores are in this case filled with chains of hydrogen bonded BDC molecules, weakly interacting with the hybrid network.<sup>39</sup> The amount of H<sub>2</sub>BDC is related to the ratio between the H<sub>2</sub>BDC length and the inorganic chain parameter. In our case, the NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC molecules may interact with the hybrid network through stronger hydrogen bonds involving the amino group (N-H···O or O-H···N interactions). This may lead to the disruption of the close packed terephthalic chains, and therefore to a lower amount of guest in the pores. These findings are confirmed by IR-spectroscopy, EDX-, TG-, and elemental analysis (Figures S2 and S3).

**Table 1.** Summary of crystal data, intensity measurement and structure refinement parameters for Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC.

---

Empirical formula	Fe(OH)[(OOC) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]·0.3(HOOC) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Imma</i>
<i>a</i> [Å]	6.9177(14)
<i>b</i> [Å]	17.668(3)
<i>c</i> [Å]	12.120(3)
Volume [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1481.3(6)
<i>Z</i>	4
Temperature [K]	200(2)

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

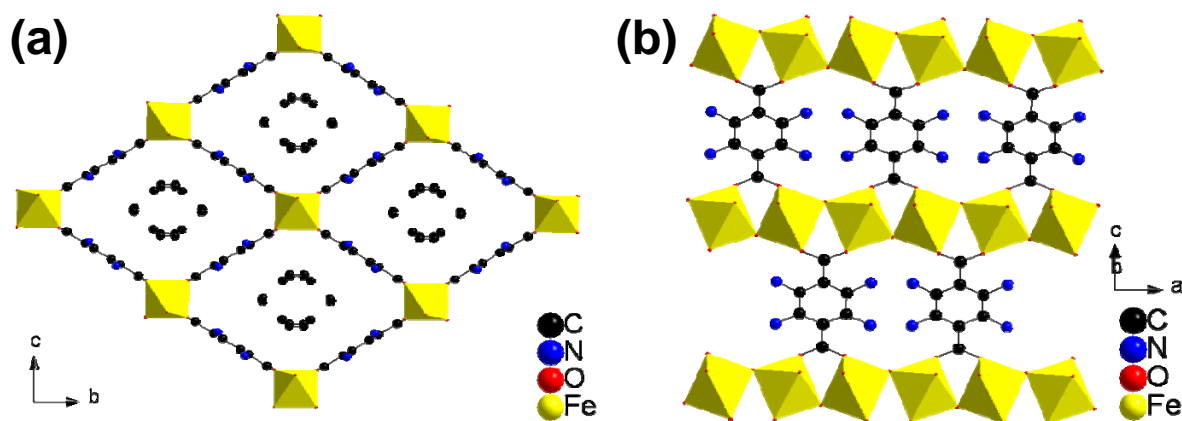
---

Formula mass	306.33
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	1.1374
F(000)	621
Crystal size (μm <sup>3</sup> )	40 x 40 x 30
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.037
θ Range [°]	2.04 to 30.00
Range in hkl	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 24, -16 ≤ l ≤ 16
Total data collected	11476
Data / restraints / parameters	1197 / 1 / 50
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7460, 0.6817
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
R(int)	0.0549
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0357, 0.1002
R1, wR2 (all data)	0.0516, 0.1043
Goodness of fit	1.063
Δe min / max [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.379 / 0.629

---

**Crystal structure of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC.** The three-dimensional framework structure of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is built up from chains of corner-sharing Fe(III) octahedra connected by μ<sub>2</sub>-OH and carboxylate groups. These chains are connected by aminoterephthalate ions to form a one-dimensional pore channel system along the *a*-axis, occupied with hydrogen bonded 2-aminoterephthalic acid molecules (Figure 2a). Due to the disorder of the NH<sub>2</sub>-groups in the Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> framework-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, and no symmetry reduction from *Imma* occurs (Figure 2b).





**Figure 2.** (a) View along and (b) perpendicular to (disordered NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC molecules have been omitted for clarity) the pore system in Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub>. The FeO<sub>6</sub> octahedra are presented in yellow.

**Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>.** Fe<sub>3</sub>O(sol<sub>v</sub>)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv (sol<sub>v</sub> = H<sub>2</sub>O, DMF). For the synthesis of Fe<sub>3</sub>O(sol<sub>v</sub>)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv (sol<sub>v</sub> = H<sub>2</sub>O, DMF) from DMF typically, 1.0 g (5.52 mmol) NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC is dissolved in 7.5 ml DMF and a solution of 2.984 g (11.04 mmol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in 7.5 ml DMF is added. The reaction mixture is heated to 170 °C for 24 h in an autoclave with a total volume of 30 mL. The brown reaction product is filtered off, washed with DMF and dried at room temperature. For an easier structure refinement with heavy atoms, the Br-containing Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> was obtained by immersing 300 mg of the as-synthesized Cl material in 250 ml of 1 M aqueous NaBr solution and stirring at room temperature over night. The product was recovered by filtration and the exchange procedure was repeated twice. Finally, the product was washed with de-ionized water, until no Br<sup>-</sup> ions could be detected in the filtrate.

Depending on the reaction medium employed and the drying conditions, Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> exhibits different powder patterns reflecting the high flexibility of the framework.<sup>40</sup> For the

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

unambiguous identification of the Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> structure, all forms can be transferred into the water-exchanged species whose X-ray patterns stays unchanged under air atmosphere (Figure S4). Since no single crystals of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> could be obtained so far, the structure was refined from laboratory X-ray powder diffraction data collected on the water- and ion exchanged form. The powder X-ray diffraction pattern of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> was collected on a STOE STADI P diffractometer equipped with a linear position sensitive detector using monochromated Cu-K $\alpha_1$  radiation (1.54059 Å). The cell parameters of the chromium terephthalate analogue Cr-MIL88B were used as the starting point of the structure determination. After a pattern matching performed with Fullprof2k with the WinPLOTR software package,<sup>41,42</sup> refinement of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> used atomic coordinates of Cr-MIL-88B. Successive Fourier differences were then performed to locate the bromide ion, the amino group and the free water molecules present in the pores. The final structure was refined using Fullprof2k using soft distances and angles constraints. Full details of the structure determination are reported in the supporting information. Bond valence calculation confirms the trivalent state of iron atoms.<sup>43</sup>

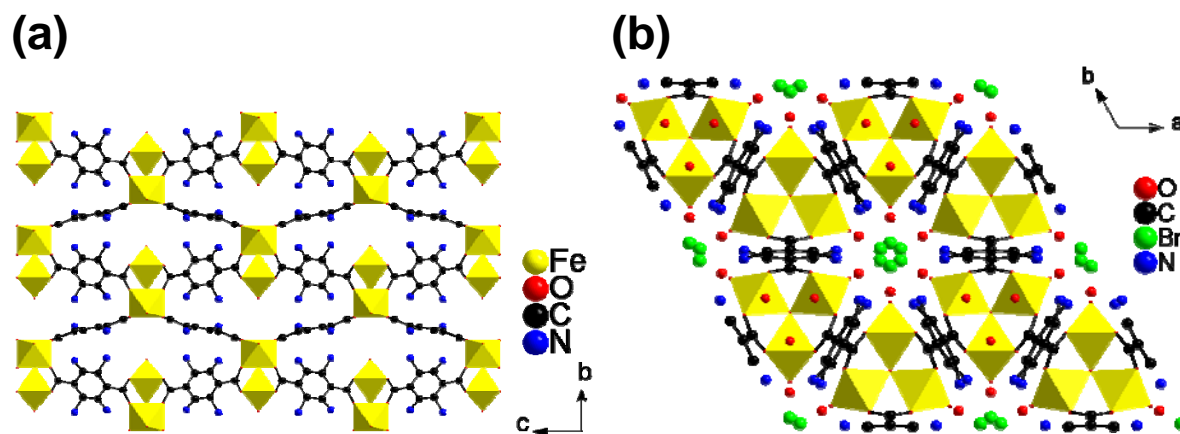
The formula deduced from the structure determination for Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is: Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·Br·9.5H<sub>2</sub>O. The final agreement factors are satisfactory (Table 2).<sup>44</sup> The corresponding Rietveld plot is shown in Figure S5 and atomic coordinates are given in Table S2 in the supporting information. The deduced chemical composition is in agreement with IR spectroscopy, EDX-, TG-, as well as elemental analysis (Figures S3 and S6).

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

**Table 2.** Crystal data for Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·9.5H<sub>2</sub>O.

Empirical formula	Fe <sub>3</sub> O(OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br[(OOC) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ·9.5 H <sub>2</sub> O
Crystal system	hexagonal
Space group	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (no. 194)
Molar mass [g·mol <sup>-1</sup> ]	1025.2
<i>a</i> [Å]	11.108(1)
<i>c</i> [Å]	19.093(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2040.0(3)
No. of reflections	274
Radiation (Cu Kα <sub>1</sub> ), λ [Å]	1.5406
2θ range [°]	6-80
R <sub>p</sub>	0.229
R <sub>F</sub>	0.112
R <sub>wp</sub>	0.113
R <sub>B</sub>	0.103

**Crystal structure of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·9.5H<sub>2</sub>O.** Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is built up from trimers of μ<sub>3</sub>-O bridged Fe(III) octahedra which are connected by NH<sub>2</sub>-BDC molecules. Thus, a 3D framework with cages (Figure 3a) and 1D channels along the *c*-axis is formed (Figure 3b). The bromine anions are disordered within the channel system in such way that H-bonds with the amino-groups of NH<sub>2</sub>-BDC are formed (N-Br-distance: 2.72 Å). Two different types of non-coordinating water molecules are present in the structure (one water molecule is located in the cages, the other one is located in the channels) and are involved in strong H-bonding.



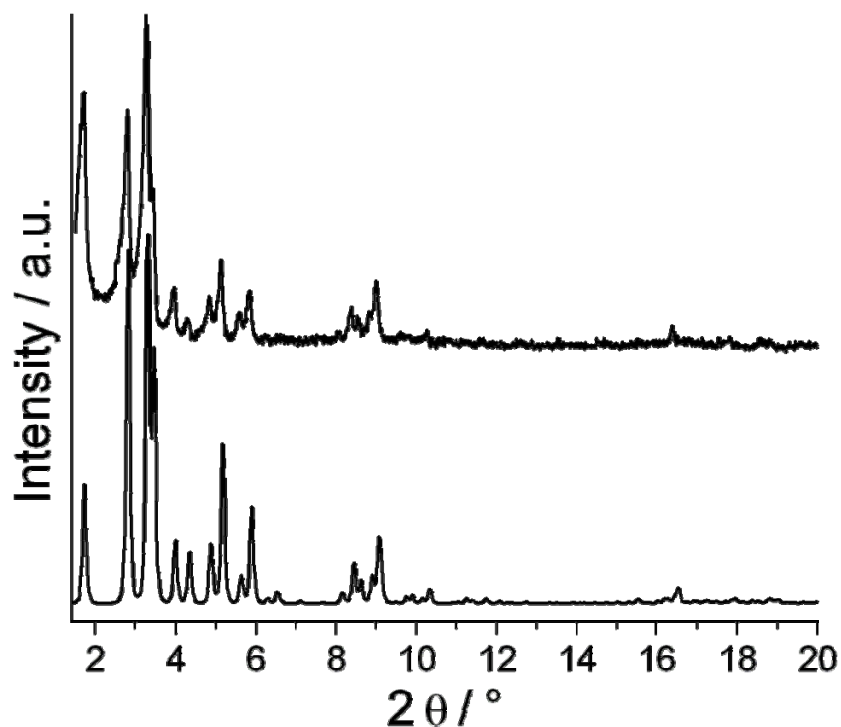
**Figure 3.** Projection of the structure of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> (a) along the *a*-axis (Br<sup>-</sup> anions and water molecules have been omitted for clarity) and (b) along the *c*-axis. The FeO<sub>6</sub> octahedra are presented in yellow.

**Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl).** Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl) is typically synthesized from a mixture of 0.225 g (1.242 mmol) NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC in 7.5 ml DMF with a solution of 0.675 g (2.497 mmol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in 7.5 ml DMF. After thermal treatment in a stainless steel autoclave (30 mL total volume) for 24 h at 110 °C, the reaction product is recovered by filtration, washed with DMF and then dried at ambient conditions. The formation of the MIL-101 structure is confirmed by excellent agreement of the experimental X-ray powder pattern with the theoretical powder pattern of Cr-MIL-101 (Figure 4).<sup>20</sup> EDX analyses of different samples of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> show varying molar ratios Fe:Cl higher than 1/3, indicating different degrees of protonation of the amino-groups. This is due to sample preparation (molar ratios) and work up procedure. In the IR spectrum, no band due to the presence of free NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC molecules can be observed (Figure S3).

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

In order to prove the incorporation of the 2-aminoterephthalic acid into the framework, a sample of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> was hydrolyzed by stirring in 1 M NaOH at 60 °C over night. The Fe(OH)<sub>3</sub> was filtered of and the yellow solution was acidified with 0.5 M HCl. The recrystallized NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC was characterized by NMR (<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO): δ 6.98 (dd, 1H, <sup>3</sup>J=8.3Hz, <sup>4</sup>J=1.7Hz); 7.31 (d, 1H, <sup>4</sup>J=1.7); 7.72 (d, 1H, <sup>3</sup>J=8.3), <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO): δ 169.51, 167.62, 151.54, 135.63, 131.96, 117.99, 115.23, 113.11)).



**Figure 4.** Experimental XRD-powder pattern of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> (top) and theoretical pattern of Cr-MIL-101 (bottom).<sup>19</sup>

### Results and Discussion

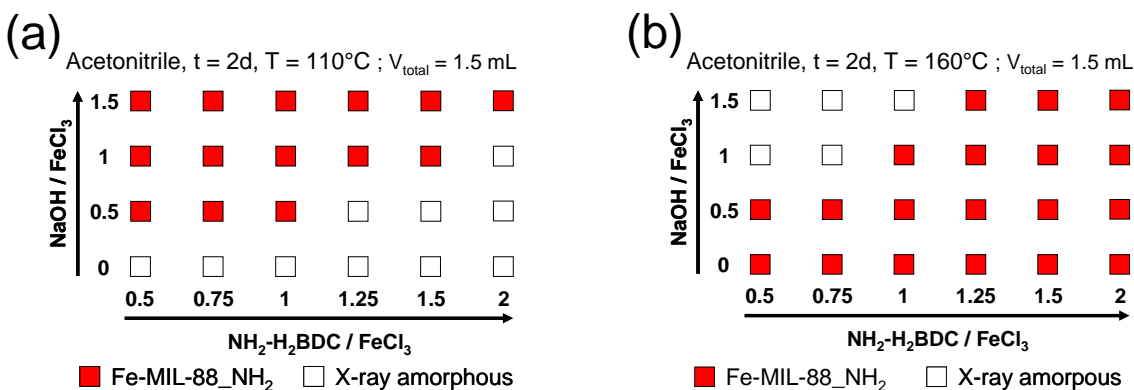
#### HT-experimentation

Our HT-methodology is based on the 96 well plate format allowing us the parallel study of up to 48 individual reaction mixtures at a time with an individual reaction volume of up to 250  $\mu\text{l}$ .<sup>29</sup> Since the syntheses of MIL-53, MIL-88B and MIL-101 were carried out under rather dilute conditions, we employed our 24-multiclave with a higher individual reaction volume (up to 2 ml) in order to obtain sufficient amounts of reaction products for the characterization. All HT experiments were carried out in a custom made 24-reactor system with Teflon inserts and a total volume of 3 ml. The thermal treatment was performed in a convection oven. The reaction products were recovered by filtration, washed with the corresponding reaction medium and dried at room temperature. In the course of this study 38 HT-experiments comprising a total number of 912 individual reaction mixtures in four different protic as well as aprotic reaction media with varying polarity (methanol, acetonitrile, DMF and water) were performed. In the following, the influence of the solvent, temperature, molar ratios of starting compounds, concentration of the reaction mixture, as well as HF or HCl on the product formation in the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH is discussed. In some cases, due to the poor solubility of NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC in water and acetonitrile, the reaction products contain recrystallized NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, which for clarity is not shown in the crystallization diagrams. In a typical HT-experiment the molar ratio NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> was varied from 0.5 to 2 in six steps and the molar ratio NaOH : FeCl<sub>3</sub> was varied from 0 to 1.5 in four steps, leading to 24 different reaction mixtures (i.e. Figure 5a). The results of the HT experiments are based on powder X-ray diffraction and presented in crystallization diagrams. The molar ratios and the exact amounts of starting materials for the reported HT-experiments are given in the supporting information.

##### Results of the HT-studies

**Acetonitrile as reaction medium.** The system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in acetonitrile was studied in two HT-experiments (110 °C and 160 °C). Under these conditions (Figure 5), only Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is obtained beside an X-ray amorphous product. This system is drastically influenced by temperature. At 110°C, MIL-88B crystallizes only when large amounts of NaOH are introduced whereas, at 160°C, the reverse situation occurs. A possible explanation of this evolution, extracted from the well known principles of the chemistry of solutions, can be provided when looking at the two domains delimited by the bisectrix of the diagram. This line indeed corresponds approximately to a [NaOH/FeCl<sub>3</sub>]/[NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BTC/FeCl<sub>3</sub>] ratio equal to 1 or, in other terms, close to the semi-neutralization of the acid, the buffer region where the ratio (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)/ (NH<sub>2</sub>-HBDC<sup>-</sup>) is around 1. At 110°C, the crystallization of MIL-88 occurs above this line and, at 160°C, below. This means that at 110°C more NaOH is necessary for providing the required amount of aminoterephthalate needed for the precipitation of MIL-88. At 160°C, the excess is not necessary. This might relate to the evolution of the equilibrium of deprotonation of the aminoterephthalic acid (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC  $\rightleftharpoons$  NH<sub>2</sub>-HBDC<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>) with temperature which is therefore displaced toward larger dissociation when either introducing a base or increasing temperature. At 110°C, the dissociation is not sufficiently large to provide enough anions for the appearance of MIL-88 and needs NaOH to increase it. At 160°C, it is not necessary. The dissociation coefficient is large enough by itself. This study implies also that the dissociation is an endothermic process in acetonitrile.

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)



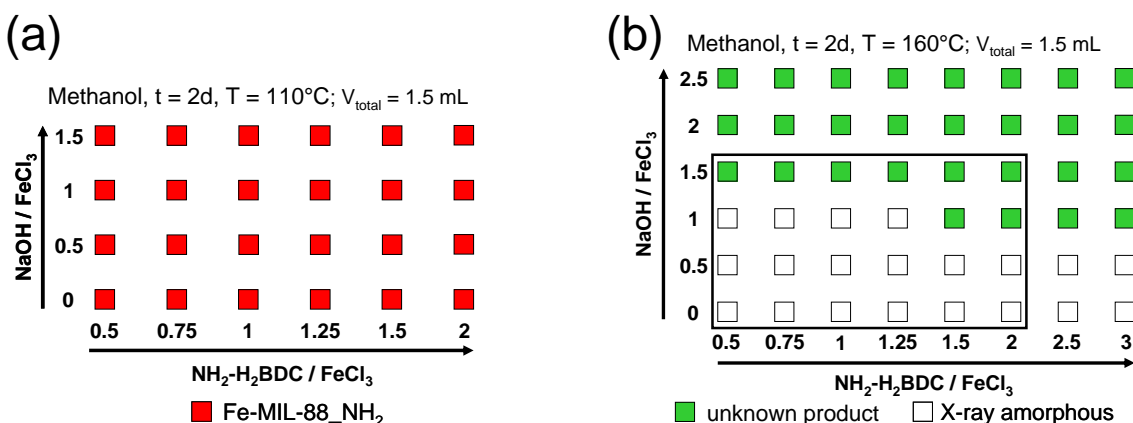
**Figure 5.** Crystallization diagrams for the HT-investigation of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in acetonitrile at 110 °C (a) and 160 °C (b) based on powder XRD measurements.

**Methanol as reaction medium.** Three HT-experiments were performed for the investigation of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in methanol. The first experiment was carried out at 110 °C. Whatever the molar composition, all reaction mixtures lead to the formation of Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> (Figure 6a). In contrast to the reactions in acetonitrile, at 160 °C most of the reaction mixtures lead to an X-ray amorphous product (marked section in Figure 6b). At a molar ratio NaOH : FeCl<sub>3</sub> ≥ 1.5 a poorly crystallized phase is observed. EDX-, elemental-, and thermogravimetric analysis, as well as IR-spectroscopy indicate that an iron aminoterephthalate with a methanolate group directly present in the framework has been produced (Figure S8). Jacobson and coworkers reported previously the solvothermal synthesis of an iron terephthalate of a MIL-53 structure type with a bridging DMF group which replaces the OH group from the chains of MIL-53;<sup>45</sup> thus, we therefore propose that this phase, of composition Fe(OCH<sub>3</sub>)[NH<sub>2</sub>-BDC] might be related to Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub>. However, due to its low crystallinity, no structural analysis is feasible. Since this phase appears at the boundary of the investigated parameter space,



#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

in a third HT-experiment the compositional parameter space was expanded in order to learn more about the unknown compound and furthermore, to look for additional phases. The reaction trend observed in the previous experiment was verified (Figure 6b) and solids with identical powder patterns corresponding to the iron aminoterephthalate methanolate were obtained.



**Figure 6.** Crystallization diagrams for the HT-investigation of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in methanol at 110 °C (a) and 160 °C (b) based on powder XRD measurements. The framed area corresponds to the parameter space investigated in the first HT-experiment at 160 °C and the remaining molar compositions were investigated in an additional experiment.

This drastically different behavior observed by changing the nature of the solvent must find an explanation, once more from the laws of the chemistry in the solution. The examination of the behavior at 110 °C first shows that, in methanol, the dissociation of NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BTC (evoked in the previous paragraph) is sufficient at this temperature to provide MIL-88. At 160 °C, the nature of the solvent makes a striking difference. Indeed, methanol is an alcohol for which the dissociation  $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$  is well known to occur in certain conditions. From the present results, it seems clear that this dissociation occurs at high temperature. Under these conditions, a competition

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

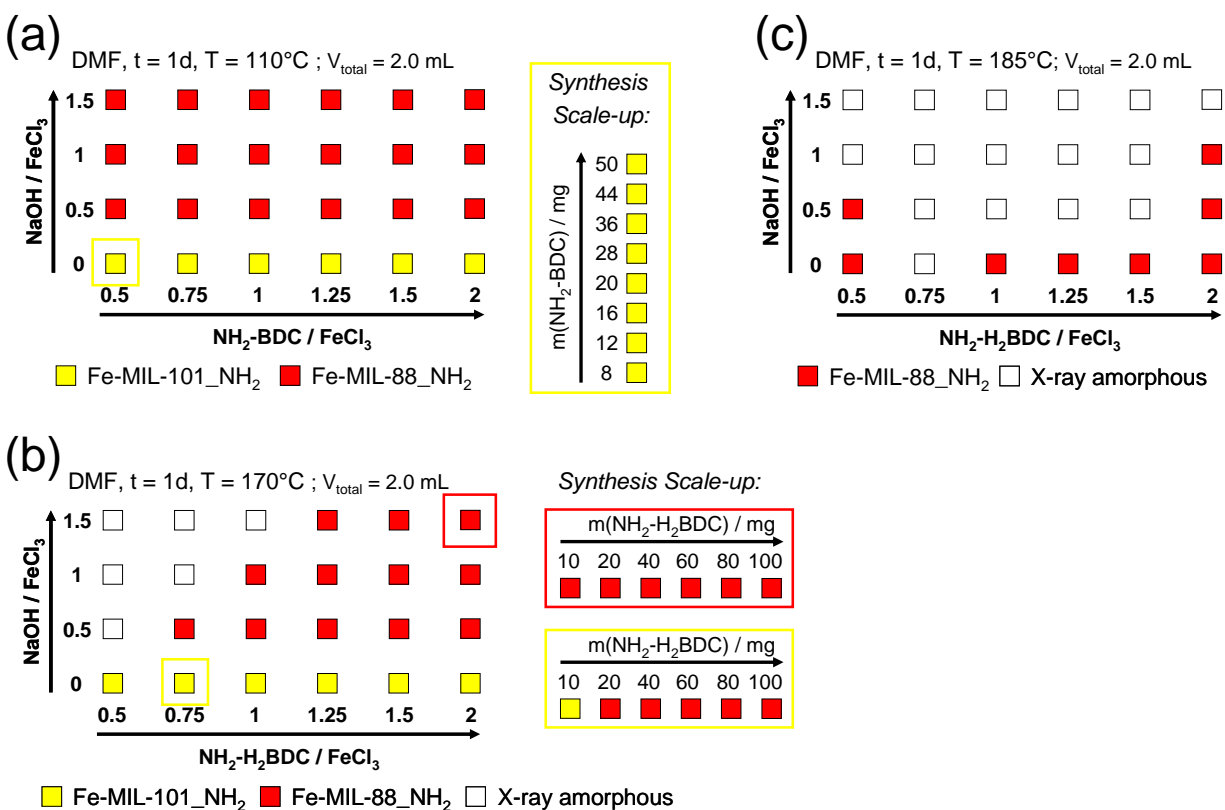
arises between the two anions NH<sub>2</sub>-BTC<sup>2-</sup> and RO<sup>-</sup> during the reaction with Fe<sup>3+</sup>. As RO<sup>-</sup> is also a strong ligand, its reaction with Fe<sup>3+</sup> leads to a new solid in which both ligands are present, therefore ruling out the existence of the previous MIL-88.

**DMF as reaction medium.** The complexity of the system increases when DMF is used. Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> appears in addition to Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>. HT-experiments at three different temperatures were carried out at 110, 170, and 185 °C (Figure 7). Whatever the molar ratio NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub>, Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is the only phase formed from reaction mixtures in the absence of NaOH and for temperatures up to 170 °C. Therefore, it seems that a higher concentration of aminoterephthalate ions favor the formation of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> while in the absence of NaOH Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is formed. At 185 °C, Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> has disappeared at the benefit of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>.

After the identification of the fields of formation of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> and Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> focused experiments were performed for the scale-up synthesis employing more concentrated reaction mixtures. Thus, for two molar ratios NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> : NaOH that led to the formation of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> (0.75 : 1 : 0) and Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> (2 : 1 : 1.5) at 170 °C the amount of added NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC was varied in six steps from 10 to 100 mg per 1.5 ml total volume of liquids. Whereas the synthesis of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> can be scaled up using more concentrated synthesis mixtures without any obvious change in crystallinity, the study of the synthesis scale-up of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> shows that only at the lowest concentrations Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is obtained. Already for 20 mg NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC in the reaction mixture, no Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is formed but Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> (Figure 7b, right hand side). However, Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> in DMF was successfully synthesized at lower temperatures (110 °C) and no influence of the concentration on the product

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

formation is observed (up to 50 mg NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC per 1.5 ml DMF; Figure 7a, right hand side). This is in accordance with the concentration of NH<sub>2</sub>-BDC<sup>2-</sup> changing with temperature and the addition of NaOH.



**Figure 7.** Crystallization diagrams for the HT-investigations of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in DMF at 110 °C (a), 170 °C (b), and 185 °C (c) based on powder XRD measurements. The highlighted compositions in the crystallization diagrams refer to the molar ratios realized in the corresponding synthesis scale-up studies.

**Water as reaction medium.** Water is the only reaction medium in which all three title compounds have been observed so far when time is a fixed parameter. At 160°C, only Fe-MIL-

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

53-NH<sub>2</sub> is observed (Fig.8a). At 110 °C (Figure 8b) an obvious reaction trend for the investigated parameters can be deduced as follows: Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> is exclusively formed at low pH, namely from reaction mixtures with low molar ratios NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> and NaOH : FeCl<sub>3</sub>. In contrast to the reactions performed in the other reaction media, the main phase in this system is Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub>. Since for advanced applications the synthesis of large amounts of Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> from water instead of DMF would be advantageous, a HT-experiment for the synthesis scale-up was performed.

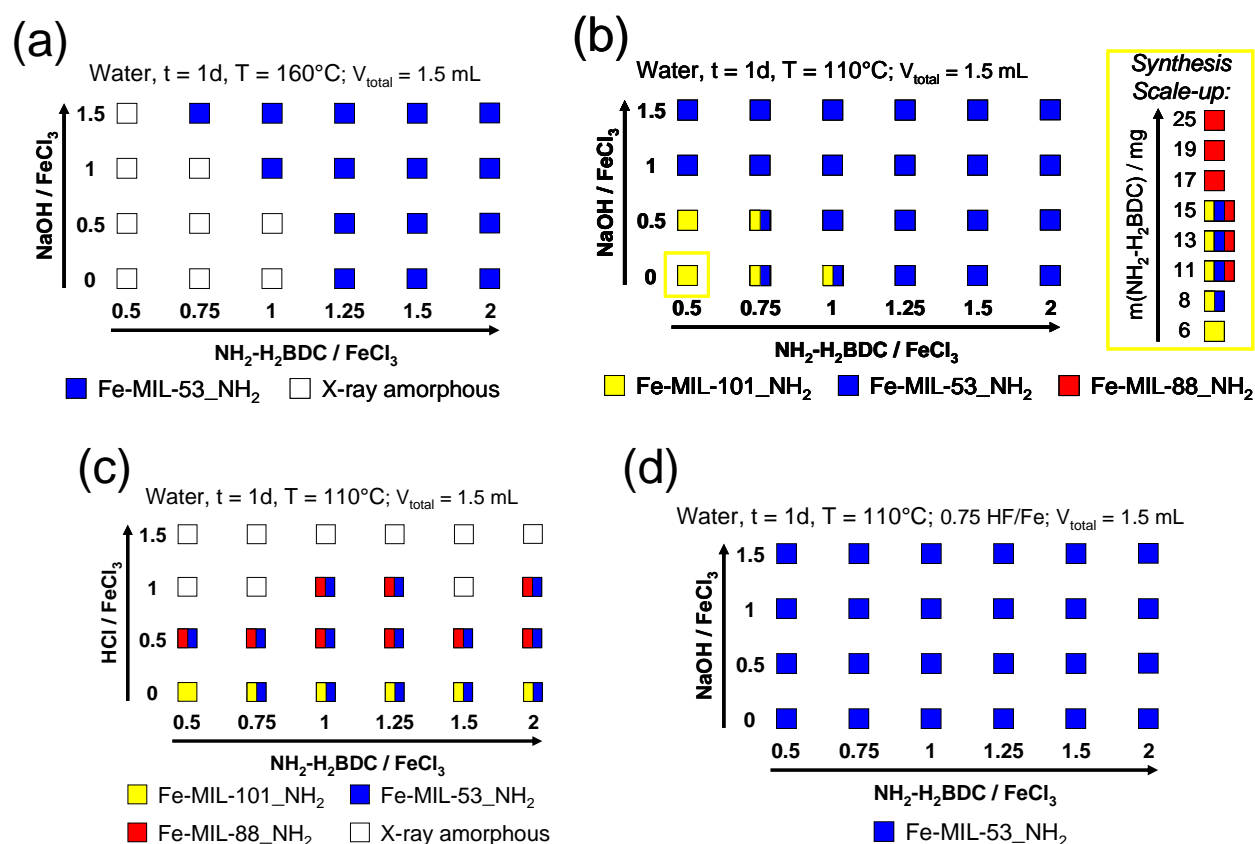
Thus, for the molar ratio NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> : NaOH = 0.5 : 1 : 0 in eight reactions the amount of NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC was varied from 6 to 25 mg (110 °C, 1 d). The conclusions are the following: a) For dilute conditions a mixture of Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub> and Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> is appears as soon as the amount of the acid is larger than 6 mg; b) medium concentrations correspond to mixtures of all three title compounds MIL-101, MIL-53 and MIL-88. c) Going to higher concentrations again, like in the case of DMF at 170 °C, Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> appears as a pure phase. This clearly shows that, despite very close formula for the three solids, the reaction is strongly pH dependent through the evolution of the acid concentration.

From this remark, the effect of addition of the strong acid HCl to the composition corresponding to Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> was investigated in a subsequent experiment. The resulting crystallization diagram is shown in Figure 8c. For the reaction mixtures without HCl, the results from the first HT-experiment (Figure 8b) were basically reproduced. Surprisingly, the addition of HCl leads to a mixture of Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub> and Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub>. Finally, at even lower pH, X-ray amorphous solids are isolated.

The effect of addition of the weak acid HF, which is well known to act as a mineralizing agent<sup>27</sup>, was finally studied at 110°C (Fig. 8d). Here, the fluorine ion has a strong effect on the

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

crystallization process since the addition of HF favors the exclusive formation of Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub>. From previous structural studies, it was known that F<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> ions participate in a statistical distribution as bridging ligands between two octahedra of the chains of the structure, whereas they are terminal in MIL-88 and MIL-101. In the present system, it seems that the coexistence of the amino-groups on the ligand with F<sup>-</sup> ions in the solution strongly orientates a bridging role for the latter and therefore privilege the formation of MIL-53.



**Figure 8.** Crystallization diagrams for the HT-investigations of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH at 160 °C (a) and 110 °C (b) in water. The system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / HCl in water was investigated at 110 °C (c). Furthermore, the results of the study of the influence of the addition of HF to the synthesis mixtures are given (d). The highlighted composition in the crystallization

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

diagram (b) refers to the molar ratio employed in the corresponding synthesis scale-up study. All crystallization diagrams are based on powder XRD measurements.

##### **Discussion of the HT-studies.**

Comparing the large number of results obtained from the HT-experiments in the different reaction media, important reaction trends can be deduced. The reaction medium has the most profound impact on the product formation, due to solubility, polarity and acid-base (protolysis) properties. The other important parameter is the reaction temperature. Thus, with acetonitrile only Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> was observed within the investigated parameters independently of the reaction temperature. Reactions in methanol yield Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> at lower temperatures and at higher temperatures an up to now unidentified iron aminoterephthalate methanolate is isolated. With DMF as the reaction medium, only structures based on iron trimers, i.e. Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> and Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub>, are observed. This fact enlightens the higher stability of the iron trimer in DMF compared with other polar solvents. At higher temperatures Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is the stable phase indicating that this is the thermodynamically stable compound. At lower temperatures, the basicity of the reaction medium (addition of NaOH) seems to be the structure determining factor. The observation that Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is not formed in DMF is supported by the fact that the reaction of as-synthesized Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> in DMF (160 °C, 2 d) leads to the formation of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> (Figure S9). Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is also formed upon thermal treatment of a sample of the iron aminoterephthalate methanolate in DMF (160 °C, 2d; Figure S8a). These results further support the hypothesis that in DMF Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is the thermodynamically favored phase.

For a better understanding, reactions in the amino-terephthalic acid system and terephthalic system were compared. When iron and terephthalic acid (1,4-H<sub>2</sub>BDC) are used in DMF, the kinetically and thermodynamically stable phases are MIL-88B, which forms at low temperatures (<100°C), and MIL-53, which forms at higher temperature (150°C), respectively (Figure S10).

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

This is in contrast with the amino-terephthalic system where only hybrid phases based on the trimer are formed. Thus, the stability of the phases depends not only on the nature of the solvent, but also on the nature of the organic linker. When more basic reaction conditions are used in DMF as the reaction medium, only MIL-88 structures are obtained for both, amino-terephthalic and terephthalic acid. While at low temperatures ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) MIL-88 is formed the more basic reaction conditions lead at higher temperatures only to X-ray amorphous products.

The most striking result of the study is the concentration-dependency of the product formation. Thus, in two cases (in H<sub>2</sub>O at 110 °C and in DMF at 170 °C) for identical process parameters and molar ratios of the starting compounds the concentration of the reaction mixture determines the product formation. Whereas under dilute synthesis conditions Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is formed, higher concentrations lead to Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>. Using H<sub>2</sub>O as reaction medium at low concentrations, the formation of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is in competition with the formation of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>. This might be due to the fact that in water Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is the kinetically favored phase, whereas Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is the thermodynamically stable compound. This is supported by the fact that for identical concentrations at higher temperatures only Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is observed. The addition of HF to the synthesis mixture exclusively leads to the formation of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>. Surprisingly, upon acidification by addition of HCl the formation of mixtures of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> and Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is observed. This is in contrast to observations in DMF, where the increase of the basicity leads at a given reaction temperature to the formation of Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub>. It remains to be explored whether chloride anions can act as template in the synthesis of Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub>.



### Conclusion

Using our HT-methodology, the corresponding isorecticular compounds of MIL-53, MIL-88B, and MIL-101 based on 2-aminoterephthalic acid and Fe(III), namely Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub>, Fe-MIL88B\_NH<sub>2</sub>, and Fe-MIL101\_NH<sub>2</sub>, respectively have been synthesized. These compounds are of great interest due to the amino-functionalization of the pore walls. The systematic investigation of parameter space allows the identification of their fields of formation in different reaction media and due to the large amount of data obtained reaction trends could be deduced. While the reaction medium and the reaction temperature play the most important role in the product formation, the molar ratio NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> is less important. Remarkably, the concentration of the reaction mixture can be a decisive factor for the product formation. Such a result is indeed unprecedented and should be taken into account for the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds. Ongoing research is concerned with the investigation of the reaction time as a variable. Furthermore, the exploration of the properties of the title compounds in terms of inclusion chemistry, gas sorption, and gas storage is in progress and the results will be published soon.

**Supporting Information Available.** Atomic coordinates and bond distances for Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub> and Fe-MIL88B\_NH<sub>2</sub>. TG curves for Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub>, Fe-MIL88B\_NH<sub>2</sub>, and Fe-MIL101\_NH<sub>2</sub>. Powder pattern, IR-spectrum and TG data for the iron aminoterephthalate methanolate. Molar ratios and exact amounts of starting compounds of all HT-experiments. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC 647506 (Fe-MIL53\_NH<sub>2</sub>) and CCDC 647646 (Fe-MIL88B\_NH<sub>2</sub>) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**REFERENCES**

- (1) Férey, G., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084.
- (2) Kitagawa, S.; Uemura, K., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109.
- (3) Férey, G.; Mellot-Draznieks C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
- (4) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (5) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K., *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- (6) Maspoch, D.; Ruiz-Molina, D.; Wurst, K.; Domingo, N.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Tejada, J.; Rovira, C.; Veciana, J., *Nature Mat.* **2003**, *2*, 190.
- (7) Guillou, N.; Livage, C.; Drillon, M.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5314.
- (8) Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D., *Science* **2002**, *298*, 1762.
- (9) Holman, K. T.; Pivovar, A. M.; Swift, J. A.; Ward, M. D., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 107.
- (10) Evans, O. R.; Lin, W., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- (11) Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras Damacio, S.; Clancy Yvette, L.; Lobkovsky Emil, B.; Yaghi Omar, M.; Dai, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- (12) LLewellyn, P. ; Bourelly, S.; Serre, C.; Filinschuk, Y.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751.
- (13) Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guegan, A.,

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

- Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- (14) Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.
- (15) Latroche, M. ; Surblé, S. ; S.; Serre, C.; Millange, F.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- (16) Dinca, M. ; Dailly, A. ; Liu, Y. ; Brown, C.M. ; Neumann D.A. ; Long, J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
- (17) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- (18) Evans, O. R.; Ngo, H. L.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- (19) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- (20) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Louer, D.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- (21) Barthelet, K.; Marrot, J.; Férey, G.; Riou, D., *Chem. Commun.* **2004**, 520.
- (22) Barthelet, K.; Adil, K.; Millange, F.; Serre, C.; Riou, D.; Férey, G., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2208.
- (23) Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Greneche, J.-M.; Férey, G., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2706.
- (24) Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.*

- 2005**, 127, 16273.
- (25) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I., *Science* **2005**, 309, 2040.
- (26) Miller, S. R.; Wright, P. A.; Serre, C.; Loiseau, T.; Marrot, J.; Férey, G., *Chem. Commun.* **2005**, 3850.
- (27) Gomez-Lor, B.; Gutierrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2429.
- (28) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature* **2003**, 423, 705.
- (29) Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. **1974**.
- (30) Szostak, R., *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series: New York, **1989**.
- (31) Férey, G., *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187.
- (32) Férey, G., *C. R. Acad. Sci. Série IIc*, **1998**, 1, 1.
- (33) Bauer, S.; Stock, N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted for publication.
- (34) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5882.
- (35) Forster, P. M.; Stock, N.; Cheetham, A. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7608.
- (36) Stock, N.; Bein, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.

#### 4.4 Hybridverbindungen basierend auf 2-Aminoterephthalsäure (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

---

- (37) Sheldrick, G. M. *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, **1992**.
- (38) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Ferey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- (39) Anokhina, E. V.; Vougo-Zanda, M.; Wang, X.; Jacobson, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15000.
- (40) Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Surble, S.; Audebrand, N.; Filinchuk, Y.; Ferey, G., *Science* **2007**, *315*, 1828.
- (41) Rodriguez-Carvajal, J. In *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, **1990**.
- (42) Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. In *Abstracts of the 7th European Powder Diffraction Conference*, Barcelona, Spain, **2000**.
- (43) Brese, N. E.; O'Keeffe, M., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *B47*, 192.
- (44) Young, R. A.; Wiles, D. B., *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 430.
- (45) Whitfield, T. R.; Wang, X.; Liu, L.; Jacobson, A. J., *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1096.

## 5 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass anorganisch-organische Hybridmaterialien auf Basis von  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{H}_5\text{L}$ ), eine interessante und facettenreiche Strukturchemie aufweisen. Zum besseren Verständnis der Chemie dieser Verbindung, muss weiter versucht werden, die noch unbekannt Strukturen aufzuklären. Von besonderem Interesse ist dabei die Verbindung  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , da hier zum ersten Mal eine Deprotonierung der Carbonsäuregruppe beobachtet wird. Dies ist möglicherweise ein Weg zur Herstellung von dreidimensionalen anorganisch-organischen Hybridmaterialien auf Basis von  $\text{H}_5\text{L}$  mit offener Gerüststruktur. Eine weitere Strategie zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen ist möglicherweise der Ersatz der Carbonsäuregruppe durch eine Mercapto- oder durch die wesentlich acidere Sulfonsäuregruppe. Da die Deprotonierung der Sulfonsäuregruppe wesentlich leichter erfolgt, kann man davon ausgehen, dass diese ebenfalls an der Koordination von Metallionen teilnimmt. Möglicherweise lässt sich die unterschiedliche Affinität der Phosphonsäure- bzw. Mercaptogruppe zu Metallionen dazu ausnutzen, gezielt Verbindungen darzustellen, in denen die beiden Reste an jeweils unterschiedliche Metallionen koordinieren. Dadurch lassen sich möglicherweise Verbindungen mit interessanten Eigenschaften herstellen.

Unter Verwendung anderer Metallkationen sollte es möglich sein, viele neue Verbindungen zu synthetisieren. Hierfür bieten sich u.a. Metallkationen wie z.B.  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Sn}^{2+}$  an, da sie aufgrund des freien Elektronenpaares eine sehr interessante Strukturchemie sowie katalytische Aktivität aufweisen könnten. Bei den Untersuchungen sollte man sich jedoch nicht nur auf verschiedene Metallkationen konzentrieren. Wie das Ergebnis der Experimente unter Einsatz von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  gezeigt hat, kann auch der Einfluss von Anionen auf die Bildung neuer Strukturen eine entscheidende Rolle spielen. Dies gilt es im Detail zu untersuchen.

Die Strukturen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien basierend auf 5-Phosphonoisophthalsäure ((HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) zeigen interessante Variationen bezüglich der Metall-Sauerstoff-Metallverknüpfungen in den anorganischen Baueinheiten. Da bisher noch keine geeigneten sekundären Baueinheiten zur gezielten Synthese von offenen Gerüststrukturen gefunden wurden, muss die Chemie dieses organischen Linkers noch ausführlicher untersucht werden. Nachdem die verwandte Trimesinsäure (1,3,5-Phenyltricarbonsäure) sehr erfolgreich in der Synthese poröser Hybridverbindungen eingesetzt wird, sollte die systematische Untersuchung der Substitutionsreihe (HOOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, (HOOC)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bezüglich der solvothermalen Umsetzung mit Metallsalzen zu zahlreichen interessanten Verbindungen sowie einem besseren Verständnis deren Chemie führen.

Für die Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen sind aufgrund des Facettenreichtums der organischen Synthesechemie der Phantasie des Wissenschaftlers keine Grenzen gesetzt. Organische Linker, die bisher überhaupt noch nicht zur Synthese von Hybridverbindungen eingesetzt wurden sind beispielsweise Boronocarbonsäuren (z.B. (HO)<sub>2</sub>B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH) oder Amidine (z.B. (H<sub>2</sub>N)(HN)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(NH)(NH<sub>2</sub>)). Diese neuen funktionellen Gruppen besitzen andere Koordinationseigenschaften und der Aufbau völlig neuer Strukturen scheint viel versprechend. Weitere mögliche Boronsäure-, Carbonsäure- und Phosphonsäurederivate sind in Abbildung 5.1 aufgeführt.



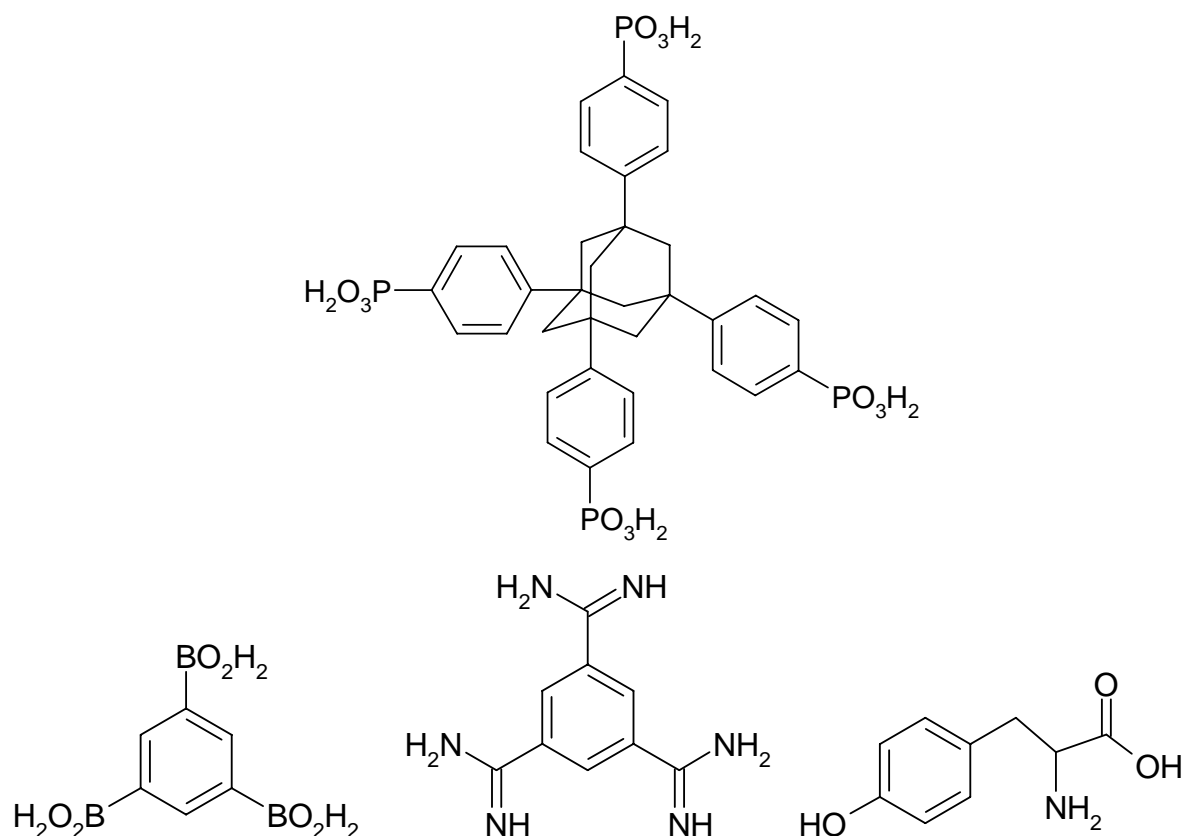


Abbildung 5.1: Boronsäure-, Carbonsäure-, Phosphonsäure und Amidin-Derivate zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen.

Nachdem die Stabilitätsbereiche der Verbindungen Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> sowie Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> aufgeklärt wurden und die Verbindungen im Gramm-Maßstab hergestellt werden können, müssen Sorptionsexperimente durchgeführt werden, um den Einfluss der Aminogruppe bezüglich der Aufnahme von Gasmolekülen zu untersuchen. Auch die Wirts-Gast-Wechselwirkungen mit größeren Molekülen müssen untersucht werden. Gerade die polare Aminogruppe könnte einen großen Einfluss auf die Abgabegeschwindigkeit von Medikamenten aus der MIL-101-Struktur haben. Die großen Hohlräume in Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> in Verbindung mit den chemisch reaktiven Aminogruppen sind prädestiniert für den Aufbau komplexerer Systeme innerhalb der Poren mit Hilfe der „ship in a bottle Synthese“. Des Weiteren können die wichtigen Erkenntnisse aus den Hochdurchsatz-Untersuchungen zum Einfluss chemischer und physikalischer Parameter auf die Synthese der MIL-Verbindungen für das beschleunigte Auffinden neuer isoretikulärer Verbindungen eingesetzt werden.

Auf dem Gebiet der Hochdurchsatz-Methodik sind noch zahlreiche Weiterentwicklungen sowohl im Bereich der einzelnen Arbeitsschritte als auch bei der Datenverarbeitung denkbar, um die Synthese und Charakterisierung neuer anorganisch-organischer Hybridmaterialien noch effektiver zu gestalten. Gerade der Ansatz, den Prozessparameter Temperatur parallel in einem Experiment zu untersuchen, hat sich als sehr erfolgreich herausgestellt. Für ein besseres Verständnis zum Einfluss dieses Parameters in Solvothermalreaktionen muss jedoch der Temperaturbereich bis 200 °C erweitert werden. Sehr von Vorteil wäre hier auch die Entwicklung eines Hochdurchsatzreaktors zur *in situ* Untersuchung von Solvothermalreaktionen. Nachdem die Hochdurchsatz-Methodik ihre große Leistungsfähigkeit auf dem Gebiet der Solvothermalsynthesen unter Beweis gestellt hat, bietet es sich geradezu an, weitere Synthesemethoden wie z.B. Reaktionen in Schmelzen, Fest-Gas-Reaktionen oder Fest-Fest-Reaktionen in die Hochdurchsatz-Methodik zu integrieren. Des Weiteren scheint die Integration von weiteren Methoden zum Energieeintrag in die Reaktoren wie z.B. mittels Mikrowellen oder Ultraschall sehr viel versprechend für beschleunigte Syntheseverfahren.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden anorganisch-organische Hybridverbindungen auf Basis von Phosphonaten und Carboxylaten unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert und charakterisiert (siehe Tabelle 6.1). Durch die Anwendung der in unserer Arbeitsgruppe etablierten Hochdurchsatz-Methodik für Synthesen unter solvothermalen Bedingungen konnten zahlreiche neue Verbindungen hergestellt sowie der Einfluss chemischer und physikalischer Parameter auf deren Bildung systematisch untersucht werden.

Zusätzlich konnte die Hochdurchsatz-Methodik ergänzt und erweitert werden. Ein neu entwickeltes Werkzeug für die parallele Filtration ermöglicht die Produktisolierung und das Waschen der Reaktionsprodukte mit beliebigen Lösemitteln in einem einzigen Schritt. Gleichzeitig wird die Probenbibliothek bereits direkt auf dem bei der Röntgenbeugungsuntersuchung eingesetzten Probenträger erhalten. Die Integration eines Reaktors mit Temperaturgradienten in die Hochdurchsatz-Methodik ermöglichte erstmalig die parallele Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Produktbildung in lösemittelbasierten Reaktionen.

## 6 Zusammenfassung

Tabelle 6.1: Liste der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten anorganisch-organischen Hybridverbindungen.

Verbindung	CCDC Nummer	Bemerkung
Ca[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	285966	EK
Co[H <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]	-	ITEE
[Co <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]·3.5H <sub>2</sub> O	-	ITEE
Cd[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub>	641072	PD
Cd(H <sub>2</sub> O)H(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	641073	PD
Cd <sub>2</sub> [(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]·3H <sub>2</sub> O	-	ITEE, ind.
Cd <sub>3</sub> (OH)[(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO] <sub>2</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O	-	ITEE
Cd[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	PD
[Cd <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ((O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH) <sub>2</sub> ]·11H <sub>2</sub> O	648976	EK
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	649041	EK
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	649042	EK
Ca <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)[H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> H] <sub>2</sub>	649043	EK
Ba <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	649044	EK
[Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	649129	EK
Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	649130	EK
KZn[H(O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]	649131	EK
Fe(OH)NH <sub>2</sub> -BDC·0.3NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> BDC	647506	EK
Fe <sub>3</sub> O(OH) <sub>2</sub> <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> -BDC) <sub>3</sub> ·Br·9.5H <sub>2</sub> O	647646	PD
Fe <sub>3</sub> O(solv) <sub>3</sub> Cl(NH <sub>2</sub> -BDC) <sub>3</sub> ·m solv·n guest (solv = H <sub>2</sub> O, DMF; guest = NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> BDC, HCl)	-	ITEE

EK = Strukturbestimmung aus Röntgen-Einkristalldaten

PD = Strukturbestimmung aus Röntgen-Pulverdaten

ind. = Pulverdiffraktogramm konnte indiziert werden

ITEE = Zusammensetzung wurde mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, sowie EDX- und Elementaranalyse abgeleitet.

## I Darstellung und Charakterisierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis der Diphosphonocarbonsäure $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

### 1. Die Verbindung $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde durch die Umsetzung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  bei 100 °C erhalten. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert. Sie besteht aus isolierten  $\text{CaO}_6$ -Oktaedern, die über  $(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ -Gruppen zu eindimensionalen Ketten verknüpft sind. Diese Ketten sind über Wasserstoffbrückenbindungen in der *b,c*-Ebene zu Schichten verbunden. Die Schichten werden untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäuregruppen der  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -Reste und Hydrogenphosphonatresten benachbarter Schichten zusammengehalten. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie charakterisiert.

### 2. Die Verbindungen $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ und $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Die beiden Verbindungen  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  und  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  wurden durch die hydrothermale Umsetzung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  bei 160 °C im Rahmen eines Hochdurchsatzexperimentes erhalten. Da die Verbindungen bisher noch nicht strukturell charakterisiert werden konnten, wurden die Zusammensetzungen mittels EDX-Analyse, Thermogravimetrie und IR-Spektroskopie ermittelt. Das besondere an der Verbindung  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  ist, dass sie bei thermischer Beanspruchung in die Verbindung  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgewandelt werden kann. Dies konnte mittels Pulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Umwandlung ist mit einer Änderung der Farbe von pink nach tiefblau verbunden.

### 3. Die Verbindung $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$

Die Verbindung  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$  bildet sich innerhalb eines großen Parameterraumes bezüglich der Reaktionstemperatur und molarer

Zusammensetzung. Eine typische Synthese erfolgte durch hydrothermale Umsetzung von  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Struktur wurde aus Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver gelöst und verfeinert. Die Zusammensetzung wurde mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt. Die Struktur ist aus isolierten  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die über Hydrogenphosphonatgruppen zu einer Schicht in der *b,c*-Ebene verknüpft sind. Die Schichten werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäureresten benachbarter, reissverschlußartig angeordneter  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -Gruppen und Hydrogenphosphonatgruppen zusammengehalten.

#### 4. Die Verbindung $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

Eine optimierte Synthese der Verbindung  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  erfolgt durch die hydrothermale Umsetzung von  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Struktur konnte auf Basis der isotypen  $\text{Ca}$ -Verbindung aus Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert werden. Die Zusammensetzung wurde mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt. Die Struktur ist aus kantenverknüpften  $\text{CdO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die über Phosphonatgruppen zu einer Schicht in der *a,b*-Ebene verknüpft sind. Benachbarte Schichten werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen reissverschlußartig angeordneten  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -Gruppen und Phosphonatresten zusammengehalten.

#### 5. Die Verbindungen $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  konnten bisher noch nicht strukturell charakterisiert werden. Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  konnte jedoch indiziert und die Zelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  verfeinert werden. Die Verbindungen wurden unter hydrothermalen Bedingungen bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durch Umsetzung von  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  synthetisiert. Die Zusammensetzungen wurden

mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestimmt. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass mit  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  zum ersten Mal eine Verbindung basierend auf  $\text{H}_5\text{L}$  hergestellt werden konnte, in welcher die Carbonsäuregruppe deprotoniert vorliegt.

### 6. Die Verbindung $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{CdCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_5\text{L}$  schon bei Raumtemperatur. Sie ist isotyp zu der unter 1. beschriebenen Ca-Verbindung. Die Struktur wurde mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert und die Zusammensetzung mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt.

### 7. Die Verbindung $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus einer Lösung von  $\text{CdCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_5\text{L}$  und  $\text{NaOH}$  über Nacht bei Raumtemperatur. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert. Die Verbindung wurde außerdem mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, sowie EDX- und Elementaranalyse charakterisiert.  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ist aus Schichten von Cadmiumphosphonat aufgebaut, die über Wassermoleküle vermittelte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäureresten und koordinierenden Wassermolekülen benachbarter Schichten zusammengehalten werden ( $\text{C-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}-\text{Cd}^{2+}$ ).  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  zeigt reversible Dehydratations-/Hydratationseigenschaften. Diese Prozesse erfolgen mit einer reversiblen Veränderung des Schichtabstandes.

### 8. Trends

Hochdurchsatz-Untersuchungen der Systeme  $\text{M}^{n+} / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  haben zu zahlreichen neuen Verbindungen geführt, deren Stabilitätsfelder im jeweiligen Kristallisationsdiagramm ermittelt werden konnte. Diese Ergebnisse ermöglichen das Ableiten von Reaktionstrends.

Untersuchungen zum Einfluss des Gegenions in Metallsalzen haben gezeigt, dass diese aufgrund ihrer Hydrolyseeigenschaften bzw. der Möglichkeit an

Redoxreaktionen teilzunehmen einen erheblichen Einfluss auf die Produktbildung haben können.

Für die Produktbildung bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen ist weniger das molare Verhältnis Metallion:Ligand, als vielmehr der pH Wert der entscheidende Faktor. Eine pH Wert Erhöhung führt zu einer sukzessiven Deprotonierung des Liganden, was eine zunehmende Dimensionalität der M-O-P-Teilstrukturen zur Folge hat.

Neben dem pH Wert spielt die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Tendenziell wirkt eine Temperaturerhöhung aufgrund der zunehmenden Eigendissoziation der Phosphonsäure in die gleiche Richtung wie eine Erhöhung des pH Wertes. So wurde mit steigender Temperatur eine Zunahme des Metall:Ligand Verhältnisses sowie der Dimensionalität in den entsprechenden M-O-P-Teilstrukturen beobachtet.

## **II Darstellung und Charakterisierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis der 5-Phosphonoisophthalsäure, $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ( $\text{H}_4\text{L}$ )**

### **9. Synthese von 5-Diethylphosphonoisophthalsäure, $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ )**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein neuer Phosphonsäureester, 5-Diethylphosphonoisophthalsäure,  $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{Et}_2$  ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ) ausgehend von 1-Bromo-3,5-dimethylbenzol synthetisiert werden.

### **10. Die Verbindung $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Die Synthese der Verbindung  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgte durch solvothermale Umsetzung von  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Gegenwart von KOH als Base bei 160 °C. Eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt und ist aus unendlichen Ketten kantenverknüpfter  $\text{Sm}_2\text{O}_9$ -Einheiten entlang der *a*-Achse aufgebaut. Die Ketten sind durch die organischen Einheiten entlang der *b*-Achse über koordinative Bindungen und entlang der *c*-Achse über



Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. In eindimensionalen Kanälen entlang der *a*-Achse befinden sich freie Wassermoleküle.

### 11. Die Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Einkristalle, sowie mikrokristallines Pulver von  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde durch die hydrothermale Umsetzung von  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Gegenwart von NaOH als Base bei 160 °C erhalten. Die Zusammensetzung wurde durch IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt.  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ -Einheiten sind über Phosphonatreste entlang der *a*-Achse zu eindimensionalen Ketten verknüpft. Diese Ketten sind über die organischen Baueinheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden.

### 12. Die Verbindung $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$

Die Verbindung  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$  wurde durch die hydrothermale Umsetzung von  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Gegenwart von NaOH als Base bei 160 °C in Form von Einkristallen und mikrokristallinem Pulver erhalten. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt und die Zusammensetzung durch IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie EDX- und Elementaranalyse bestätigt.  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$  ist aus  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -Einheiten aufgebaut, die über Hydrogenphosphonatreste zu einer Schicht in der *b,c*-Ebene verknüpft sind. Diese Schichten sind über die organischen Einheiten entlang der *a*-Achse zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

### 13. Die Verbindung $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$

Einkristalle der Verbindung  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  wurden durch Umsetzung von  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  unter hydrothermalen Bedingungen bei 160 °C erhalten. Bisher konnte die Verbindung nicht phasenrein synthetisiert werden. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt und enthält  $\text{Ba}_2\text{O}_{14}$ -Einheiten, die über gemeinsame Kanten zu einer anorganischen Ba-O-Ba-Schicht in der *a,c*-Ebene verknüpft sind. Diese Schichten werden entlang der *b*-Achse über die organischen Einheiten zusammengehalten.

### 14. Die Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die hydrothermale Umsetzung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  unter hydrothermalen Bedingungen bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  führte zur Bildung von  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung wurde mittels IR-Spektroskopie, sowie EDX- und Elementaranalyse charakterisiert. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt und ist aus isolierten  $\text{ZnO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die über Phosphonat- und Carboxylatreste zu einer Schicht in der *a,c*-Ebene verknüpft sind. Diese Schichten sind über organische Einheiten verknüpft, sodass eindimensionale Kanäle mit freien Wassermolekülen gebildet werden.

### 15. Die Verbindung $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$

Die Verbindung  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  ist ein Polymorph der unter 14. beschriebenen Verbindung, konnte bisher jedoch nur als Gemenge mit unbekanntenen Phasen erhalten werden. Einkristalle konnten aus dem Reaktionsprodukt von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Abwesenheit von Base unter hydrothermalen Bedingungen bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert werden. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt. Sie besteht aus Doppelketten von eckenverknüpften  $\text{ZnO}_6$ -Polyedern, die über die organischen Einheiten zu einer Schicht verknüpft werden. Die Schichten werden über Wasserstoffbrückenbindungen entlang der *c*-Achse zusammengehalten.

### 16. Die Verbindung $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$

Die Verbindung  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  wurde durch die Umsetzung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  in Gegenwart von  $\text{KOH}$  unter hydrothermalen Bedingungen bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten und mittels IR-Spektroskopie sowie EDX- und Elementaranalyse charakterisiert. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt. Sie ist aus  $\text{ZnKO}_8$ -Einheiten aufgebaut, die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang der *a*-Achse verknüpft sind. Die Ketten werden über die organischen Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

### 17. Zusammenfassung

Die neue Phosphonsäure, 5-Diethylphosphonoisophthalsäure, zeigt eine variantenreiche Strukturchemie bezüglich der hydrothermalen Umsetzung mit

Metallsalzen. Es werden Strukturen mit unterschiedlicher M-O-M-Konnektivität beobachtet:

- isolierte  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,
- eckenverknüpfte  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -Einheiten in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$
- eckenverknüpfte  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ -Einheiten in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Ketten in  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  und  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Doppelketten von eckenverknüpften  $\text{ZnO}_6$ -Polyedern in  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$
- Ba-O-Schichten in  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$

In zwei Verbindungen treten eindimensionale Kanäle mit freien Wassermolekülen auf ( $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Bisher wurden jedoch noch keine sekundären Baueinheiten gefunden, die eine maßgeschneiderte Synthese von offenen Gerüststrukturen auf Basis von Phosphonaten, wie man es aus der Carboxylatchemie kennt, ermöglicht.

### III Darstellung und Charakterisierung von Metal-Organic Frameworks auf Basis der 2-Aminoterephthalsäure, $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$

Auf Basis von 2-Aminoterephthalsäure ( $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ ) und  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden die Amino-funktionalisierten isoretikulären Verbindungen der porösen Strukturen MIL-53, MIL-88 und MIL-101 hergestellt. Aufgrund der Amino-funktionalisierten Porenwände sind diese Verbindungen von großem Interesse, da sie eine veränderte Wechselwirkung mit Gastmolekülen erwarten lassen.

#### 18. Die Verbindung **Fe-MIL-53<sub>NH<sub>2</sub></sub> ( $\text{Fe}(\text{OH})\text{NH}_2\text{-BDC}\cdot 0.3\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ )**

In einer typischen Synthese für Fe-MIL-53<sub>NH<sub>2</sub></sub> in Bulk-Form werden 2-Aminoterephthalsäure und  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von HF unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt. Die Struktur von Fe-MIL-53<sub>NH<sub>2</sub></sub> konnte aus Einkristalldaten bestimmt werden und ist aus Ketten von eckenverknüpften  $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die durch  $\mu_2\text{-OH}$  Carboxylatresten verbunden sind. Die Ketten sind untereinander durch die 2-Aminoterephthalsäuremoleküle derartig verknüpft, dass eindimensionale

Kanäle entstehen. In den Kanälen befinden sich freie 2-Aminoterephthalsäuremoleküle, die gegen Lösemittelmoleküle ausgetauscht werden können.

### **19. Die Verbindung Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>X(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>; solv = H<sub>2</sub>O, DMF, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN))**

Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> konnte unter solvothermalen Bedingungen in DMF durch Umsetzen von 2-Aminoterephthalsäure mit FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O bei 170 °C hergestellt werden. Die Struktur von Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> wurde aus Röntgen-Pulverdaten der mit Br<sup>-</sup> und Wasser ausgetauschten Form mit der Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·Br·9.5H<sub>2</sub>O mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert. Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> ist aus Trimeren von μ<sub>3</sub>-O-verbrückten Fe(III)O<sub>6</sub>-Oktaedern aufgebaut, die über 2-Aminoterephthalsäuremoleküle verknüpft sind. Dadurch entsteht eine dreidimensionale Gerüststruktur mit Käfigen und eindimensionalen Kanälen, in welchen sich die Bromidionen und Wassermoleküle befinden. In Abhängigkeit von den Gastmolekülen zeigt Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> ein hochflexibles Verhalten bezüglich seiner Struktur, was zu völlig unterschiedlichen Pulverdiffraktogrammen führt.

### **20. Die Verbindung Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl))**

Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> konnte sehr leicht durch Reaktion von 2-Aminoterephthalsäure mit FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O bei 110 °C in DMF erhalten werden. Die Bildung der MIL-101-Struktur wurde durch Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit dem von Cr-MIL-101 bestätigt. Die Struktur von MIL-101 ist aus trimeren Einheiten aus dreieckenverknüpften FeO<sub>6</sub>-Oktaedern, die über Carboxylatreste verknüpft sind, aufgebaut. Diese trimeren Einheiten sind über Aminoterephthalatmoleküle zu Supertetraedern verknüpft, welche untereinander über gemeinsame Ecken (den trimeren Einheiten) zu einem MTN-Netzwerk verknüpft sind. Dadurch ergeben sich Poren und Käfige im Bereich von ca. 15 bis 30 Å. EDX-Analysen an verschiedenen Proben ergaben ein variierendes molares Verhältnis Fe:Cl, das jeweils höher als der theoretische Wert von 3:1 war. Dies zeigt einen variierenden Protonierungsgrad der Aminogruppe in den Poren an.

### 21. Trends

Die Hochdurchsatz-Untersuchungen des Systems  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  unter solvothermalen Reaktionsbedingungen in verschiedenen Reaktionsmedien sowie bei verschiedenen Temperaturen, ermöglichte das Auffinden der Stabilitätsfelder der Verbindungen Fe-MIL-53\_ $\text{NH}_2$ , Fe-MIL-88\_ $\text{NH}_2$  und Fe-MIL-101\_ $\text{NH}_2$ . Die Synthesen dieser Verbindungen wurden optimiert, sodass eine Herstellung im Gramm-Maßstab möglich ist.

Die systematische Untersuchung des Parameterraumes führte außerdem zum Auffinden wichtiger Reaktionstrends: Die Art des Reaktionsmediums sowie die Reaktionstemperatur haben den größten Einfluss auf die Produktbildung. Das molare Verhältnis  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} : \text{FeCl}_3$  ist dagegen weniger entscheidend. Bemerkenswerterweise kann die Konzentration der Reaktionsmischung der entscheidende Faktor für die Produktbildung sein. Eine wichtige Erkenntnis aus den Untersuchungen ist, dass nicht die Struktur, sondern das Reaktionsmedium bzw. der organische Linker für die thermodynamische Stabilität einer Verbindung verantwortlich zu sein scheint. So scheint z.B. in DMF Fe-MIL-88\_ $\text{NH}_2$  die thermodynamisch stabile Verbindung zu sein, wohingegen in Wasser Fe-MIL-53\_ $\text{NH}_2$  vermutlich die thermodynamisch stabile Verbindung ist.

## 7 Summary

In this thesis, inorganic-organic hybrid compounds based on phosphonates and carboxylates have been synthesized under solvothermal conditions. All new compounds obtained and characterized in this work are listed in Table 7.1. The application of our high-throughput method for syntheses under solvothermal conditions led to the discovery of numerous new compounds as well as the elucidation of chemical and physical parameters on their formation.

Additionally, the high-throughput methodology could be improved and expanded. Thus, a new tool for the parallel filtration was developed. It allows us the recovery of reaction products and their washing with various solvents in one workup-step. At the same time the resulting sample library is readily obtained on the sample holder for automated powder XRD measurements.

Furthermore, the integration of a temperature-gradient reactor system into our workflow now permits the parallel exploration of the influence of the reaction temperature on the formation of inorganic-organic hybrid compounds.

## 7 Summary

Table 7.1: List of compounds described and characterized in this work.

Compound	CCDC Number	Remark
Ca[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	285966	EK
Co[H <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]	-	ITEE
[Co <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]·3.5H <sub>2</sub> O	-	ITEE
Cd[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub>	641072	PD
Cd(H <sub>2</sub> O)H(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	641073	PD
Cd <sub>2</sub> [(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH]·3H <sub>2</sub> O	-	ITEE, ind.
Cd <sub>3</sub> (OH)[(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO] <sub>2</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O	-	ITEE
Cd[(HO <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	PD
[Cd <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ((O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH) <sub>2</sub> ]·11H <sub>2</sub> O	648976	EK
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	649041	EK
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	649042	EK
Ca <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)[H(OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> H] <sub>2</sub>	649043	EK
Ba <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OOC) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	649044	EK
[Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	649129	EK
Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	649130	EK
KZn[H(O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ]	649131	EK
Fe(OH)NH <sub>2</sub> -BDC·0.3NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> BDC	647506	EK
Fe <sub>3</sub> O(OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> -BDC) <sub>3</sub> ·Br·9.5H <sub>2</sub> O	647646	PD
Fe <sub>3</sub> O(sol <sub>v</sub> ) <sub>3</sub> Cl(NH <sub>2</sub> -BDC) <sub>3</sub> ·m solv·n guest (sol <sub>v</sub> = H <sub>2</sub> O, DMF; guest = NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> BDC, HCl)	-	ITEE

EK = Structure was determined from single-crystal data

PD = Structure was determined from X-ray powder diffraction data

ind. = Powder pattern could be indexed

ITEE = Composition was derived from IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis.

## I Synthesis and Characterization of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on the Diphosphonocarboxylic Acid $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ( $\text{H}_5\text{L}$ )

### 1. $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was obtained by reacting  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_5\text{L}$  at 100 °C. The structure was determined from single-crystal data. It is comprised of isolated  $\text{CaO}_6$ -octahedra, which are connected by  $(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ -groups to form one-dimensional chains. These chains are further connected via hydrogen bonding into a layer in the *b,c*-plane. The layers are held together by hydrogen bonds between the carboxylic acid ( $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) and hydrogenphosphonate groups of adjacent layers.  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was further characterized by IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis.

### 2. $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ and $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

The compounds  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$  and  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  were obtained by reacting  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{H}_5\text{L}$  in the presence of NaOH at 160 °C in the course of a high-throughput study. Since their structures could not be elucidated so far, their compositions have been derived from IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis. Interestingly,  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  can be transformed into  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  upon heating to 150 °C. This process which is accompanied by a change in the color from pink to deep blue is corroborated by powder diffraction, thermogravimetric analysis, and IR-spectroscopy.

### 3. $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$

The compound  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$  is formed within a wide range in temperature and molar composition of the starting mixture. Typically, it was synthesized by reacting  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_5\text{L}$  in the absence of NaOH at 150 °C. The structure of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$  could be



determined ab initio from laboratory powder diffraction data and the composition was confirmed by IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis. Thus,  $\text{CdO}_6$ -octahedra are connected by hydrogenphosphonate groups to form a layer in the  $b,c$ -plane. These layers are further connected by hydrogen bonds between  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -groups and hydrogenphosphonate groups of adjacent layers which are arranged in a zipper-like fashion.

#### 4. $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

In an optimized synthesis,  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  was obtained by reacting  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_5\text{L}$  in the presence of  $\text{NaOH}$  at  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . The structure was refined based on the isotypic  $\text{Ca}$ -compound using the Rietveld method and the composition was confirmed by IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis. Thus, the structure of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  is built up of edge-sharing  $\text{CdO}_6$ -octahedra that are connected into a layer in the  $a,b$ -plane via phosphonate groups. Adjacent layers, with  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -groups in a zipper-like arrangement, are held together by hydrogen bonds.

#### 5. $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

The structures of  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  could not be elucidated, so far. Nevertheless, the powder pattern of  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  could be indexed and the resulting cell could be refined in the space group  $P2_1/c$ . The compounds are obtained under hydrothermal conditions at  $150\text{ }^\circ\text{C}$  reacting  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_5\text{L}$  in the presence of  $\text{NaOH}$ . The compositions could be confirmed by IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis. IR-spectroscopic studies show that in the case of  $\text{Cd}_3(\text{OH})[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  a compound based on  $\text{H}_5\text{L}$  with deprotonated carboxylic acid groups was synthesized for the first time.

**6.  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** 

The compound  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is already formed when reacting  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with  $\text{H}_5\text{L}$  at room temperature. The structure is isotypic with the Ca-compound described in 1. and was refined using the Rietveld method.  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was further characterized by IR-spectroscopy, thermogravimetric, EDX-, as well as elemental analysis.

**7.  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$** 

The compound  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  crystallizes from a solution of  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_5\text{L}$  and  $\text{NaOH}$  over night at room temperature. Its structure was determined from single-crystal data. It is built up of cadmium phosphonate layers connected by water-mediated hydrogen bonds between aryl-carboxylic acid groups and water molecules coordinated to  $\text{Cd}^{2+}$  ions of adjacent layers ( $\text{C-OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cd}^{2+}$ ). The compound was further characterized by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. Temperature-dependent X-ray diffraction data show that  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  can be reversibly dehydrated and mechanical stress and grinding in the presence of water, leads to the intercalation of additional water molecules.

**8. Trends**

High-throughput investigations in the system  $\text{M}^{n+} / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$  led to the discovery of numerous new compounds whose fields of formation could be established. The large amount of data obtained allows the deduction of reaction trends.

Investigations on the influence of counter ion in the metal salts have shown that due to hydrolysis- or redox-reactions counterions can have a profound impact on the product formation.

Furthermore, in inorganic-organic hybrid compound syntheses, the product formation is less dependent on the molar ratios metal:ligand but on the pH value of the synthesis mixture. Since an increasing pH value leads to a successive deprotonation of the organic ligand, the resulting M-O-P-structures show an increasing dimensionality.

Besides the pH value, the temperature plays an important role in the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds. Thus, increasing temperature causes an increasing dissociation of the phosphonic acid leading to compounds with higher ratios metal:ligand and structures with higher M-O-P-dimensionality.

## II Synthesis and Characterization of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on 5-Phosphonoisophthalic Acid, $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ( $\text{H}_4\text{L}$ )

### 9. Synthesis of 5-Diethylphosphonoisophthalic acid, $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ ( $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ )

Within the scope of this work, a new phosphonic acid ester, 5-Diethylphosphonoisophthalic acid ( $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ ) was synthesized starting from 1-bromo-3,5-dimethylbenzene.

### 10. $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is obtained under solvothermal conditions by reacting  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ , and  $\text{KOH}$  at  $160^\circ\text{C}$ . The structure was elucidated from single-crystal data and is comprised of infinite chains of edge-sharing  $\text{Sm}_2\text{O}_9$ -units in the direction of the *a*-axis. These chains are connected via the organic molecules along the *b*-axis via coordinative bonds and along the *c*-axis via hydrogen bonds. The compound  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was further characterized by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis.

### 11. $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Single crystals together with microcrystalline powder of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  have been obtained under hydrothermal conditions by reacting  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ , and  $\text{NaOH}$  at  $160^\circ\text{C}$ . The composition was confirmed by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. Single-crystal structure determination shows that in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ -units are connected via phosphonate groups to form chains along the *a*-axis. The organic units further connect these chains into a 3D structure.

**12.  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$** 

$\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$  is obtained by reacting  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ , and  $\text{NaOH}$  under hydrothermal conditions at  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . The compound was characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. The crystal structure of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$  is comprised of  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -units which are connected by hydrogenphosphonate groups into a layer in the *b,c*-plane. These layers are further connected into a 3D structure by the organic units.

**13.  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$** 

Single crystals of  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  together with an unidentified reaction product could be obtained under hydrothermal conditions by reacting  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  at  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . The structure was determined from single-crystal data and is comprised of  $\text{Ba}_2\text{O}_{14}$ -units that are connected in a edge-sharing fashion to form an inorganic Ba-O-Ba-layer in the *a,c*-plane. These layers are connected along the *b*-axis via the organic units.

**14.  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$** 

The hydrothermal reaction of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ , and  $\text{NaOH}$  at  $160\text{ }^\circ\text{C}$  resulted in the formation of single crystals as well as microcrystalline powder of  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The compound was characterized by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. Single-crystal structure determination shows that the structure of  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  is built up from isolated  $\text{ZnO}_4$ -tetrahedra, which are connected by phosphonate and carboxylate groups into a layer parallel to the *a,c*-plane. The layers are further connected by organic units in such way as one-dimensional chains containing free water molecules are formed.

**15.  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$** 

$\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  is a polymorph of the compound described in 14. So far,  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  was only obtained in a mixture with several other unidentified phases. Single crystals could be obtained starting from  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$  under hydrothermal conditions. The structure of  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  is built up from double-chains of edge-sharing  $\text{ZnO}_6$ -

polyhedra which are connected into a layer by the organic units. The layers are further connected along the *c*-axis via hydrogen bonds.

### 16. $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$

$\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  was obtained by reacting  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ , and  $\text{KOH}$  under hydrothermal conditions at 160 °C. The compound was characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. The structure is comprised of chains of edge-sharing  $\text{ZnKO}_8$ -units. These chains are connected into a 3D structure via the organic units.

### 17. Summary

5-Phosphonoisophthalic acid has shown to be a versatile ligand regarding the coordination properties upon hydrothermal reactions with different metal salts. Thus, structures with a varying M-O-M-connectivity have been observed:

- isolated  $\text{ZnO}_4$ -tetrahedra as observed in  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- edge-sharing  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$ -units as observed in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}]_2$
- edge-sharing  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ -units as observed in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- chains as observed in  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  and  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Double-chains of edge-sharing  $\text{ZnO}_6$ -polyhedra as observed in  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$
- Ba-O-layers as observed in  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$

Two compounds exhibit one-dimensional channels containing free water molecules ( $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). However, so far no secondary building units have been identified which allow the tailored synthesis of open-framework structures based on phosphonates as known from carboxylate chemistry.

### III Synthesis and Characterization of Metal-Organic Frameworks Based on 2-Amino-Terephthalic Acid, NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC

Based on 2-amino-terephthalic acid (NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC) and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O the amino-functionalized isorecticular compounds of the porous MIL-53-, MIL-88- und MIL-101-structures have been synthesized and characterized. They are of great interest since the amino-functionalized pore walls should lead to a different host-guest interaction.

#### 18. Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> (Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC)

In a typical bulk synthesis of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O were reacted in the presence of HF under hydrothermal conditions. The three-dimensional framework structure of Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> is built up from chains of corner-sharing Fe(III) octahedra connected by  $\mu_2$ -OH and carboxylate groups. These chains are connected by aminoterephthalate ions to form a one-dimensional pore channel system along the *a*-axis, occupied with hydrogen bonded 2-aminoterephthalic acid molecules. The guest molecules can be exchanged by solvent molecules such as DMF.

#### 19. Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>X(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>; solv = H<sub>2</sub>O, DMF, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN))

Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> was obtained under solvothermal conditions by reacting NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in DMF at 170 °C. The structure of Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> was refined from laboratory X-ray powder diffraction data collected on the water- and bromide exchanged form. The formula deduced from the structure determination for Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is: Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·Br·9.5H<sub>2</sub>O and is in accordance with the results obtained by IR spectroscopy, EDX-, elemental-, as well as thermogravimetric analysis. Fe-MIL-88B\_NH<sub>2</sub> is built up from trimers of  $\mu_3$ -O bridged Fe(III) octahedra which are connected by NH<sub>2</sub>-BDC molecules. Thus, a 3D framework with cages and 1D channels along the *c*-axis containing free water molecules is formed. Depending on the guest molecules, Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> exhibits a highly flexible framework resulting in completely different powder patterns.

---

**20. Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl))**

Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> was readily obtained by reacting FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC in DMF at 110 °C. The formation of the MIL-101 structure was confirmed by the excellent agreement of the experimental X-ray powder pattern with the theoretical powder pattern of Cr-MIL-101. The structure of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> is comprised of trimeric units of edge-sharing FeO<sub>6</sub>-octahedra which are connected via carboxylate groups. The trimers are connected into super-tetrahedra via amino-terephthalate ions. The super-tetrahedra form the nodes of a MTN-type network. Thus, pores and channels in the range from 15 to 30 Å are formed. EDX-analyses of different samples show a varying molar ratio Fe:Cl. The ratio being higher than the theoretical value of 3 indicates a varying degree of protonation of the amino-groups in the framework.

**21. Summary**

High-throughput investigations of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH under solvothermal conditions in different reaction media allowed for establishing the fields of formation of the compounds Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub>, and Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub>. Their synthesis procedures have been optimized enabling their gram-scale production.

Furthermore, the systematic investigation of the parameter spaces allowed the finding of important reaction trends. Thus, the type of reaction medium, as well as the reaction temperature have an important influence on the product formation. In contrast, the molar ratio NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC : FeCl<sub>3</sub> is less important. Remarkably, the concentration of the synthesis mixture can be the decisive factor determining the product formation. Another very important result is that not the structure but the reaction medium and the type of organic linker seem to determine the thermodynamic stability of a phase. Thus, for example, in DMF Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> seems to be the thermodynamically stable phase, while in water it seems to be Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>.

## 8 Anhang

### Anhang 1

#### Inorganic-organic hybrid compounds: synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features

Sebastian Bauer,<sup>1</sup> Thomas Bein,<sup>2</sup> and Norbert Stock<sup>1\*</sup>

**Table S1.** Molar ratios and dosed amounts for the system  $x \text{Sm}^{3+} / y \text{H}_5\text{L} / z \text{NaOH} / n \text{H}_2\text{O}$  (Solutions:  $c(\text{SmCl}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 2.5 \text{ mol/L}$ )

Molar Ratios			Water	Dosed amounts			
$\text{SmCl}_3$	$\text{H}_5\text{L}$	$\text{NaOH}$	Content / mol%	$\text{SmCl}_3$ / $\mu\text{L}$	$\text{H}_5\text{L}$ / mg	$\text{NaOH}$ / $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$ / $\mu\text{L}$
3	4	0	98.8	72	32	0	178
3	4	0	99.0	60	27	0	190
3	4	0	99.2	48	22	0	202
3	4	0	99.5	30	13	0	220
3	4	0	99.7	18	8	0	232
3	4	0	99.8	12	5	0	238
3	4	0	99.5	30	13	0	220
3	4	1	99.5	26	12	3	220
3	4	2	99.5	23	10	6	221
3	4	3	99.5	21	9	8	221
3	4	4	99.5	19	9	10	221
3	4	5	99.5	17	8	12	221
3	4	6	99.5	16	7	13	221
3	4	7	99.5	15	7	14	221
3	4	8	99.5	14	6	15	221
3	2	0	99.5	42	9	0	208
3	2.5	0	99.5	38	11	0	212
3	3	0	99.5	35	12	0	215
3	3.5	0	99.5	32	13	0	218
3	4	0	99.5	30	13	0	220
3	4.5	0	99.5	28	14	0	222
3	5	0	99.5	26	15	0	224
3	5.5	0	99.5	25	15	0	225
3	6	0	99.5	23	16	0	227



## Anhang 1

**Table S2.** Hydrogen bonds (bond distances in Å, angles in °) for H(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; *D* = proton donor, *A* = proton acceptor.

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	< <i>D</i> -H... <i>A</i>
O2-H2...O6 #1	0.82	1.68	2.482(2)	167.0
O3-H3...O4 #2	0.82	1.78	2.596(2)	175.1
O5-H5...O4 #3	0.82	1.81	2.589(2)	158.7
O7 H7...O1 #4	0.82	2.05	2.855(2)	166.5
N1 H1N...O1 #5	0.86	2.00	2.790(2)	151.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1:  $x+1, y, z+1$ ; #2:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3:  $-x+1, -y+1, -z$ ; #4:  $x-1, -y+3/2, z-1/2$ ;  
#5:  $x-1, y, z$ ]

**Table S3.** Hydrogen bonds (bond distances in Å, bond angles in °) for Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (1) (2); *D* = proton donor, *A* = proton acceptor.

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	< <i>D</i> -H... <i>A</i>
N1 H1N O9	0.86	2.10	2.881(6)	150.0
N1 H1N O4	0.86	2.39	2.911(7)	119.3
O9 H91 O1 #1	0.82	2.37	2.888(6)	121.9
O9 H91 O5 #2	0.82	2.37	2.880(7)	120.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1:  $x+1, y, z$ ; #2:  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$

Anhang 1

**Table S4.** Hydrogen bonds (bond distances in Å, angles in °) for Ca[H(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (**2**); *D* = proton donor, *A* = proton acceptor.

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	< <i>D</i> -H... <i>A</i>
O3-H31...O6#3	0.82	1.71	2.522(2)	168.0
O7-H71...O6#8	0.82	1.89	2.654(2)	153.7
O9-H91...O3#2	0.82	2.05	2.766(2)	146.3
O9-H92...O2#9	0.82	1.97	2.773(2)	166.4
N1-HN1...O2#5	0.86	2.32	2.794(2)	114.7
N1-HN1...O4#5	0.86	2.45	2.937(2)	116.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1:  $x+1, y-1, z$  #2:  $-x+1, -y+2, -z$  #3:  $x, y-1, z$  #4:  $-x+1, -y+1, -z$

#5:  $x, y, z$  #6:  $x-1, y+1, z$  #7:  $x, y+1, z$  #8:  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

#9:  $-x+2, -y+2, -z$  #10:  $x+1, y, z$

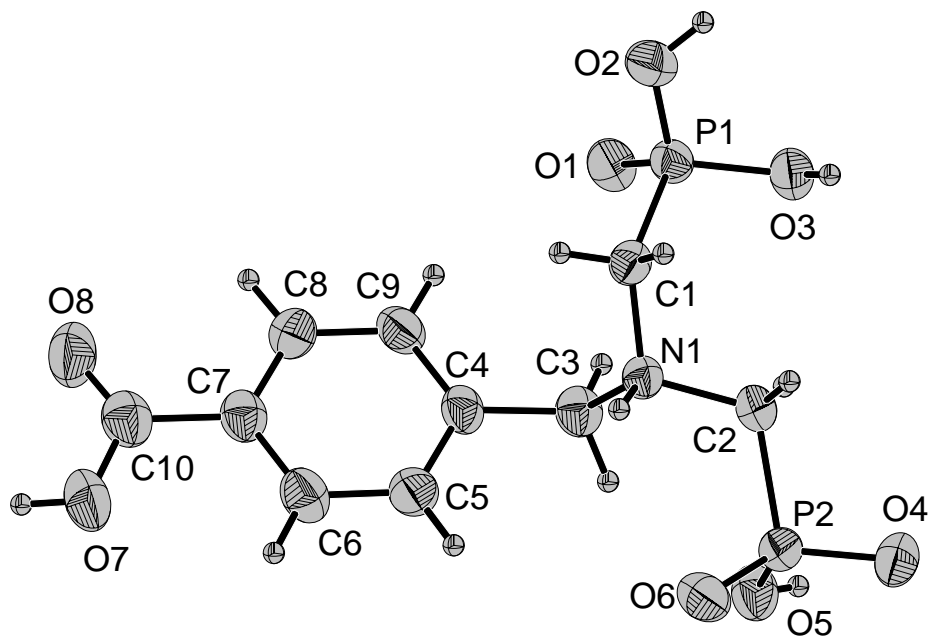
**Table S5.** Hydrogen bonds (bond distances in Å, angles in °) for Ca[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**); *D* = proton donor, *A* = proton acceptor.

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	< <i>D</i> -H... <i>A</i>
N1-HN1...O8 #1	0.86	2.00	2.785(4)	151.9
O3-H31...O6 #2	0.82	1.78	2.591(3)	167.1
O4-H41...O2 #3	0.82	1.84	2.632(3)	161.3
O7-H71...O6 #4	0.82	1.8	2.612(3)	167.6
O9-H91...O2 #5	0.82	1.98	2.795(3)	172.0
O9-H92...O2 #6	0.82	2.10	2.905(3)	169.1
O10-H101...O1 #7	0.82	2.15	2.944(4)	164.4
O10-H102...O6 #8	0.82	2.47	3.266(4)	162.6
O10-H102...O4 #9	0.82	2.66	3.078(3)	113.3

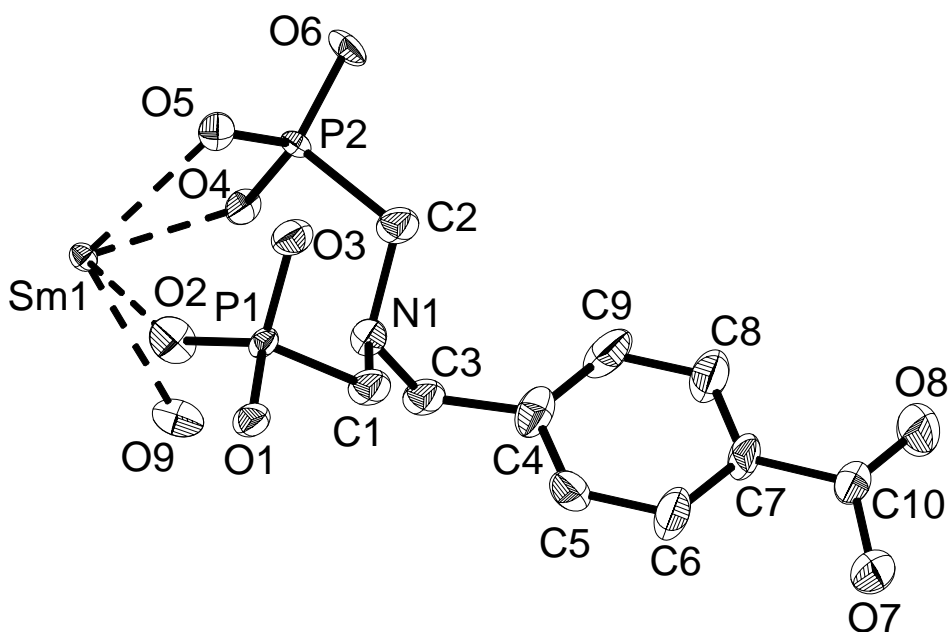
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1:  $x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; #2:  $x, -y-1/2, z-1/2$ ; #3:  $-x+2, -y, -z+1$ ; #4:  $-x+1, -y, -z+1$ ;

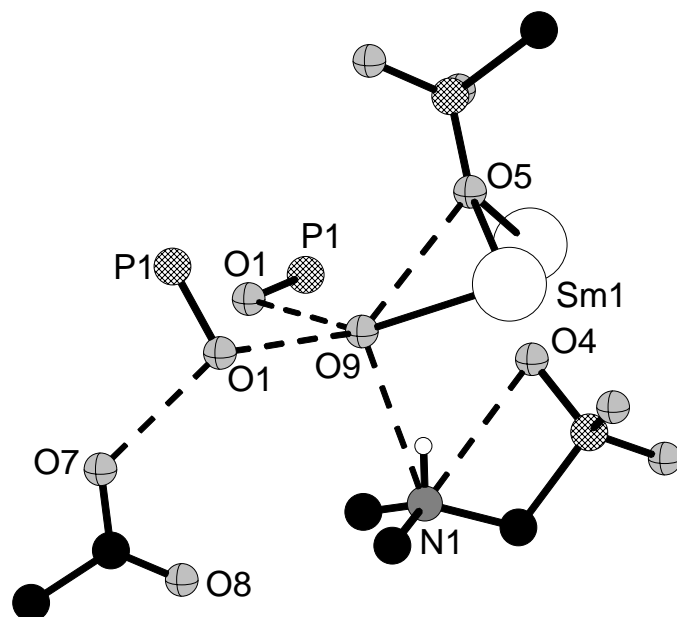
#5:  $x, y+1, z$ ; #6:  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; #7:  $x, y, z$ ; #8:  $x, -y+1/2, z-1/2$ ;



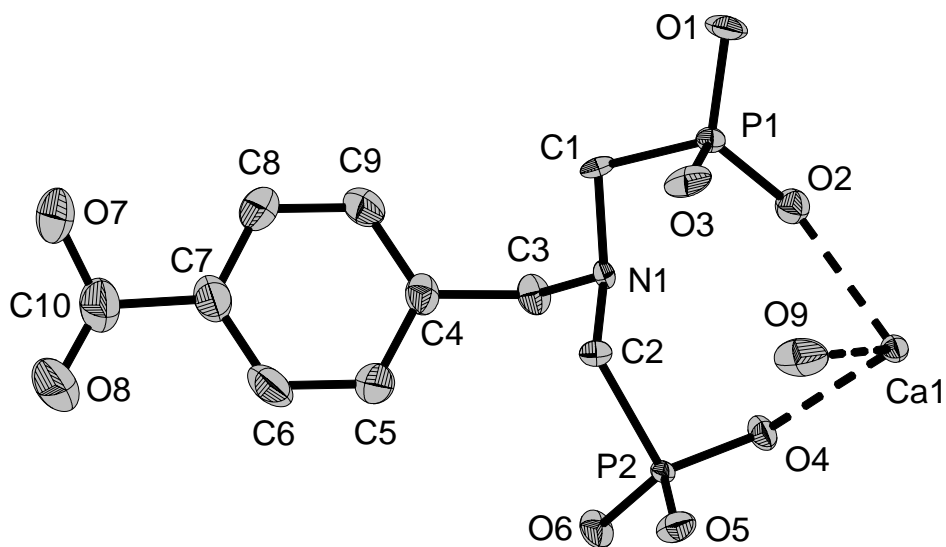
**Fig. S1.** Asymmetric unit of  $\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ . Thermal ellipsoids are shown at 75% probability level.



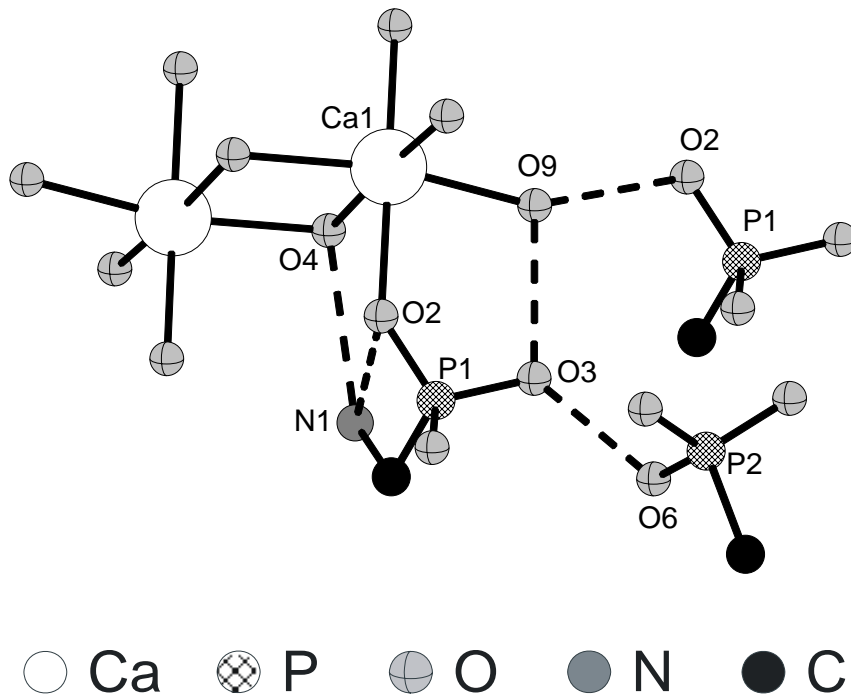
**Fig. S2.** Asymmetric unit of  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Thermal ellipsoids are shown at 85% probability level.



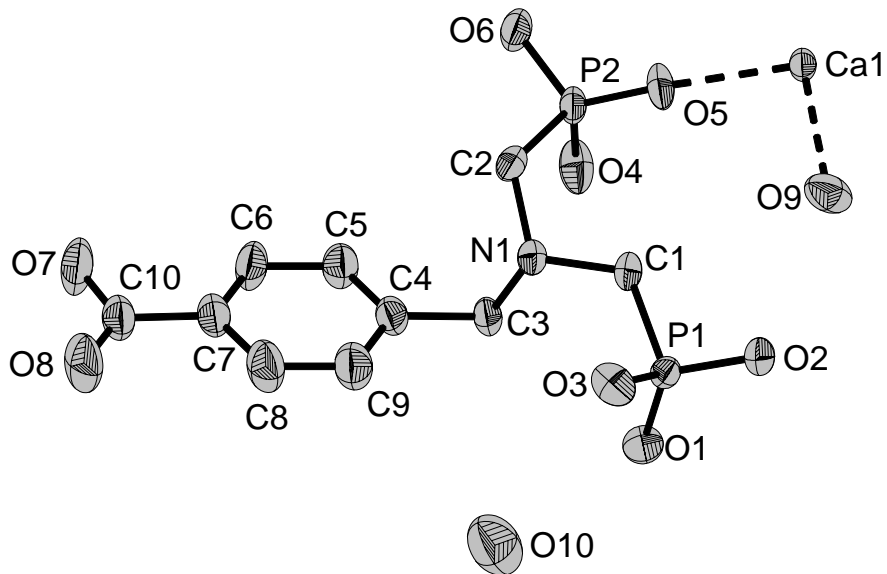
**Fig. S3.** Hydrogen bonding scheme in Sm[(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (1).



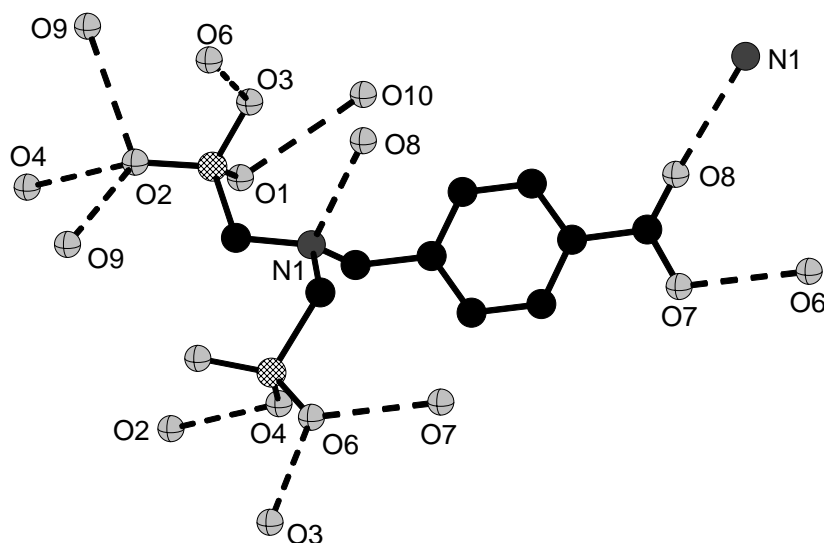
**Fig. S4.** Asymmetric unit of Ca[H(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]·H<sub>2</sub>O (2). Thermal ellipsoids are shown at 90% probability level.



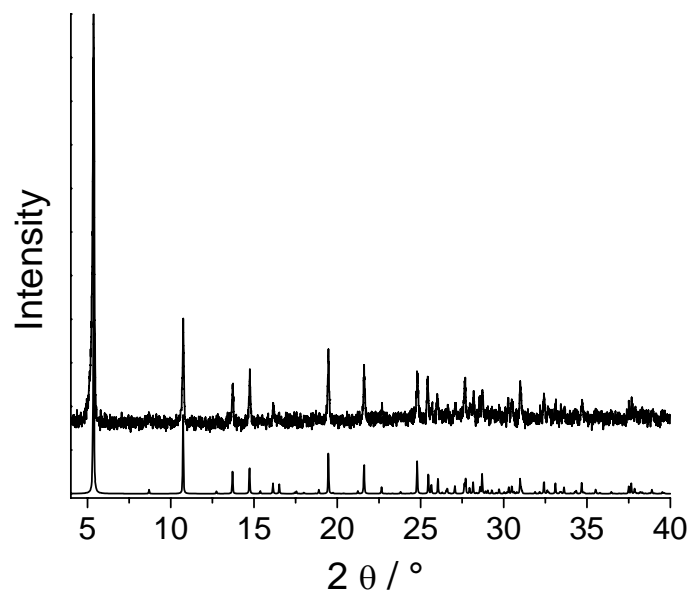
**Fig. S5.** Hydrogen bonding scheme stabilizing the Ca-phosphonate layers in  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



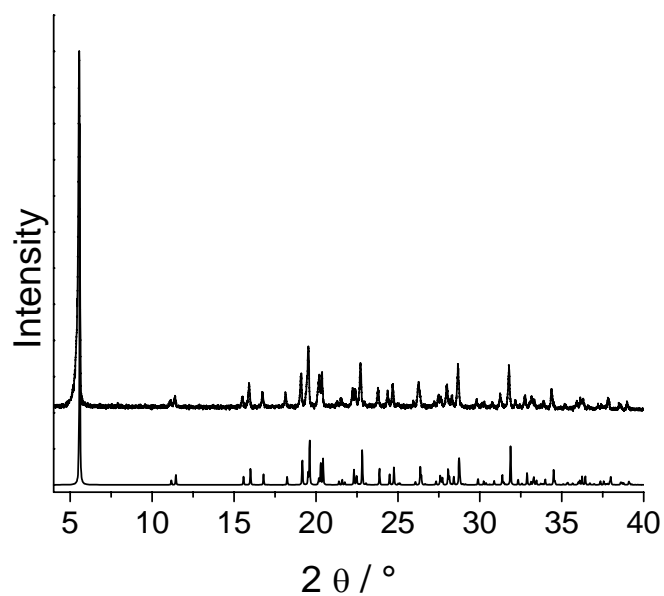
**Fig. S6.** Asymmetric unit of  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**). The  $\text{Ca}^{2+}$  ion is on a special position. Thermal ellipsoids are shown at 75% probability level.



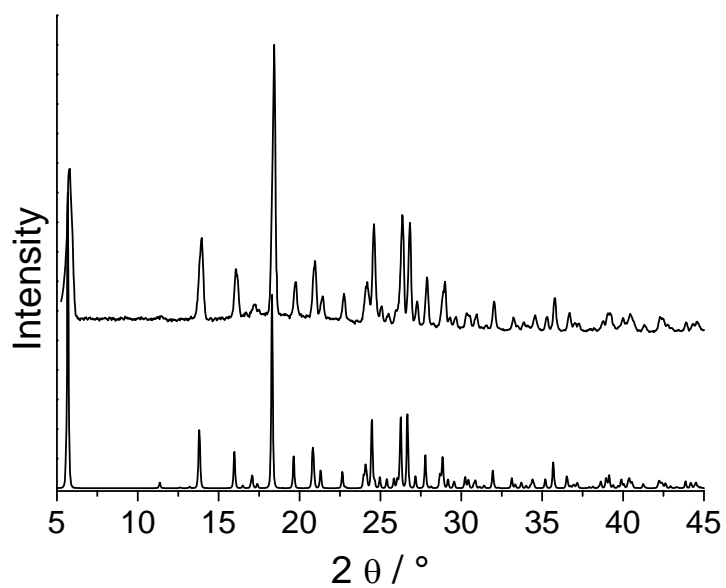
**Fig. S7.** Hydrogen bonding scheme in  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**). The oxygen atom O7 of the carboxylic acid group acts as a proton donor and the oxygen O8 is a proton acceptor (O7-H...O6: 2.609(3) Å, N1-H...O8: 2.784(4) Å). The oxygen atoms O3 and O4 of the phosphonic acid group are protonated and act as proton donors (O3-H...O6: 2.591(3) Å, O4-H...O2: 2.632(3) Å). The remaining atoms O2 and O6 which are formally forming P=O double bonds act as H-acceptors. Oxygen O6 acts as twofold (O3-H...O6: 2.591(3) Å, O7-H...O6: 2.609(3) Å) and oxygen O2 acts as threefold proton acceptor (O4-H...O2: 2.632(3) Å, O9-H...O2: 2.795(3) Å, O9-H...O2: 2.905(3) Å).



**Fig. S8.** Theoretical (bottom) and experimental (top) XRD powder pattern for  $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**).



**Fig. S9.** Theoretical (bottom) and experimental (top) XRD powder pattern for  $\text{Ca}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



**Fig. S10.** Theoretical (bottom) and experimental (top) XRD powder pattern for  $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**).



## Anhang 2

### High-throughput investigation and characterization of cobalt carboxy-phosphonates

Sebastian Bauer,<sup>1</sup> Thomas Bein,<sup>2</sup> and Norbert Stock<sup>1\*</sup>

#### Supporting Information

##### High-throughput experiment 1:

Investigation of the influence of the counter ion of the cobalt source on the system  $\text{Co}^{2+} / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$

Total volume: 250  $\mu\text{L}$ ; fixed water content 0.988

Reaction temperature: 170  $^\circ\text{C}$ , reaction time: 72 h

$M$ [g/mol]		$c$ [mol/L]	$d$ [g/mL]	Weight %	Amount of water mol/L
40.0	NaOH	2.5	1.054	0.095	50.98
129.8	$\text{CoCl}_2$	1.99	1.237	0.2137	54.28
177.1	$\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	1.0	1.096	0.1616	50.98
183.0	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1.0	1.143	0.160	53.27
155.1	$\text{CoSO}_4$	1.0	1.121	0.1123	53.62
339.2	$(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , $\text{H}_5\text{L}$				

Anhang 2

#	Molar ratio			Amount				Result	
	Co <sup>2+</sup>	H <sub>5</sub> L	NaOH	CoCl <sub>2</sub> / μL	H <sub>5</sub> L / mg	NaOH / μL	H <sub>2</sub> O/ μL		
1	1	1	1,2	26	18	25	195	3	
2	1	1	1,4	25	17	28	196	3	
3	1	1	1,6	23	16	30	196	3	
4	1	1	1,8	22	15	32	197	3	
5	1	1	2	21	14	33	198	3	
6	1	1	2,2	20	14	35	198	3	
7	1	1	2,4	19	13	36	198	3	
8	1	1	2,6	18	12	38	198	3+b	
9	1	1	2,8	17	12	39	199	3+b	
10	1	1	3	17	11	40	199	4	
11	1	1	3,2	16	11	41	199	4	
12	1	1	3,4	15	10	42	199	4	
				<b>Co(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>					
				/ μL					
13	1	1	1,2	52	17	25	174	4	
14	1	1	1,4	49	16	27	174	4	
15	1	1	1,6	46	16	29	175	4	
16	1	1	1,8	43	15	31	175	4	
17	1	1	2	41	14	33	176	4	
18	1	1	2,2	39	13	35	176	4	
19	1	1	2,4	38	13	36	176	4	
20	1	1	2,6	36	12	37	177	4	
21	1	1	2,8	34	12	39	177	4	
22	1	1	3	33	11	40	177	4	
23	1	1	3,2	32	11	41	177	4	
24	1	1	3,4	31	10	42	178	4	
				<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>					
				/ μL					
25	1	1	1,2	52	18	25	173	b+2	
26	1	1	1,4	49	17	27	174	3+c+2	
27	1	1	1,6	46	16	30	174	3+c	
28	1	1	1,8	44	15	32	175	3+c	
29	1	1	2	42	14	33	175	3+c	
30	1	1	2,2	40	13	35	176	3+c	
31	1	1	2,4	38	13	36	176	3+1	
32	1	1	2,6	36	12	38	176	b	
33	1	1	2,8	35	12	39	177	4	
34	1	1	3	33	11	40	177	4	
35	1	1	3,2	32	11	41	177	4	
36	1	1	3,4	31	10	42	177	4	
				<b>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>					
				/ μL					
37	1	1	1,2	52	18	25	173	3	
38	1	1	1,4	49	17	27	174	3	
39	1	1	1,6	46	16	30	174	3	
40	1	1	1,8	44	15	32	175	3	
41	1	1	2	42	14	33	175	3	
42	1	1	2,2	40	13	35	175	a	
43	1	1	2,4	38	13	36	176	b	
44	1	1	2,6	36	12	38	176	4	
45	1	1	2,8	35	12	39	176	4	
46	1	1	3	33	11	40	177	4	
47	1	1	3,2	32	11	41	177	4	
48	1	1	3,4	31	10	42	177	4	

1 = Additionally, single crystals of  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) could be isolated;

2 = Additionally, single crystals of  $[\text{Co}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) could be isolated;

3 =  $\text{Co} [\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**3**);

4 =  $[\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**);

a = unidentified reaction product;

b = mixture of several phases;

c = unidentified reaction product;

### High-throughput experiment 2:

#### Investigation of the system $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_5\text{L} / \text{NaOH}$

Total volume: 250  $\mu\text{L}$ ; fixed water content 0.992;

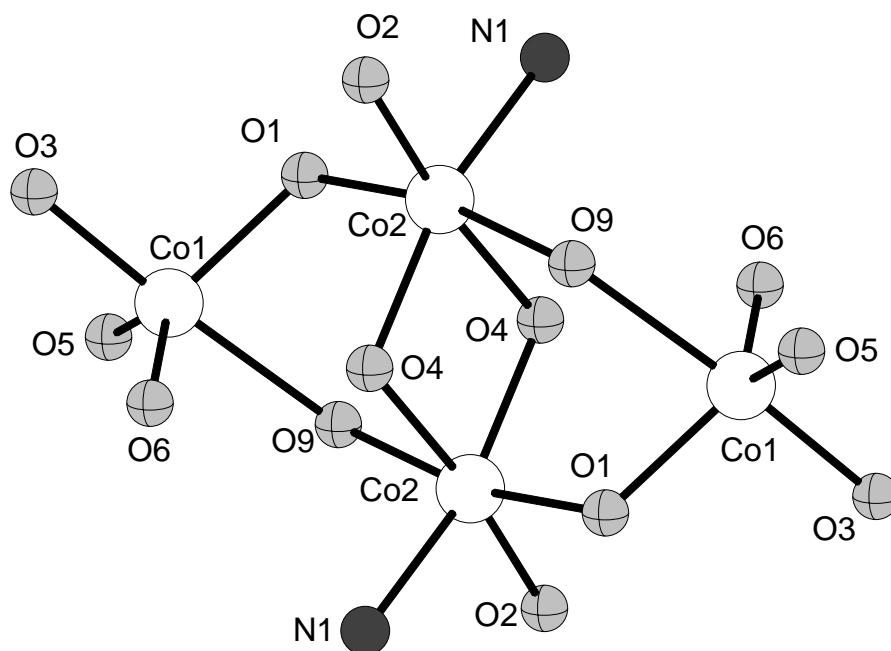
Reaction temperature: 160  $^\circ\text{C}$ , reaction time: 72 h

$M$ [g/mol]		$c$ [mol/L]	$d$ [g/mL]	Weight %	Amount of water mol/L
40.0	NaOH	2.5	1.054	0.095	50.98
183.0	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1.0	1.143	0.160	53.27
339.2	$(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , <b>H<sub>5</sub>L</b>				

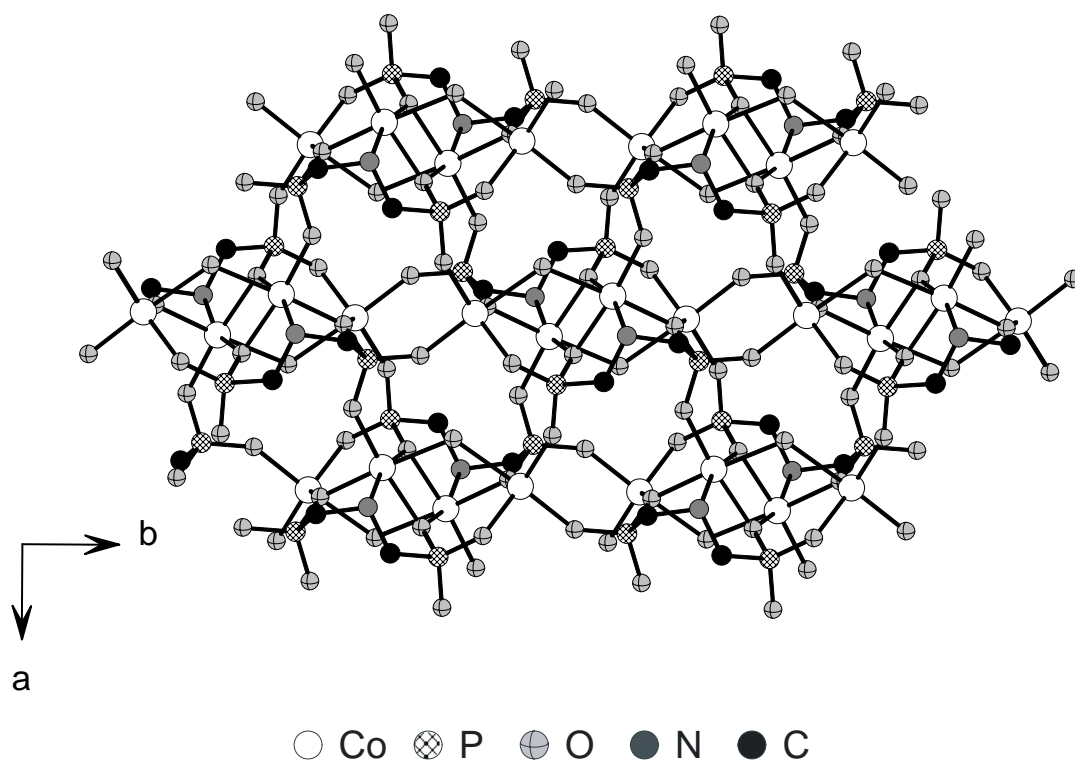
## Anhang 2

#	Molar ratio			Amount				Result
	Co <sup>2+</sup>	H <sub>5</sub> L	NaOH	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / μL	H <sub>5</sub> L / mg	NaOH / μL	H <sub>2</sub> O/ μL	
1	1	1	0	55	19	0	195	2
2	1	1	0.2	50	17	4	196	2
3	1	1	0.4	46	16	7	196	2
4	1	1	0.6	43	14	10	197	2
5	1	1	0.8	40	13	13	198	2
6	1	1	0.9	38	13	14	198	2
7	1	1	1	37	13	15	198	2
8	1	1	1.1	36	12	16	198	2
9	1	1	1.2	35	12	17	199	2
10	1	1	1.3	34	11	17	199	3
11	1	1	1.4	33	11	18	199	3
12	1	1	1.5	32	11	19	199	3
13	1	1	1.6	31	10	20	199	3
14	1	1	1.8	29	10	21	200	3
15	1	1	2	28	9	22	200	3
16	1	1	2.2	26	9	23	200	3+4
17	1	1	2.4	25	9	24	201	1+4
18	1	1	2.6	24	8	25	201	1
19	1	1	3	22	8	27	201	3+4
20	1	1	4	18	6	30	202	4
21	1	1	5	16	5	32	202	5
22	1	1	6	14	5	33	203	5
23	1	1	7	12	4	35	203	5
24	1	1	8	11	4	36	203	5
25	0.5	1	0	37	25	0	213	3
26	0.5	1	1.5	19	13	22	209	3
27	0.5	1	3	12	8	30	208	4
28	0.5	1	4.5	9	6	33	207	5
29	0.5	1	6	7	5	36	207	5
30	0.5	1	7.5	6	4	37	207	5
31	1.5	1	0	66	15	0	184	2
32	1.5	1	1.5	42	9	17	192	2
33	1.5	1	3	30	7	24	196	3+4
34	1.5	1	4.5	24	5	29	198	3+4
35	1.5	1	6	20	4	31	199	5
36	1.5	1	7.5	17	4	33	200	5
37	2	1	0	74	13	0	176	2
38	2	1	0.6	61	10	7	181	2
39	2	1	1.2	53	9	13	185	2
40	2	1	1.8	46	8	17	187	2
41	2	1	2.4	41	7	20	189	2
42	2	1	3	37	6	22	191	2
43	2	1	3.6	34	6	24	192	4
44	2	1	4.2	31	5	26	193	4
45	2	1	4.8	28	5	27	194	1
46	2	1	5.4	26	4	29	195	5
47	2	1	6	25	4	30	196	5
48	2	1	6.6	23	4	30	196	5

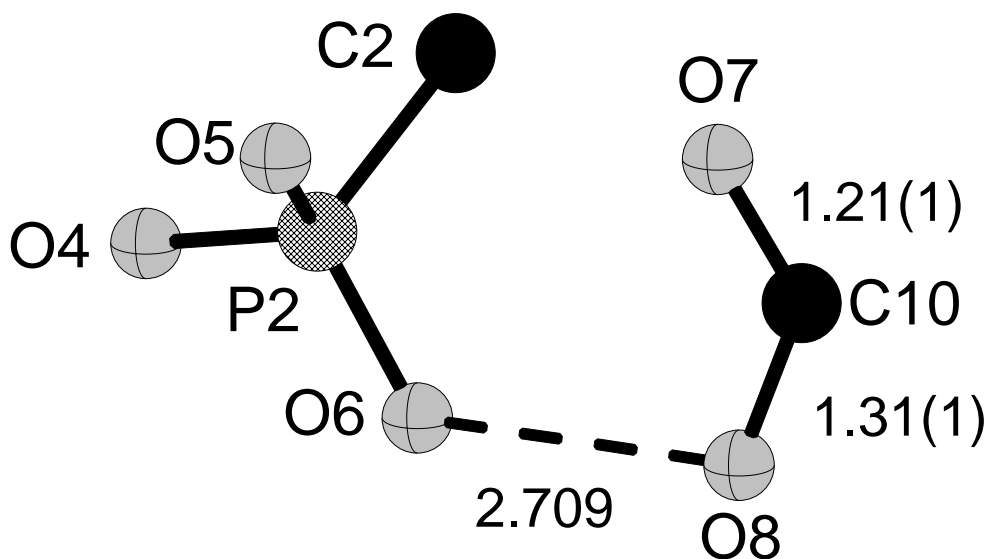
- 1 = ([Co<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH].H<sub>2</sub>O) (1)  
2 = ([Co(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)(OCH)N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH].H<sub>2</sub>O) (2)  
3 = Co [H<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH] (3)  
4 = [Co<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH].3.5H<sub>2</sub>O (4)  
5 = X-ray amorphous



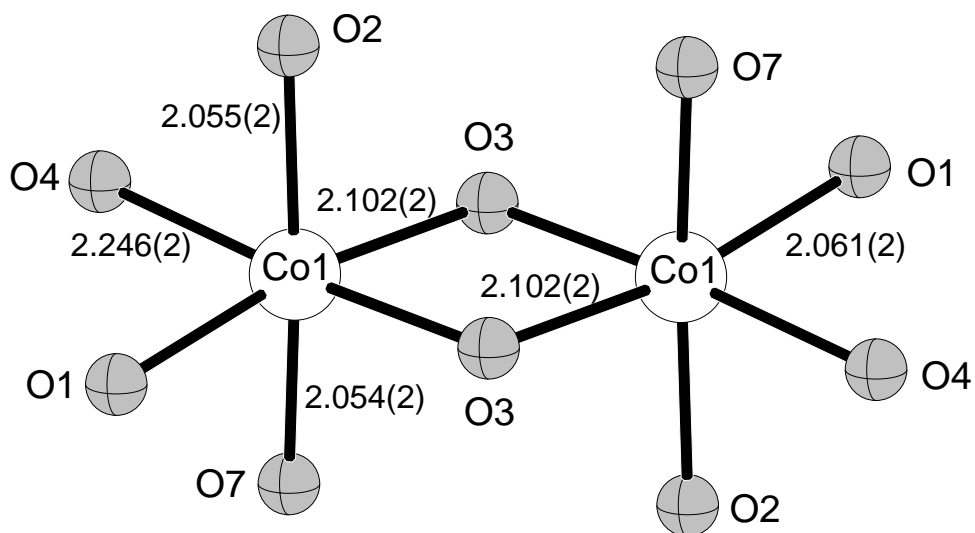
**Figure S1.** Coordination spheres of the Cobalt atoms in  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).



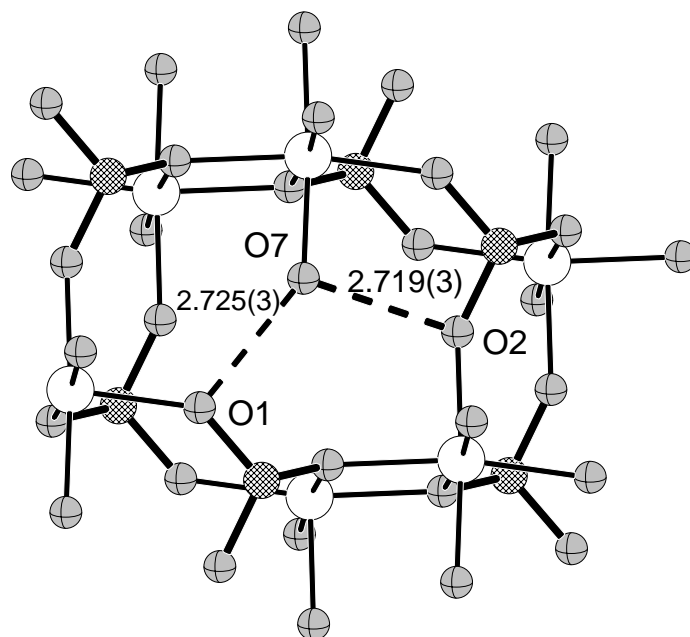
**Figure S2.** Cobalt diphosphonate layer parallel to  $\langle 001 \rangle$  in  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).



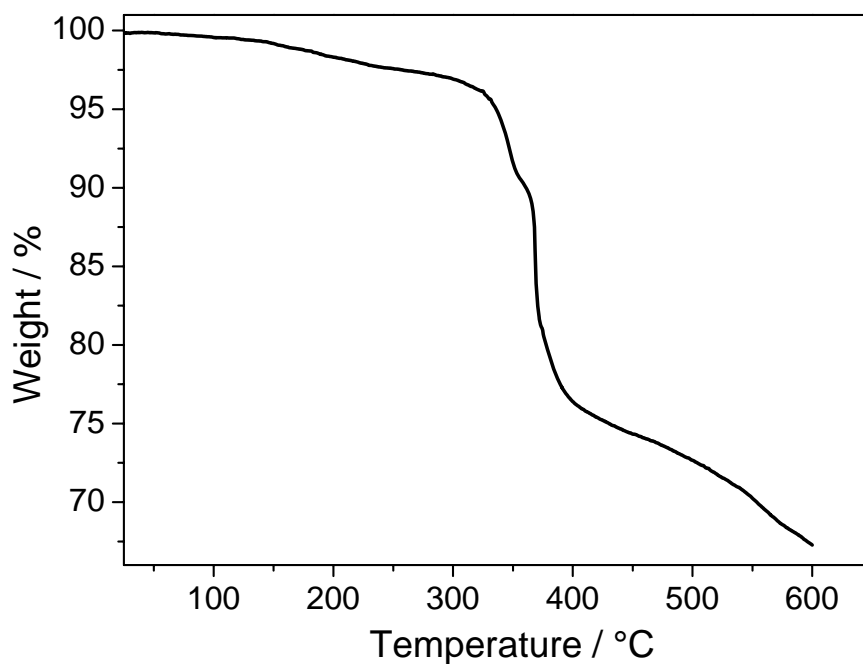
**Figure S3.** Hydrogen bonding between the carboxylic acid group and the phosphonate group  $P(2)O_3^{2-}$  in  $Co_2[(O_3PCH_2)_2N-CH_2C_6H_4-COOH] \cdot H_2O$  (**1**).



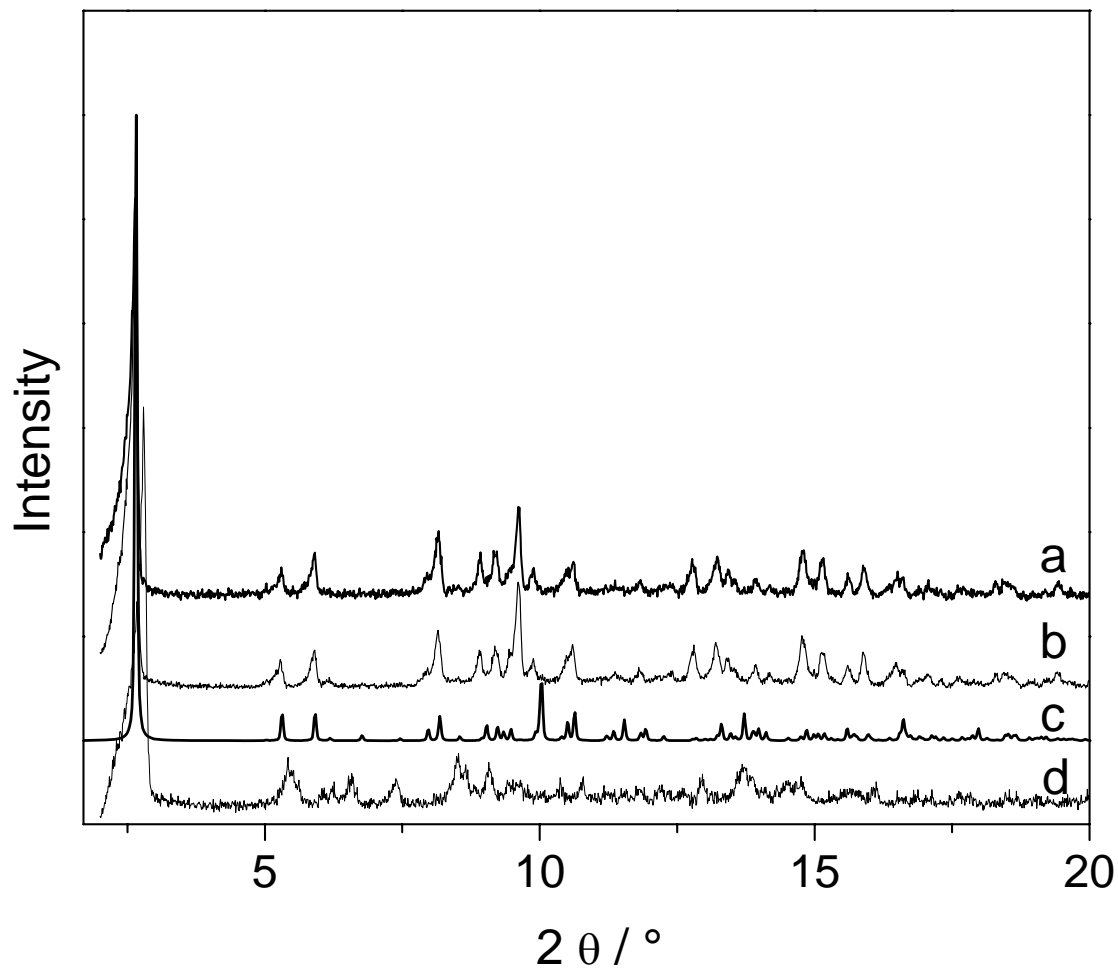
**Figure S4.** Coordination spheres of the Cobalt atoms in  $Co[(O_3PCH_2)(OCH)N-CH_2C_6H_4-COOH] \cdot H_2O$  (**2**).



**Figure S5.** Stabilization of the cobalt phosphonate network through hydrogen bonding in  $\text{Co}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{OCH})\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

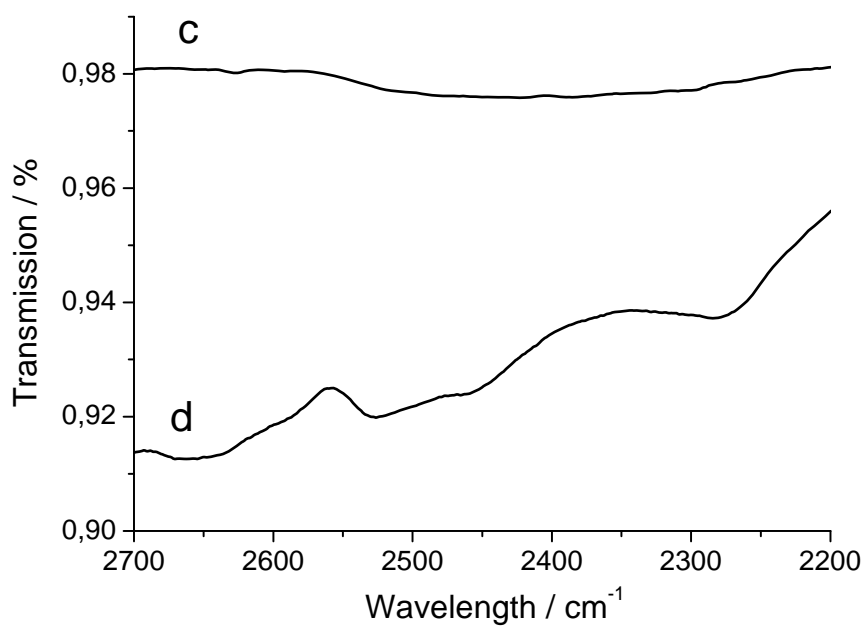


**Figure S6.** TG diagram of  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**3**).

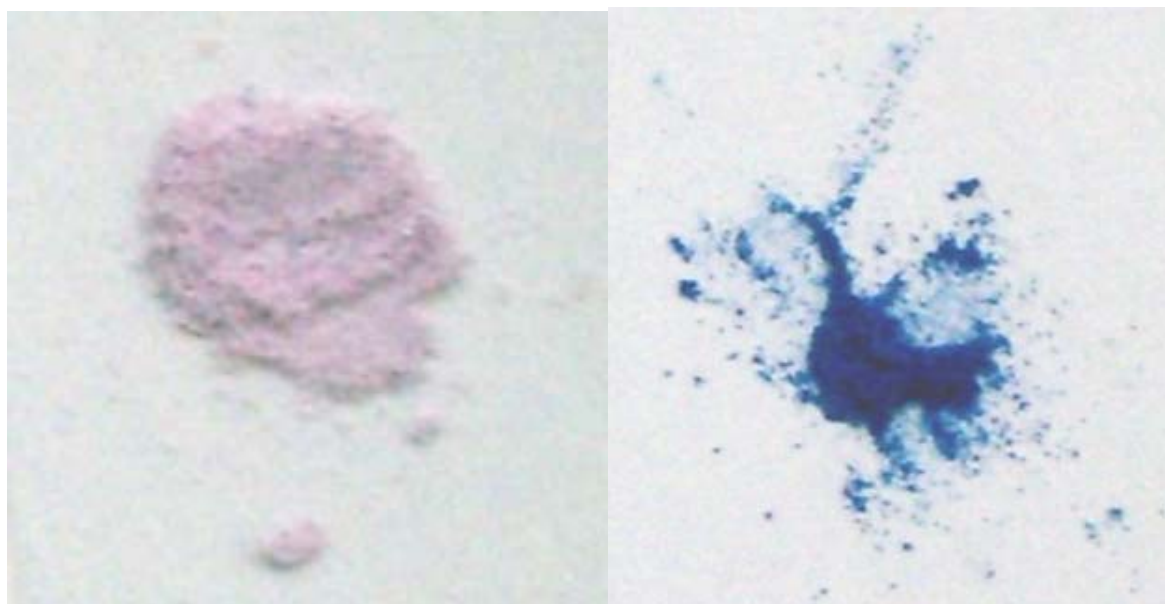


**Figure S7.** XRD powder pattern of (a)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**); (b)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) treated at  $190^\circ\text{C}$ ; (c) theoretical pattern of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**); (d)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).





**Figure S8.** Section of the IR spectra for (c)  $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (**3**), and (d)  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (**4**).



**Figure S9.** Photograph of  $\text{Co}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (**4**) before (left side) and after t

## Anhang 3

### **High-Throughput Investigation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Systematic Study of the System $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH} / \text{NaOH}$**

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Thomas Bein,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Christian-Albrechts-University.

<sup>‡</sup>University of Munich

Prof. Dr. Norbert Stock,  
Institute of Inorganic Chemistry  
Christian-Albrechts-University  
Otto-Hahn-Platz 6-7  
D-24118 Kiel, Germany  
Tel.: +49-431-880-1675  
Fax.: +49-431-880-1775  
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

## **Supporting information**

### Anhang 3

Table S1. Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system CdCl<sub>2</sub> / H<sub>5</sub>L / NaOH in water (T = 150 °C, t = 2d).

#	Molar ratio			Dispensed amounts				final pH	Result
	H5L	NaOH	CdCl <sub>2</sub>	H <sub>5</sub> L mg	H <sub>2</sub> O μL	1M NaOH μL	1M CdCl <sub>2</sub> μL		
1	1	0	1	13	202	0	38	1	1
2	1	0,25	1	13	192	10	38	1	1
3	1	0,5	1	13	183	19	38	1	1
4	1	1	1	13	163	38	38	3	1+2
5	1	1,5	1	13	144	57	38	5	2
6	1	2	1	13	125	77	38	6	2+3
7	1	3	1	13	87	115	38	7	3
8	1	4	1	13	48	153	38	9	4
9	1	5	1	13	10	192	38	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
							<b>2M NaOH</b>		
							<b>μL</b>		
10	1	6	1	13	87	115	38	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
11	1	7	1	13	68	134	38	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
12	1	8	1	13	48	153	38	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
13	1	0	2	13	163	0	77	1	1
14	1	1	2	13	144	19	77	1	1+2
15	1	2	2	13	125	38	77	5	1+2
16	1	3	2	13	106	57	77	5	2+3
17	1	4	2	13	87	77	77	7	4
18	1	5	2	13	68	96	77	9	4
19	1	6	2	13	48	115	77	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
20	1	7	2	13	29	134	77	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
21	1	8	2	13	10	153	77	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
							<b>3.5M NaOH</b>		
							<b>μL</b>		
22	1	10	2	13	54	110	77	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
							<b>2M NaOH</b>		
							<b>/ μL</b>		
23	1	0	3	13	125	0	115	1	1
24	1	1	3	13	106	19	115	1	1+2
25	1	2	3	13	87	38	115	4	3+4
26	1	3	3	13	68	57	115	5	3+4
27	1	5	3	13	29	96	115	9	4
							<b>3.5M NaOH</b>		
							<b>/ μL</b>		
28	1	7	3	13	48	77	115	8	Cd(OH) <sub>2</sub>
29	1	9	3	13	26	99	115	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
30	1	12	3	13	0	131	115	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
							<b>1M NaOH</b>		
							<b>/ μL</b>		
31	2	0	1	13	221	0	19	1	1
32	2	1	1	13	202	19	19	1	1

### Anhang 3

33	2	2	1	13	183	38	19	4	1+2
34	2	3	1	13	163	57	19	5	2
35	2	4	1	13	144	77	19	6	2+3
36	2	5	1	13	125	96	19	6	3+4
37	2	7	1	13	87	134	19	9	4
38	2	8	1	13	68	153	19	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
39	2	10	1	13	29	192	19	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
40	2	12	1	13	0	230	19	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
41	3	0	1	13	227	0	13	1	1
42	3	1	1	13	214	13	13	1	1
43	3	4	1	13	176	51	13	4	2
44	3	8	1	13	125	102	13	5	3
45	3	12	1	13	74	153	13	9	Cd(OH) <sub>2</sub>
46	3	14	1	13	48	179	13	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
47	3	16	1	13	23	204	13	10	Cd(OH) <sub>2</sub>
48	3	18	1	13	0	230	13	10	Cd(OH) <sub>2</sub>

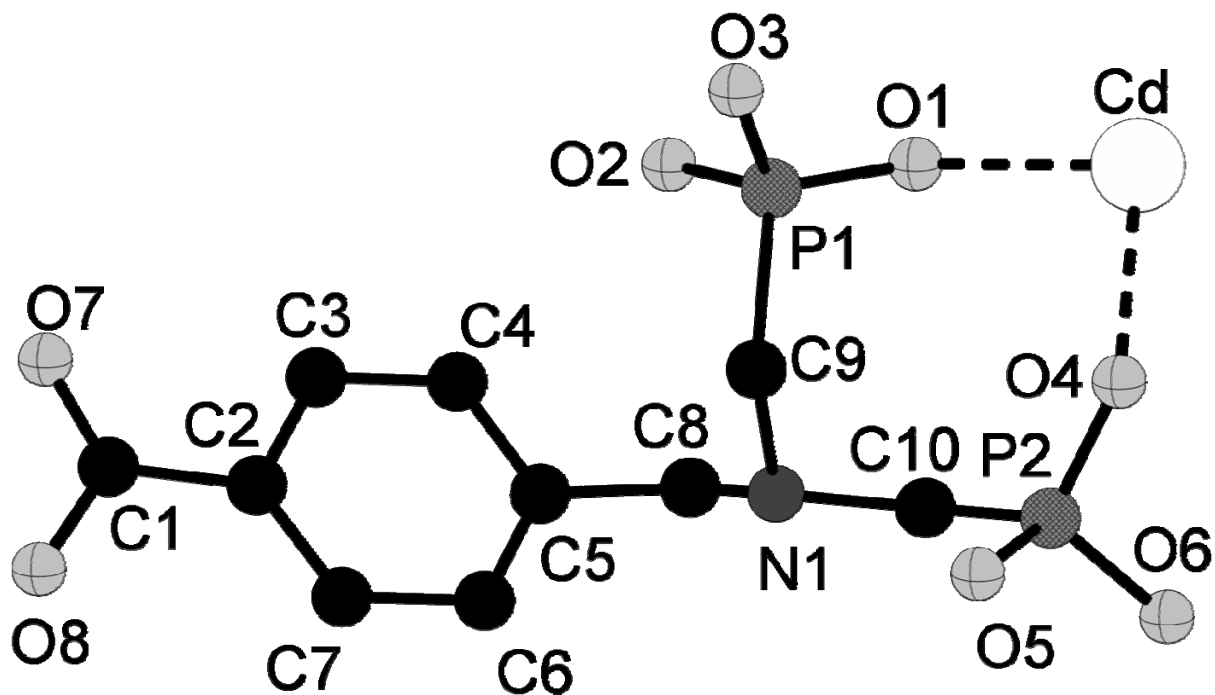


Figure S1. Asymmetric unit of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (1).

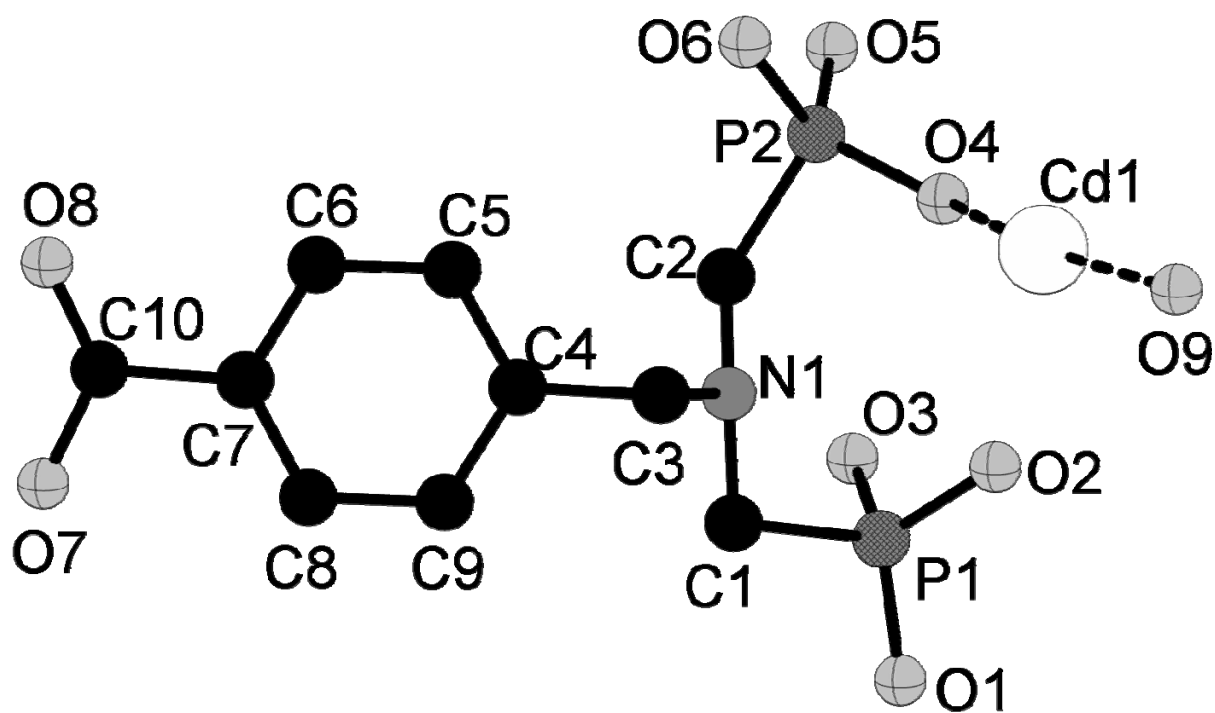


Figure S2. Asymmetric unit of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]$  (2).

## Anhang 4

### **Implementation of a Temperature Gradient Reactor System for the High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds**

Sebastian Bauer and Norbert Stock\*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7,  
D 24098 Kiel, Germany

Prof. Dr. Norbert Stock,  
Institute of Inorganic Chemistry  
Christian-Albrechts-University  
Otto-Hahn-Platz 6-7  
D-24098 Kiel, Germany  
Tel.: +49-431-880-1675  
Fax.: +49-431-880-1775  
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

## **Supporting Information**

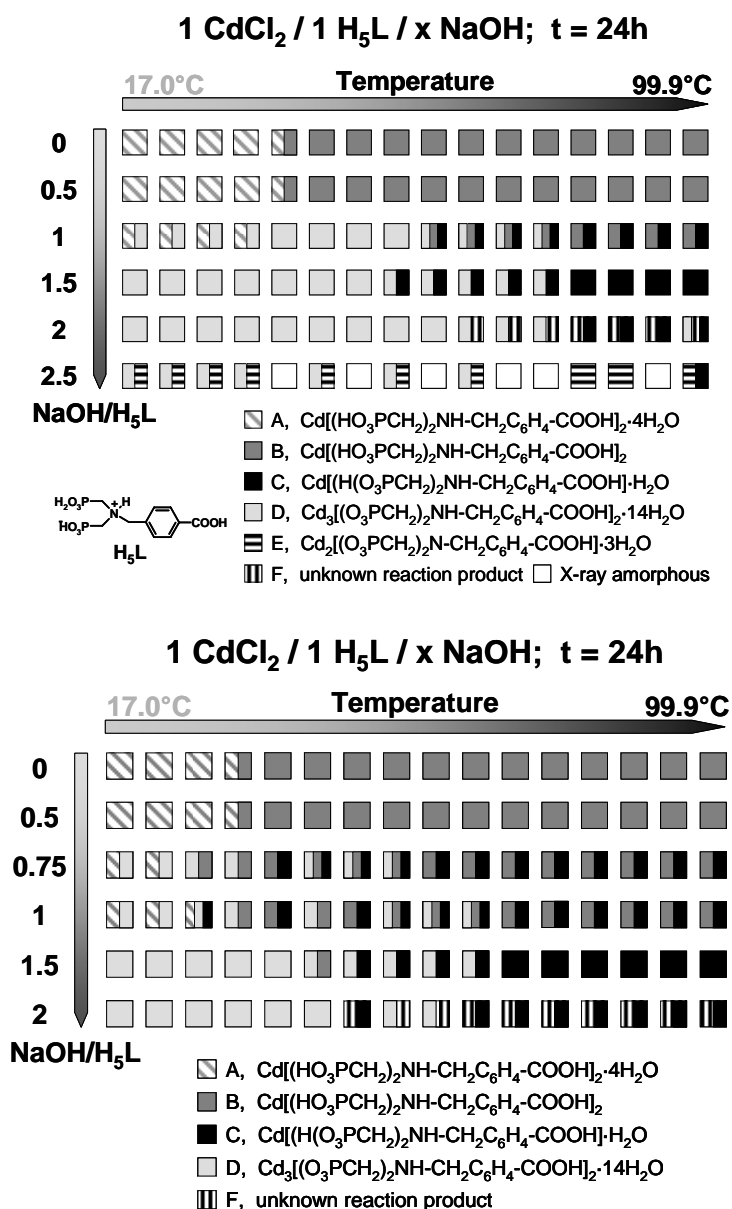


Figure S 1. Crystallization diagram for the HT investigation of the system Cd<sup>2+</sup> : H<sub>5</sub>L : NaOH described in the publication (top) and resulting crystallization diagram of the reproducibility test (bottom). Note the slightly different NaOH range in the second investigation; an additional ratio H<sub>5</sub>L : NaOH = 0.75 was investigated and no H<sub>5</sub>L : NaOH = 2.5 was realized. Despite thorough calibration of the equipment, a small shift in the phase formation is observed, reflecting the sensitivity of the reaction system. Most important, the results of the second set of experiments are consistent with the first.

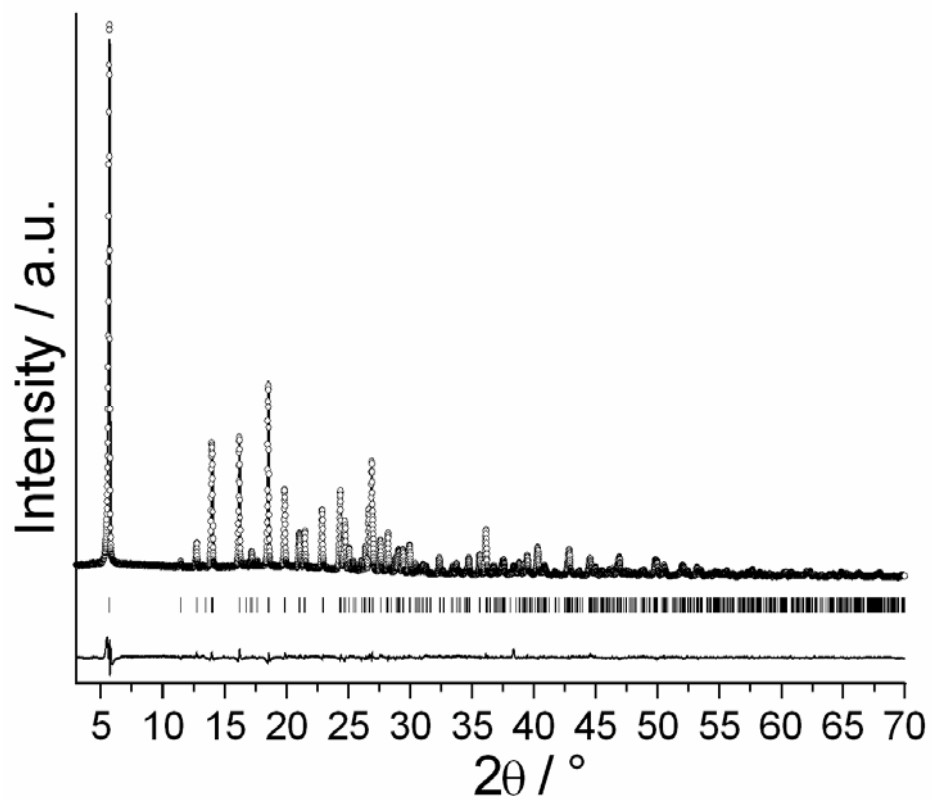


Figure S 2. Final Rietveld plot for the structure determination of Cd[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (A).



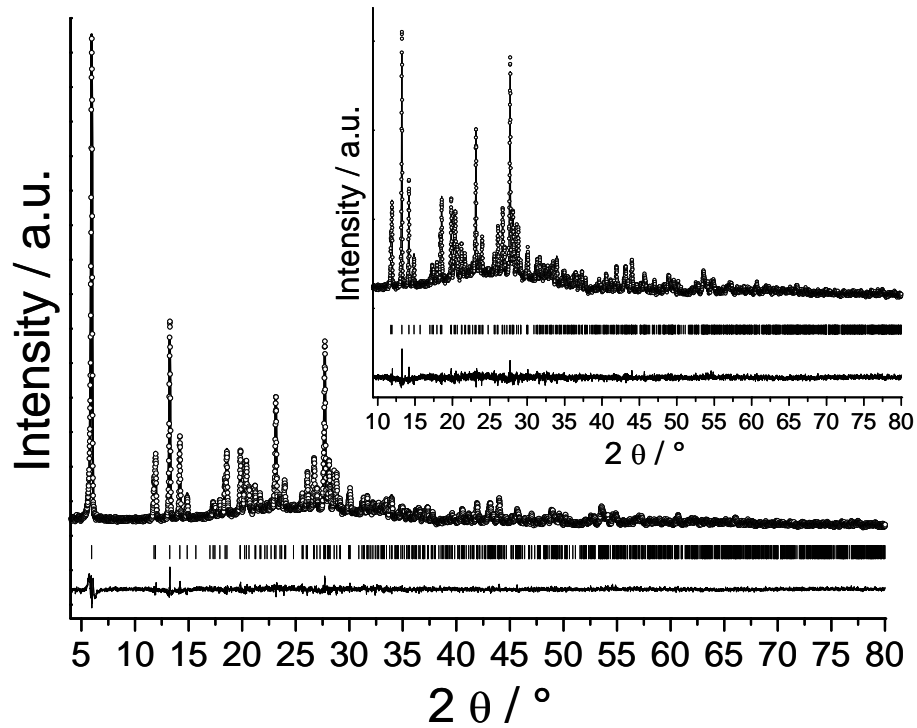


Figure S 3. Final Rietveld plot for the structure determination of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]_2$  (B).

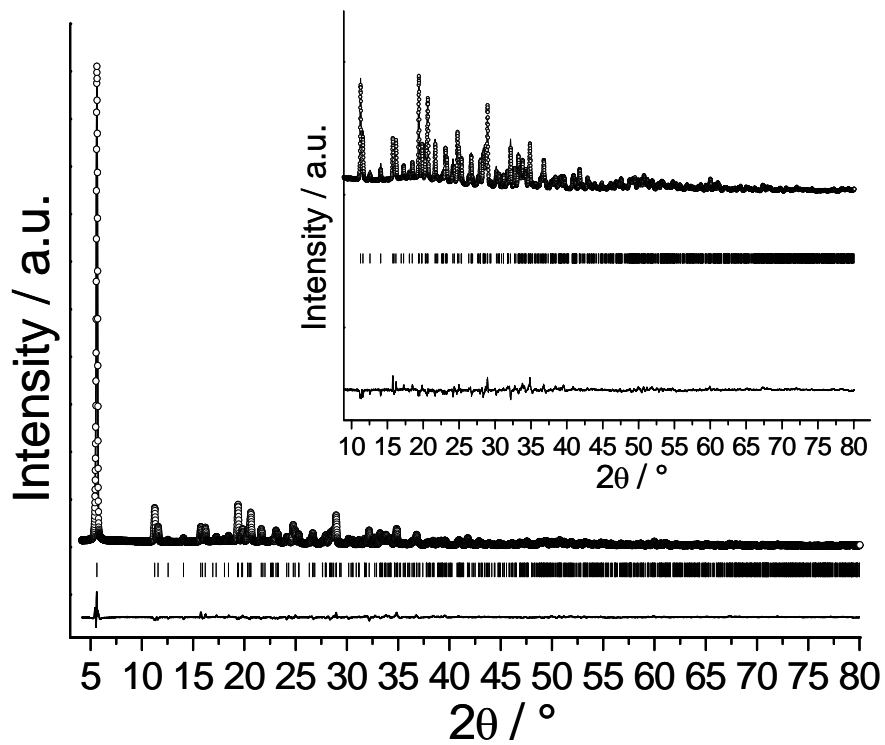


Figure S 4. Final Rietveld plot for the structure determination of  $\text{Cd}[(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C).

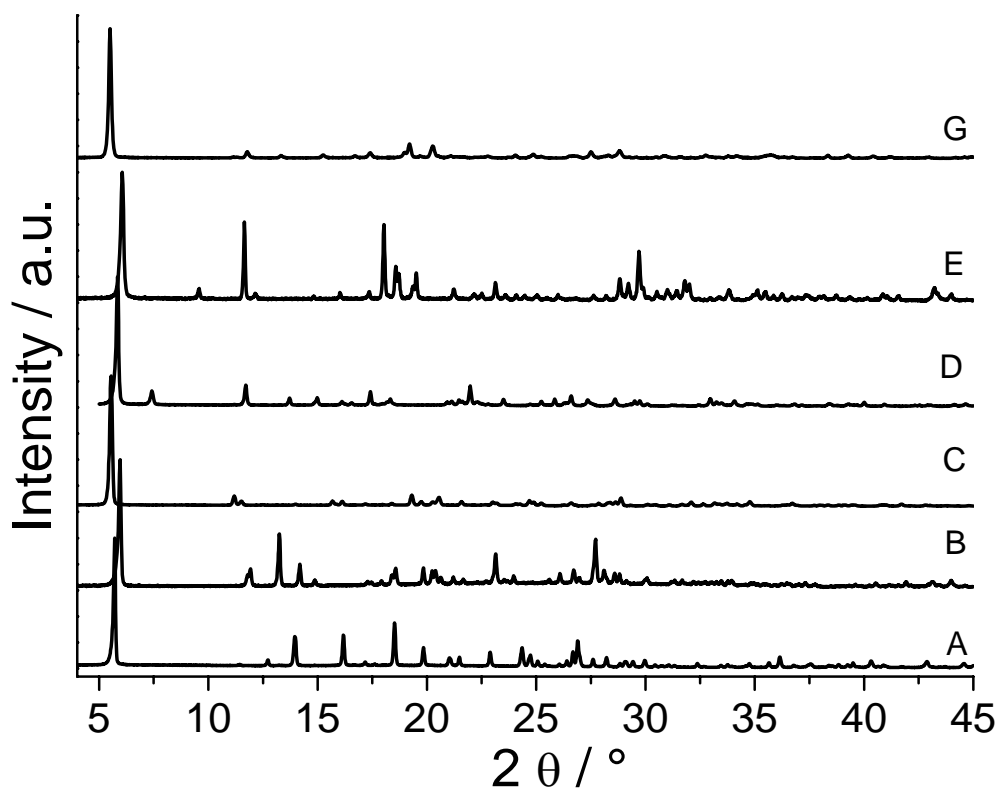


Figure S 5. X-ray powder patterns of  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A),  $\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$  (B),  $\text{Cd}[(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (C),  $\text{Cd}_3[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (D),  $\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (E), and  $\text{Cd}_2[\text{H}((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (G).

## Anhang 4

---

Table S 1. Summary of the phases found in the HT experiments with letter codes as assigned in the following tables.

Code	Formula
A	$\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
B	$\text{Cd}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2$
C	$\text{Cd}[(\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
D	$\text{Cd}_3[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
E	$\text{Cd}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
F	unknown reaction product
X	X-ray amorphous

## Anhang 4

Table S 2. Molar ratios, dispensed amounts, temperatures, final pH and results for the first set of HT experiment for the temperature range from 17.0 to 57.0 °C ( $c(\text{CdCl}_2) = 0.3$  and  $c(\text{NaOH}) = 0.4$ ). The reaction time was 24h. The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S 1.

#	Molar ratio			Dispensed amounts				T [°C]	Final pH	result
	CdCl <sub>2</sub>	H <sub>5</sub> L	NaOH	CdCl <sub>2</sub> [μL]	H <sub>5</sub> L [mg]	NaOH [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]			
1	1	1	0	141	6	0	59	17.0	1	A
2	1	1	0	141	6	0	59	20.7	1	A
3	1	1	0	141	6	0	59	26.9	1	A
4	1	1	0	141	6	0	59	33.6	1	A
5	1	1	0	141	6	0	59	40.3	1	A+B
6	1	1	0	141	6	0	59	47.0	1	B
7	1	1	0	141	6	0	59	53.2	1	B
8	1	1	0	141	6	0	59	57.0	1	B
9	1	1	0.5	119	6	22	59	17.0	2	A
10	1	1	0.5	119	6	22	59	20.7	2	A
11	1	1	0.5	119	6	22	59	26.9	2	A
12	1	1	0.5	119	6	22	59	33.6	2	A
13	1	1	0.5	119	6	22	59	40.3	2	A+B
14	1	1	0.5	119	6	22	59	47.0	2	B
15	1	1	0.5	119	6	22	59	53.2	2	B
16	1	1	0.5	119	6	22	59	57.0	2	B
17	1	1	1	97	6	44	59	17.0	3	A+D
18	1	1	1	97	6	44	59	20.7	3	A+D
19	1	1	1	97	6	44	59	26.9	3	A+D
20	1	1	1	97	6	44	59	33.6	3	A+D
21	1	1	1	97	6	44	59	40.3	5	D
22	1	1	1	97	6	44	59	47.0	5	D
23	1	1	1	97	6	44	59	53.2	5	D
24	1	1	1	97	6	44	59	57.0	5	D
25	1	1	1.5	75	6	66	59	17.0	3	D
26	1	1	1.5	75	6	66	59	20.7	3	D
27	1	1	1.5	75	6	66	59	26.9	5	D
28	1	1	1.5	75	6	66	59	33.6	5	D
29	1	1	1.5	75	6	66	59	40.3	5	D
30	1	1	1.5	75	6	66	59	47.0	5	D
31	1	1	1.5	75	6	66	59	53.2	5	D
32	1	1	1.5	75	6	66	59	57.0	5	D+C
33	1	1	2	53	6	88	59	17.0	6	D
34	1	1	2	53	6	88	59	20.7	6	D
35	1	1	2	53	6	88	59	26.9	6	D
36	1	1	2	53	6	88	59	33.6	6	D
37	1	1	2	53	6	88	59	40.3	6	D
38	1	1	2	53	6	88	59	47.0	6	D
39	1	1	2	53	6	88	59	53.2	6	D
40	1	1	2	53	6	88	59	57.0	6	D
41	1	1	2.5	30	6	111	59	17.0	7	D+E
42	1	1	2.5	30	6	111	59	20.7	7	D+E
43	1	1	2.5	30	6	111	59	26.9	7	D+E
44	1	1	2.5	30	6	111	59	33.6	7	D+E
45	1	1	2.5	30	6	111	59	40.3	7	X
46	1	1	2.5	30	6	111	59	47.0	7	D+E
47	1	1	2.5	30	6	111	59	53.2	7	X
48	1	1	2.5	30	6	111	59	57.0	7	D+E

## Anhang 4

Table S 3. Molar ratios, dispensed amounts, temperatures, final pH and results for the first set of HT experiment for the temperature range from 59.9 to 99.9 °C ( $c(\text{CdCl}_2) = 0.3$  and  $c(\text{NaOH}) = 0.4$ ). The reaction time was 24h. The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S 1.

#	Molar ratio			Dispensed amounts				T [°C]	Final pH	result
	CdCl <sub>2</sub>	H <sub>5</sub> L	NaOH	CdCl <sub>2</sub> [μL]	H <sub>5</sub> L [mg]	NaOH [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]			
1	1	1	0	141	6	0	59	59.9	1	B
2	1	1	0	141	6	0	59	63.7	1	B
3	1	1	0	141	6	0	59	69.8	1	B
4	1	1	0	141	6	0	59	76.5	1	B
5	1	1	0	141	6	0	59	83.2	1	B
6	1	1	0	141	6	0	59	90.0	1	B
7	1	1	0	141	6	0	59	96.1	1	B
8	1	1	0	141	6	0	59	99.9	1	B
9	1	1	0.5	119	6	22	59	59.9	2	B
10	1	1	0.5	119	6	22	59	63.7	2	B
11	1	1	0.5	119	6	22	59	69.8	2	B
12	1	1	0.5	119	6	22	59	76.5	2	B
13	1	1	0.5	119	6	22	59	83.2	2	B
14	1	1	0.5	119	6	22	59	90.0	2	B
15	1	1	0.5	119	6	22	59	96.1	2	B
16	1	1	0.5	119	6	22	59	99.9	2	B
17	1	1	1	97	6	44	59	59.9	5	D+B+C
18	1	1	1	97	6	44	59	63.7	5	D+B+C
19	1	1	1	97	6	44	59	69.8	5	D+B+C
20	1	1	1	97	6	44	59	76.5	4	D+B+C
21	1	1	1	97	6	44	59	83.2	4	B+C
22	1	1	1	97	6	44	59	90.0	5	B+C
23	1	1	1	97	6	44	59	96.1	5	B+C
24	1	1	1	97	6	44	59	99.9	5	B+C
25	1	1	1.5	75	6	66	59	59.9	7	D+C
26	1	1	1.5	75	6	66	59	63.7	7	D+C
27	1	1	1.5	75	6	66	59	69.8	6	D+C
28	1	1	1.5	75	6	66	59	76.5	6	D+C
29	1	1	1.5	75	6	66	59	83.2	7	C
30	1	1	1.5	75	6	66	59	90.0	7	C
31	1	1	1.5	75	6	66	59	96.1	7	C
32	1	1	1.5	75	6	66	59	99.9	7	C
33	1	1	2	53	6	88	59	59.9	5	D
34	1	1	2	53	6	88	59	63.7	8	D+F
35	1	1	2	53	6	88	59	69.8	7	D+F
36	1	1	2	53	6	88	59	76.5	8	D+F
37	1	1	2	53	6	88	59	83.2	7	F+C
38	1	1	2	53	6	88	59	90.0	7	F+C
39	1	1	2	53	6	88	59	96.1	6	F+C
40	1	1	2	53	6	88	59	99.9	7	D+F+C
41	1	1	2.5	30	6	111	59	59.9	8	X
42	1	1	2.5	30	6	111	59	63.7	8	D+E
43	1	1	2.5	30	6	111	59	69.8	7	X
44	1	1	2.5	30	6	111	59	76.5	7	X
45	1	1	2.5	30	6	111	59	83.2	8	E
46	1	1	2.5	30	6	111	59	90.0	8	E
47	1	1	2.5	30	6	111	59	96.1	8	X
48	1	1	2.5	30	6	111	59	99.9	8	E+C

## Anhang 4

Table S 4. Molar ratios, dispensed amounts, temperatures, final pH and results for the reproducibility test of the first set of HT experiment for the temperature range from 17.0 to 57.0 °C ( $c(\text{CdCl}_2) = 0.3$  and  $c(\text{NaOH}) = 0.4$ ). The reaction time was 24h. The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S 1.

#	Molar ratio			Dispensed amounts				T [°C]	Final pH	result
	CdCl <sub>2</sub>	H <sub>5</sub> L	NaOH	CdCl <sub>2</sub> [μL]	H <sub>5</sub> L [mg]	NaOH [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]			
1	1	1	0	59	6	0	141	17.0	1	A
2	1	1	0	59	6	0	141	20.7	1	A
3	1	1	0	59	6	0	141	26.9	1	A
4	1	1	0	59	6	0	141	33.6	1	A+B
5	1	1	0	59	6	0	141	40.3	1	B
6	1	1	0	59	6	0	141	47.0	1	B
7	1	1	0	59	6	0	141	53.2	1	B
8	1	1	0	59	6	0	141	57.0	1	B
9	1	1	0.5	59	6	22	119	17.0	2	A
10	1	1	0.5	59	6	22	119	20.7	2	A
11	1	1	0.5	59	6	22	119	26.9	2	A
12	1	1	0.5	59	6	22	119	33.6	2	A+B
13	1	1	0.5	59	6	22	119	40.3	2	B
14	1	1	0.5	59	6	22	119	47.0	2	B
15	1	1	0.5	59	6	22	119	53.2	2	B
16	1	1	0.5	59	6	22	119	57.0	2	B
17	1	1	0.75	59	6	33	108	17.0	3	A+D
18	1	1	0.75	59	6	33	108	20.7	3	A+D
19	1	1	0.75	59	6	33	108	26.9	3	D+B
20	1	1	0.75	59	6	33	108	33.6	3	D+B
21	1	1	0.75	59	6	33	108	40.3	5	B+C
22	1	1	0.75	59	6	33	108	47.0	5	D+B+C
23	1	1	0.75	59	6	33	108	53.2	5	D+B+C
24	1	1	0.75	59	6	33	108	57.0	5	D+B+C
25	1	1	1	59	6	44	97	17.0	6	A+D
26	1	1	1	59	6	44	97	20.7	6	A+D
27	1	1	1	59	6	44	97	26.9	6	A+B+C
28	1	1	1	59	6	44	97	33.6	6	D+B
29	1	1	1	59	6	44	97	40.3	6	B+C
30	1	1	1	59	6	44	97	47.0	6	D+B
31	1	1	1	59	6	44	97	53.2	6	B+C
32	1	1	1	59	6	44	97	57.0	6	D+B+C
33	1	1	1.5	59	6	66	75	17.0	7	D
34	1	1	1.5	59	6	66	75	20.7	7	D
35	1	1	1.5	59	6	66	75	26.9	7	D
36	1	1	1.5	59	6	66	75	33.6	7	D
37	1	1	1.5	59	6	66	75	40.3	7	D
38	1	1	1.5	59	6	66	75	47.0	7	D+B
39	1	1	1.5	59	6	66	75	53.2	7	D+C
40	1	1	1.5	59	6	66	75	57.0	7	D+C
41	1	1	2	59	6	88	53	17.0	8	D
42	1	1	2	59	6	88	53	20.7	8	D
43	1	1	2	59	6	88	53	26.9	8	D
44	1	1	2	59	6	88	53	33.6	8	D
45	1	1	2	59	6	88	53	40.3	8	D
46	1	1	2	59	6	88	53	47.0	8	D
47	1	1	2	59	6	88	53	53.2	8	F+C
48	1	1	2	59	6	88	53	57.0	8	D+F

## Anhang 4

Table S 5. Molar ratios, dispensed amounts, temperatures, final pH and results for the reproducibility test of the first HT experiment for the temperature range from 59.9 to 99.9 °C ( $c(\text{CdCl}_2) = 0.3$  and  $c(\text{NaOH}) = 0.4$ ). The reaction time was 24h. The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S 1.

#	Molar ratio			Dispensed amounts				T [°C]	Final pH	result
	CdCl <sub>2</sub>	H <sub>5</sub> L	NaOH	CdCl <sub>2</sub> [μL]	H <sub>5</sub> L [mg]	NaOH [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]			
1	1	1	0	59	6	0	141	59.9	1	B
2	1	1	0	59	6	0	141	63.7	1	B
3	1	1	0	59	6	0	141	69.8	1	B
4	1	1	0	59	6	0	141	76.5	1	B
5	1	1	0	59	6	0	141	83.2	1	B
6	1	1	0	59	6	0	141	90.0	1	B
7	1	1	0	59	6	0	141	96.1	1	B
8	1	1	0	59	6	0	141	99.9	1	B
9	1	1	0.5	59	6	22	119	59.9	2	B
10	1	1	0.5	59	6	22	119	63.7	2	B
11	1	1	0.5	59	6	22	119	69.8	2	B
12	1	1	0.5	59	6	22	119	76.5	2	B
13	1	1	0.5	59	6	22	119	83.2	2	B
14	1	1	0.5	59	6	22	119	90.0	2	B
15	1	1	0.5	59	6	22	119	96.1	2	B
16	1	1	0.5	59	6	22	119	99.9	2	B
17	1	1	0.75	59	6	33	108	59.9	5	B+C
18	1	1	0.75	59	6	33	108	63.7	5	B+C
19	1	1	0.75	59	6	33	108	69.8	5	B+C
20	1	1	0.75	59	6	33	108	76.5	5	B+C
21	1	1	0.75	59	6	33	108	83.2	5	B+C
22	1	1	0.75	59	6	33	108	90.0	5	B+C
23	1	1	0.75	59	6	33	108	96.1	5	B+C
24	1	1	0.75	59	6	33	108	99.9	5	B+C
25	1	1	1	59	6	44	97	59.9	6	D+B+C
26	1	1	1	59	6	44	97	63.7	6	D+B+C
27	1	1	1	59	6	44	97	69.8	6	B+C
28	1	1	1	59	6	44	97	76.5	6	B+C
29	1	1	1	59	6	44	97	83.2	6	B+C
30	1	1	1	59	6	44	97	90.0	6	B+C
31	1	1	1	59	6	44	97	96.1	6	B+C
32	1	1	1	59	6	44	97	99.9	6	B+C
33	1	1	1.5	59	6	66	75	59.9	6	D+C
34	1	1	1.5	59	6	66	75	63.7	6	D+C
35	1	1	1.5	59	6	66	75	69.8	6	C
36	1	1	1.5	59	6	66	75	76.5	6	C
37	1	1	1.5	59	6	66	75	83.2	6	C
38	1	1	1.5	59	6	66	75	90.0	6	C
39	1	1	1.5	59	6	66	75	96.1	6	C
40	1	1	1.5	59	6	66	75	99.9	6	C
41	1	1	2	59	6	88	53	59.9	6	D+F
42	1	1	2	59	6	88	53	63.7	6	F+C
43	1	1	2	59	6	88	53	69.8	6	F+C
44	1	1	2	59	6	88	53	76.5	6	F+C
45	1	1	2	59	6	88	53	83.2	6	F+C
46	1	1	2	59	6	88	53	90.0	6	F+C
47	1	1	2	59	6	88	53	96.1	6	F+C
48	1	1	2	59	6	88	53	99.9	6	F+C

## Anhang 5

**[Cd<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>((O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH)<sub>2</sub>].11H<sub>2</sub>O:**

**A layered Cadmium Phosphonate with Reversible  
Dehydration/Hydration Properties**

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Jérôme Marrot,<sup>‡</sup> Thomas Devic,<sup>‡</sup> Gérard Férey,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118 Kiel, Germany

<sup>‡</sup> Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

# Supporting Information



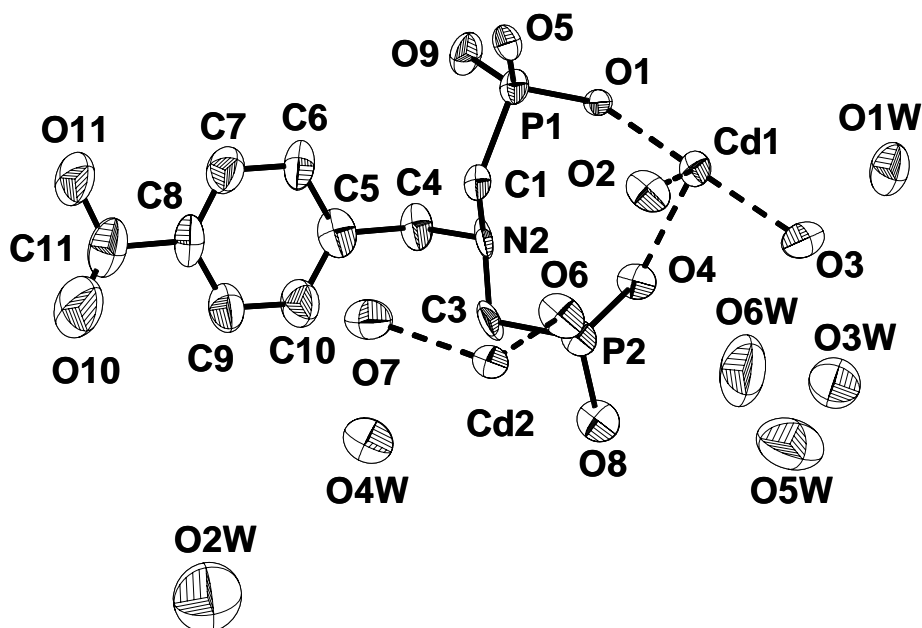


Figure S1. Asymmetric unit of  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

The thermal ellipsoids are shown at the 75 % probability level.

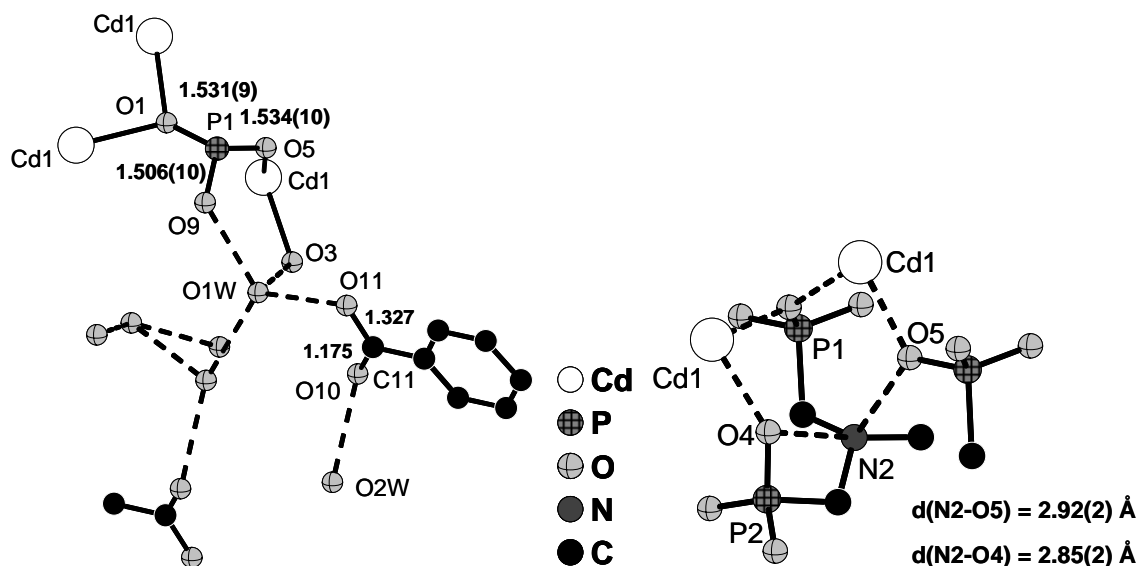


Figure S2. The analysis of the P1-O distances as well as the N2...O interactions show that in  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  the N-atom is protonated.

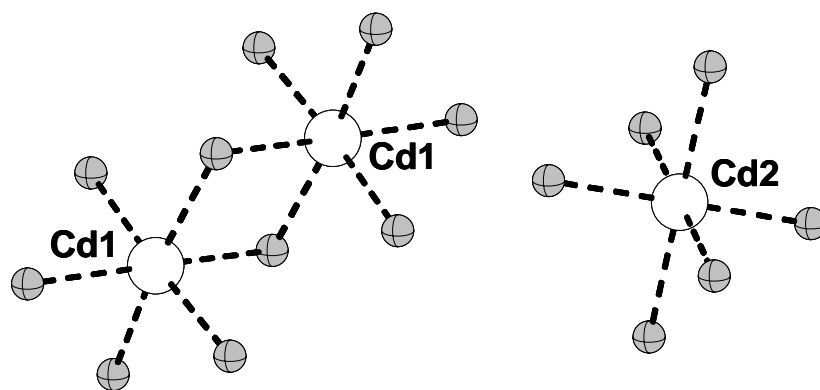


Figure S3. In  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , The Cd1 atoms form Cd<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-dimers (left) of edge-sharing Cd1O<sub>6</sub> octahedra, and Cd2 isolated CdO<sub>6</sub> octahedra (right).

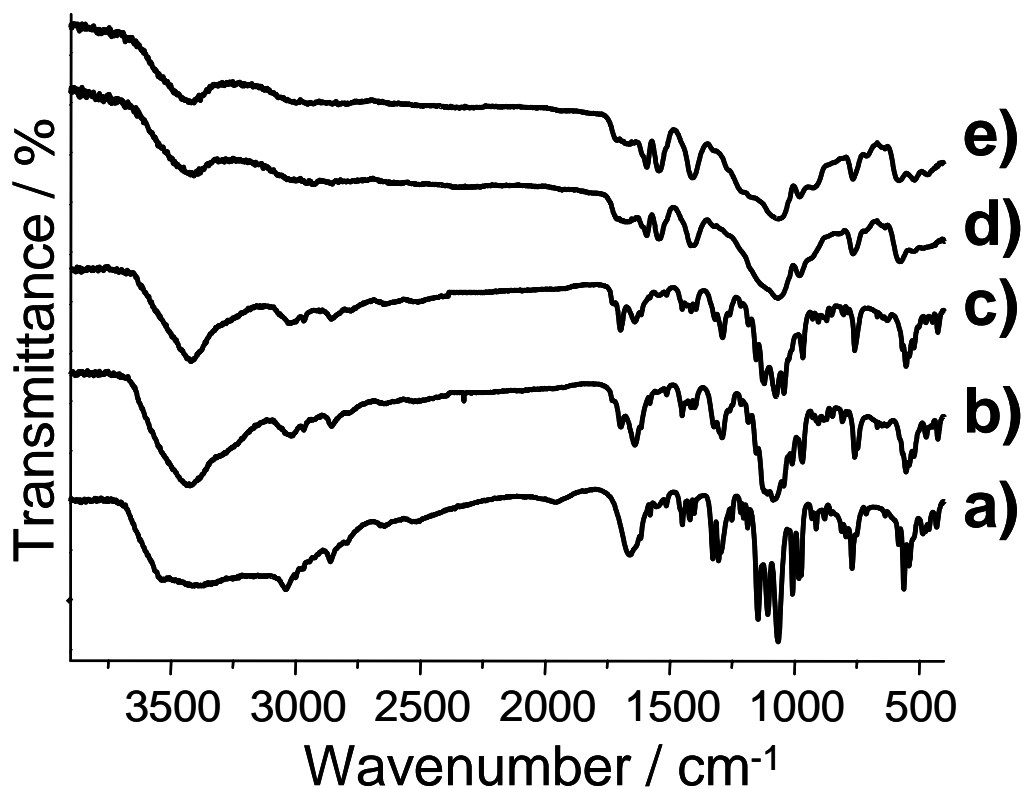


Figure S4. IR spectra of as-synthesized  $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (a), heated over night to 60 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d), and 250 °C (e).

## Anhang 6

### **Synthesis and Characterization of Four New Metal 5-Phosphonoisophthalates Discovered by High- Throughput Experimentation**

Sebastian Bauer and Norbert Stock\*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7,  
D 24098 Kiel, Germany,

Prof. Dr. Norbert Stock,  
Institute of Inorganic Chemistry  
Christian-Albrechts-University  
Otto-Hahn-Platz 6-7  
D-24098 Kiel, Germany  
Tel.: +49-431-880-1675  
Fax.: +49-431-880-1775  
E-mail: [stock@ac.uni-kiel.de](mailto:stock@ac.uni-kiel.de)

## **Supporting Information**

## Anhang 6

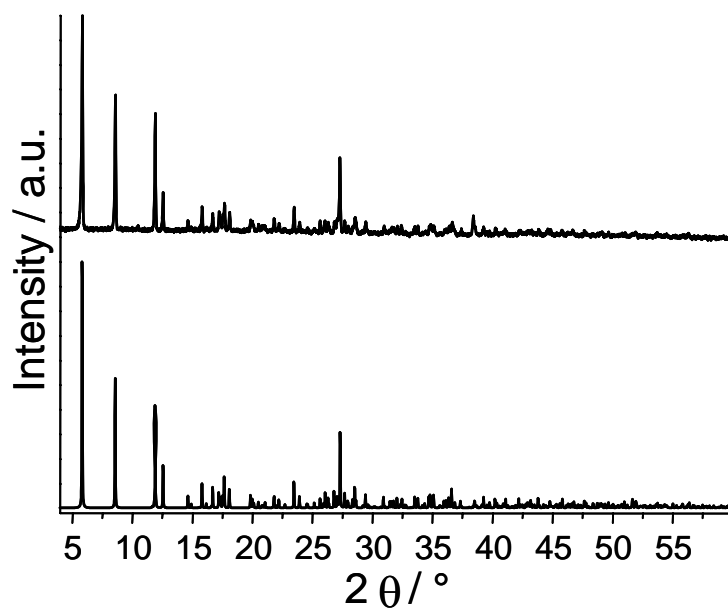
Table S1. Molar ratios and dosed amounts of starting compounds for the discovery library. The concentration of the aqueous metal salt solutions was 1 M and the aqueous NaOH solution was 2.5 M.

#	Metal Salt	Molar Ratios			Dosed Amounts of Starting Compounds			
		Metal	H <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> L	NaOH	H <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> L [mg]	H <sub>2</sub> O [μL]	NaOH [μL]	Metal Salt [μL]
1	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
2	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
3	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
4	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
5	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
6(*)	SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	1	0	8	187	0	53
7	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
8	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
9	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
10	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
11	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
12	SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	1	12	8	60	127	53
13(*)	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
14	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
15	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
16	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
17	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
18	SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	1	0	8	134	0	106
19	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
20	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
21	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
22	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
23	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
24	SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	1	12	8	7	127	106
25	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
26	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
27	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
28	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
29	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
30	SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	2	0	8	214	0	26
31	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	2	12	8	150	64	26
32	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	2	12	8	150	64	26
33	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	2	12	8	150	64	26

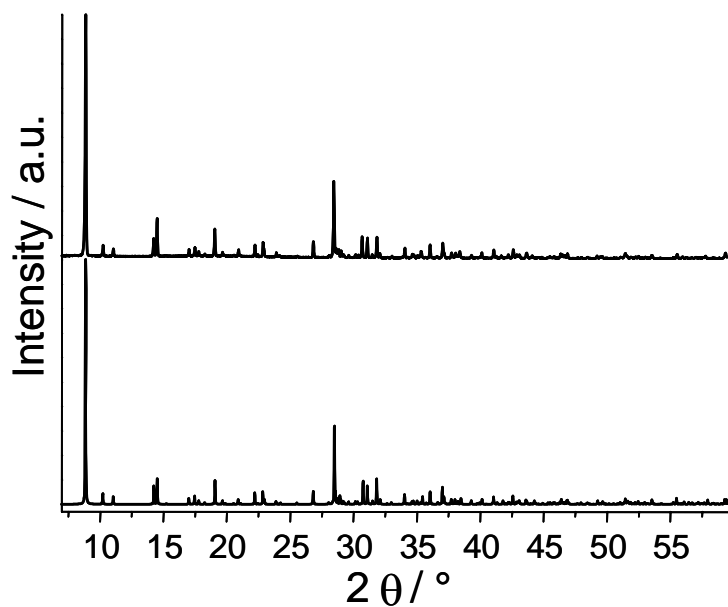
## Anhang 6

34	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2	12	8	150	64	26
35	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2	12	8	150	64	26
36	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2	12	8	150	64	26
37	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
38(*)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
39	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
40	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
41	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
42	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	8	198	16	26
43	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106
44	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106
45	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106
46(*)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106
47	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106
48	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	1	3	8	102	32	106

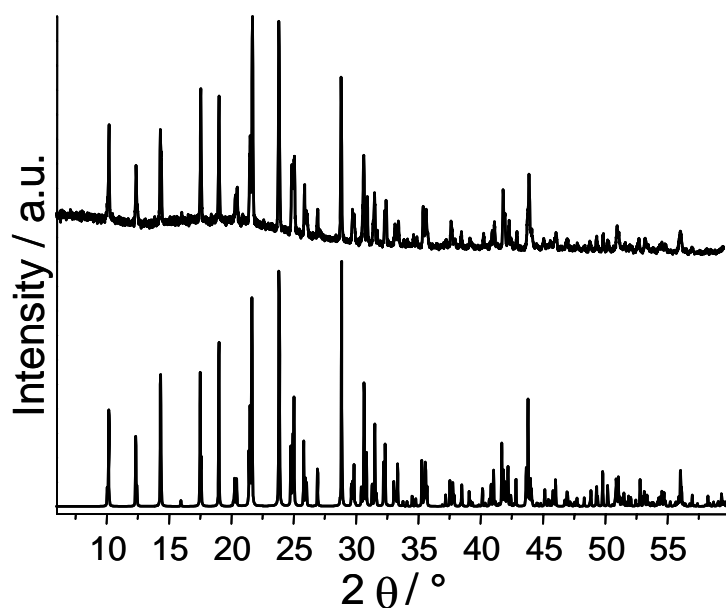
(\*) From these reaction mixtures, single-crystals have been isolated for single-crystal structure determination by X-ray diffraction.



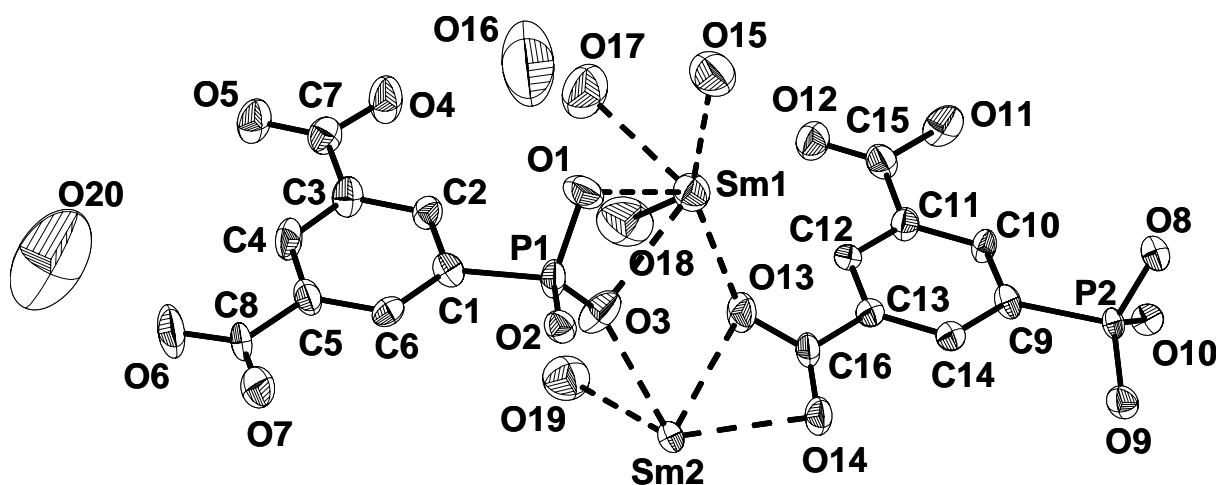
**Fig. S1** Experimental (top) and theoretical (bottom) powder XRD pattern of  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).



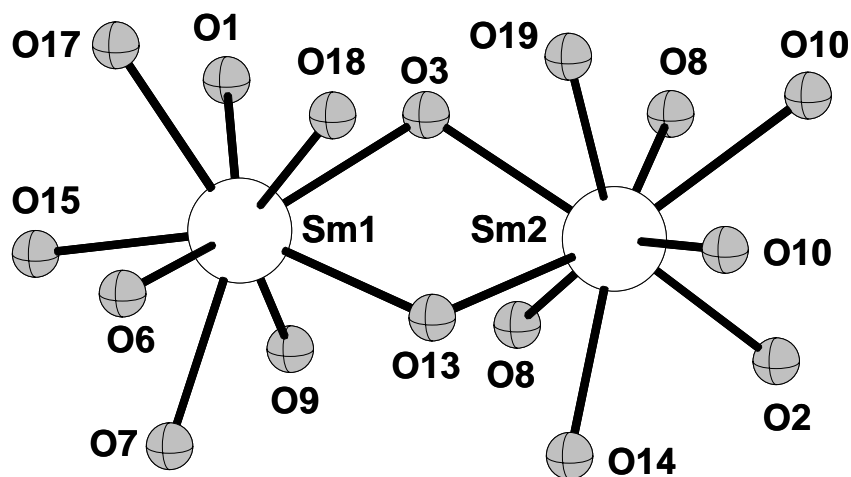
**Fig. S2.** Experimental (top) and theoretical (bottom) powder XRD pattern of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



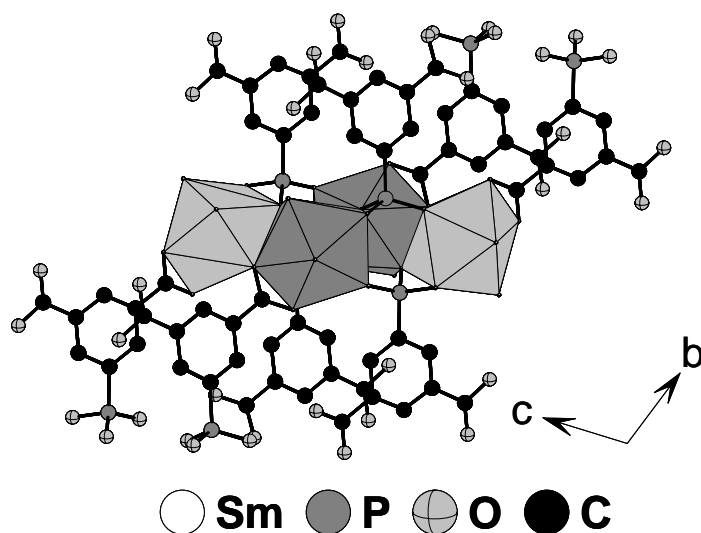
**Fig. S3.** Experimental (top) and theoretical (bottom) powder XRD pattern of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**).



**Fig. S4** Asymmetric unit of  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). The thermal ellipsoids are shown at the 80% probability level.

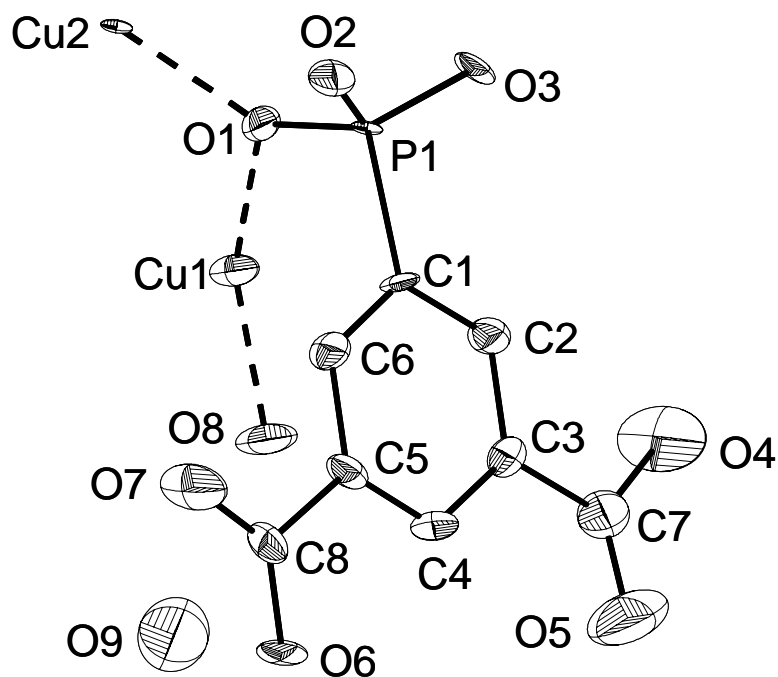


**Fig. S5.** Both  $\text{Sm}^{3+}$  ions in  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) are coordinated by nine oxygen atoms.

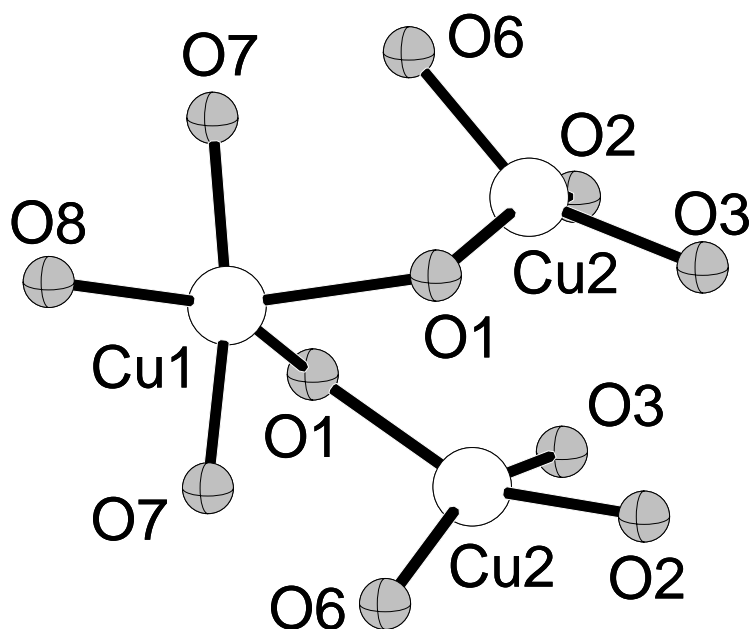


**Fig. S6.** Chains of edge-sharing  $\text{SmO}_9$ -polyhedra with  $\text{HL}^{3-}$  oriented perpendicular to these chains as observed in  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**). ( $\text{Sm1O}_9$  polyhedra are presented in light gray and  $\text{Sm2O}_9$  polyhedra in dark gray).

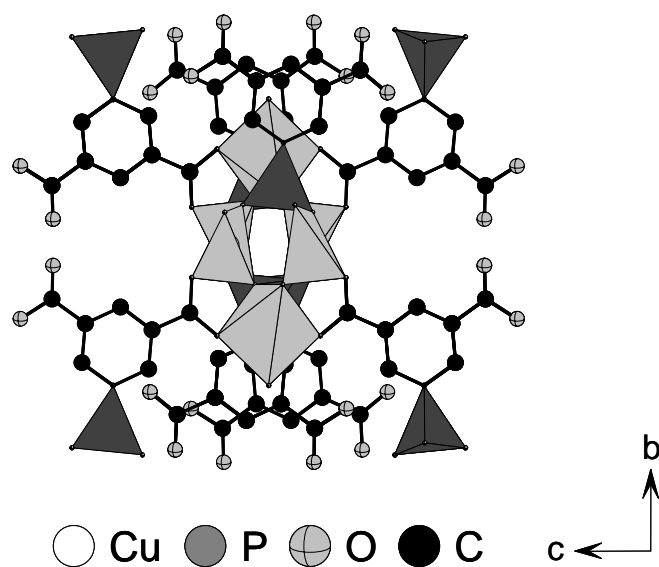




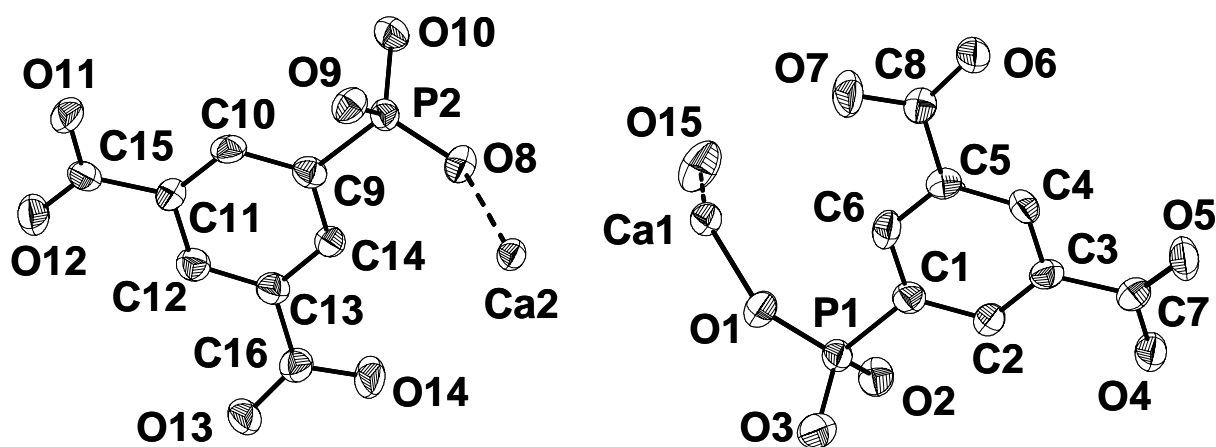
**Fig. S7.** Asymmetric unit of  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**). The thermal ellipsoids are shown at the 98% probability level.



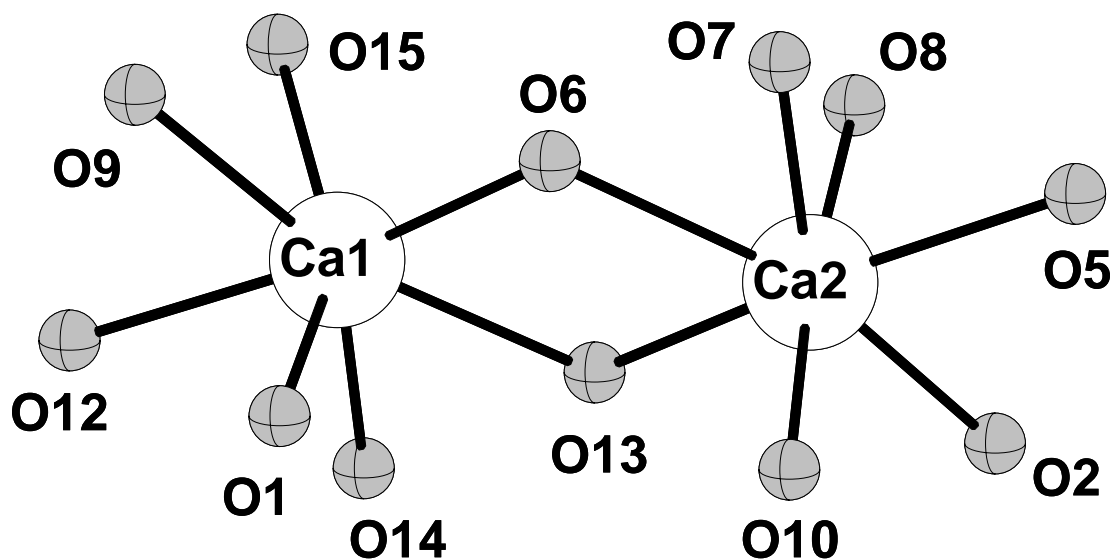
**Fig. S8.**  $\text{Cu}_3\text{O}_{11}$  trimer of corner sharing  $\text{CuO}_5$  and  $\text{CuO}_4$  polyhedra as observed in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



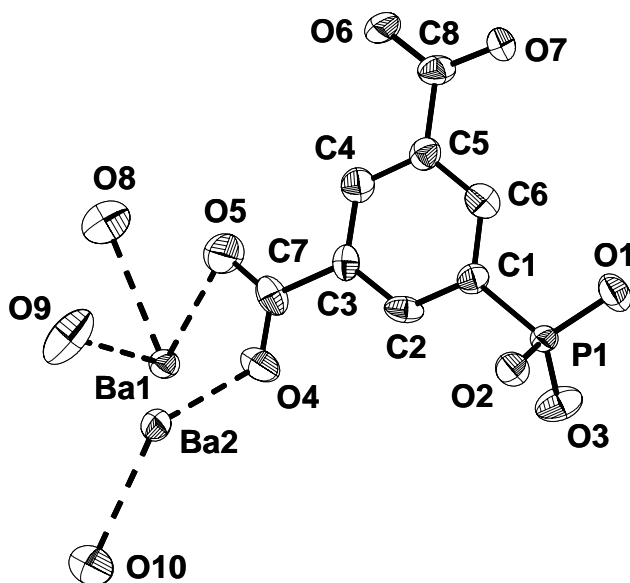
**Fig. S9.** Copper phosphonate chains are surrounded by  $\text{HL}^{3-}$  as observed in  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



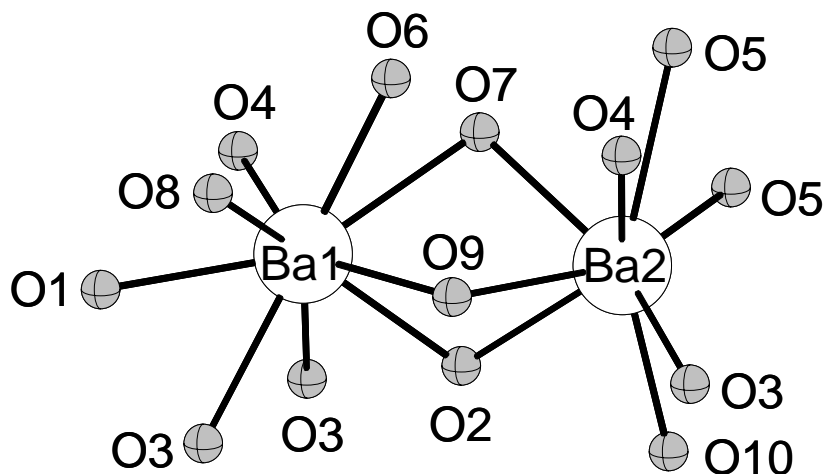
**Fig. S10.** Asymmetric unit of  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**). The thermal ellipsoids are shown at the 85% probability level.



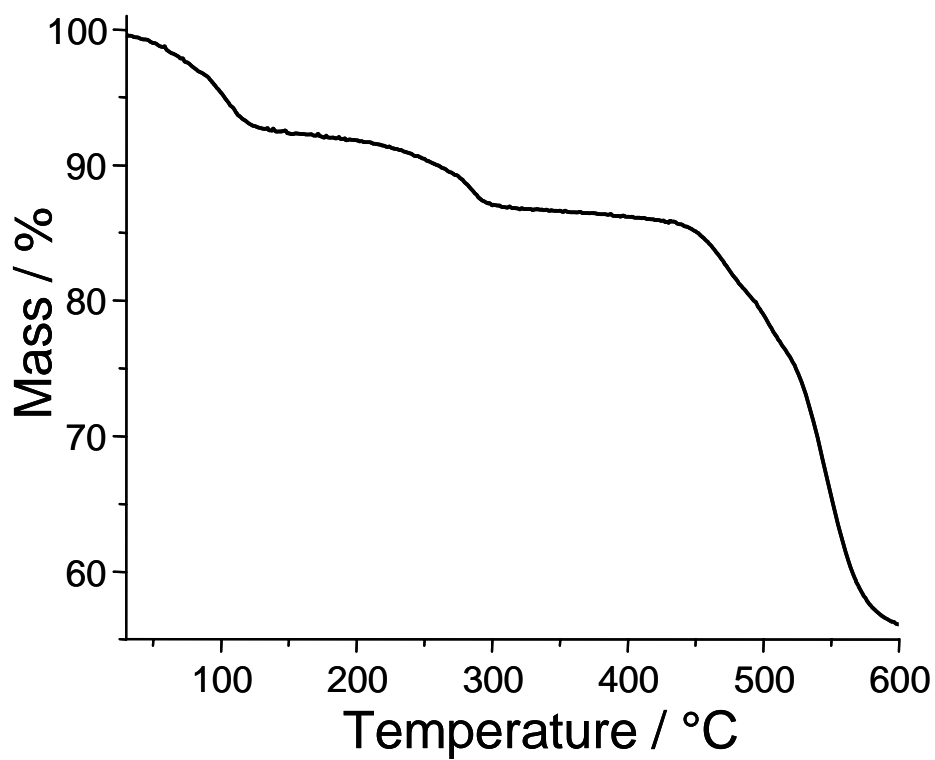
**Fig. S11.** Both  $\text{Ca}^{2+}$  ions are coordinated by seven oxygen atoms and form edge-sharing  $\text{Ca}_2\text{O}_{12}$  dimers, as observed in  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**).



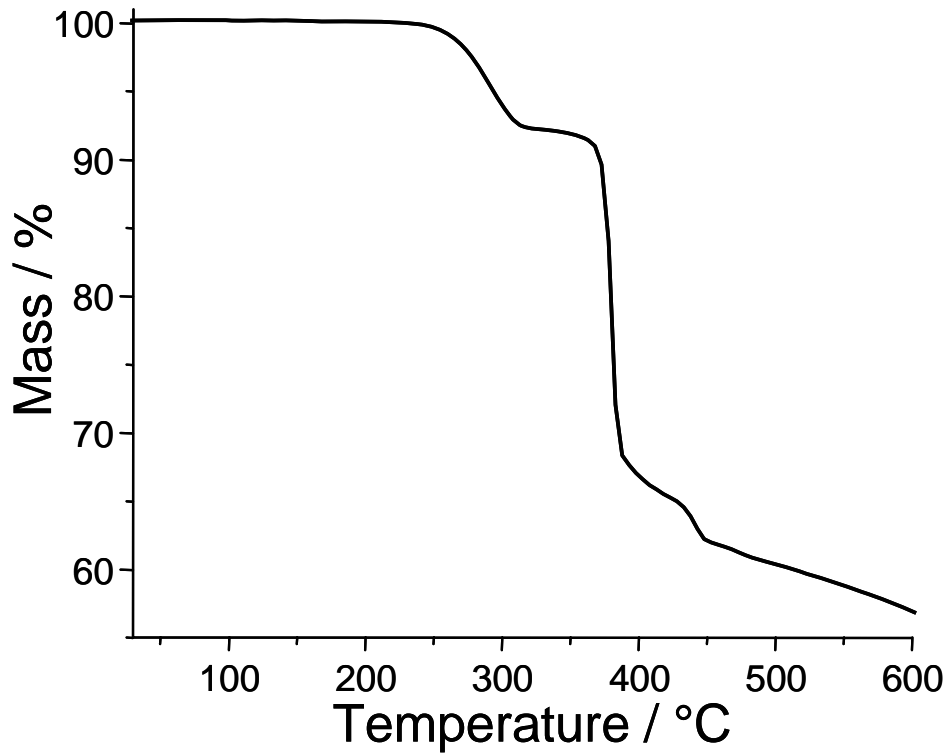
**Fig. S12.** Asymmetric unit of  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**). The thermal ellipsoids are shown at the 95% probability level.



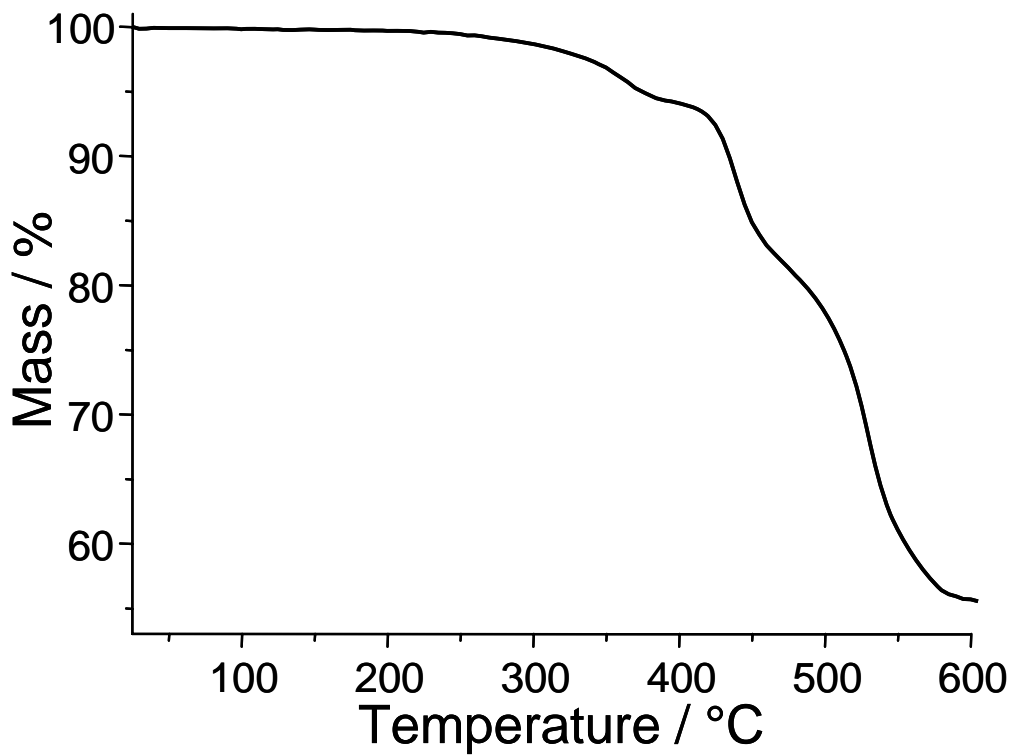
**Fig. S13.** In  $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3$  (**4**),  $\text{Ba1O}_9$ - and  $\text{Ba2O}_8$  polyhedra form face-sharing  $\text{Ba}_2\text{O}_{14}$  dimers.



**Fig. S14.** TG curve for  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).



**Fig. S15.** TG curve for  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



**Fig. S16.** TG curve for  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}_3\text{H}]_2$  (**3**).

## Anhang 7

**Synthesis and Characterization of Three Zinc Phosponates Based  
on 5-Diethylphosphonoisoterephthalic Acid,  
 $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$**

Sebastian Bauer and Norbert Stock\*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7,  
D 24098 Kiel, Germany,

## Supporting information

## Anhang 7

**Table S1.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Zn1	0.24144(11)	0.57666(10)	0.98024(8)	0.0188(3)
Zn2	-0.09168(12)	1.22253(11)	0.51738(9)	0.0258(3)
P1	-0.0826(3)	0.6641(2)	0.7813(2)	0.0199(4)
O1	0.0446(7)	0.6998(7)	0.8702(6)	0.0301(13)
O2	-0.1518(7)	0.5099(6)	0.8378(5)	0.0241(12)
O3	0.0009(8)	0.6433(7)	0.6331(5)	0.0325(13)
O4	-0.7205(7)	0.8618(7)	0.5437(6)	0.0305(13)
O5	-0.9026(8)	1.0903(7)	0.6328(6)	0.0336(14)
O6	-0.6158(7)	1.3911(7)	0.8804(6)	0.0311(13)
O7	-0.3515(7)	1.2547(6)	0.9810(5)	0.0249(12)
O8	-0.2514(8)	1.3718(7)	0.6478(6)	0.0364(14)
O9	-0.398(2)	1.577(2)	0.4354(16)	0.202(7)
C1	-0.2875(10)	0.8418(9)	0.7764(7)	0.0197(16)
C2	-0.4344(10)	0.8415(9)	0.7039(7)	0.0196(16)
H2A	-0.4244	0.7512	0.6580	0.024
C3	-0.5962(10)	0.9758(9)	0.6995(7)	0.0208(16)
C4	-0.6138(11)	1.1116(9)	0.7675(8)	0.0266(18)
H4A	-0.7228	12.001	0.7652	0.032
C5	-0.4665(10)	1.1146(9)	0.8394(7)	0.0199(16)
C6	-0.3029(10)	0.9806(9)	0.8415(7)	0.0189(15)
H6A	-0.2032	0.9842	0.8868	0.023
C7	-0.7518(11)	0.9750(10)	0.6196(7)	0.0233(17)
C8	-0.4789(10)	1.2642(9)	0.9064(8)	0.0219(17)

## Anhang 7

**Table S2.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn1	0.0188(5)	0.0155(5)	0.0241(5)	-0.0057(3)	-0.0070(3)	-0.0037(3)
Zn2	0.0260(5)	0.0257(6)	0.0280(6)	-0.0068(4)	-0.0092(4)	-0.0059(4)
P1	0.0234(10)	0.0143(10)	0.0229(11)	-0.0030(8)	-0.0074(8)	-0.0039(8)
O1	0.031(3)	0.022(3)	0.039(3)	-0.008(3)	-0.022(3)	0.001(2)
O2	0.034(3)	0.011(3)	0.028(3)	-0.004(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
O3	0.042(3)	0.030(3)	0.027(3)	-0.008(2)	0.003(2)	-0.013(3)
O4	0.029(3)	0.038(3)	0.034(3)	-0.012(3)	-0.010(2)	-0.016(3)
O5	0.032(3)	0.034(4)	0.035(3)	-0.004(3)	-0.021(3)	-0.001(3)
O6	0.029(3)	0.026(3)	0.037(3)	-0.016(3)	-0.008(3)	0.003(3)
O7	0.024(3)	0.019(3)	0.034(3)	-0.008(2)	-0.012(2)	-0.003(2)
O8	0.041(3)	0.031(4)	0.038(4)	-0.010(3)	-0.007(3)	-0.007(3)
O9	0.201(17)	0.213(18)	0.177(15)	0.048(13)	-0.065(13)	-0.047(14)
C1	0.021(4)	0.020(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.002(3)	-0.009(3)
C2	0.023(4)	0.021(4)	0.018(4)	-0.008(3)	-0.006(3)	-0.006(3)
C3	0.026(4)	0.018(4)	0.022(4)	-0.002(3)	-0.010(3)	-0.008(3)
C4	0.023(4)	0.017(4)	0.040(5)	-0.001(4)	-0.013(4)	-0.002(3)
C5	0.023(4)	0.019(4)	0.021(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	-0.007(3)
C7	0.028(4)	0.026(5)	0.020(4)	0.000(3)	-0.009(3)	-0.013(4)
C8	0.021(4)	0.022(4)	0.028(4)	-0.010(3)	-0.004(3)	-0.008(3)

**Table S3.** Selected bond distances for  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**).

Bond distances ( $\text{\AA}$ )			
Zn(1) - O (4x)	1.908(5) - 1.948(5)	Zn(2) - O (4x)	1.895(5) - 1.969(6)
P1 - O1	1.502(5)	C5 - C6	1.401(10)
P1 - O3	1.527(6)	C6 - C1	1.397(10)
P1 - O2	1.535(5)	C3 - C7	1.497(10)
P1 - C1	1.802(8)	C5 - C8	1.495(10)
C1 - C2	1.393(9)	O4 - C7	1.260(9)
C2 - C3	1.394(10)	O5 - C7	1.260(9)
C3 - C4	1.387(10)	O6 - C8	1.269(9)
C4 - C5	1.399(10)	O7 - C8	1.261(8)



## Anhang 7

**Table S4.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Zn1	0.17301(8)	0.61549(3)	0.31562(4)	0.0147(2)
P1	-0.3541(2)	0.7500	0.24060(11)	0.0115(3)
O5	0.3136(8)	0.6247(2)	0.5148(3)	0.0268(7)
H51	0.211(13)	0.607(4)	0.567(6)	0.027(14)
H52	0.460(19)	0.613(6)	0.537(8)	0.06(2)
O1	-0.2348(5)	0.6530(2)	0.3058(3)	0.0156(5)
O3	0.2433(6)	0.5190(2)	0.1639(3)	0.0216(6)
O4	0.1341(7)	0.4377(2)	0.3476(3)	0.0297(7)
C1	0.1939(7)	0.4383(3)	0.2220(4)	0.0174(7)
C2	0.2191(8)	0.3411(3)	0.1482(3)	0.0164(7)
C4	0.2974(10)	0.2500	-0.0593(5)	0.0140(9)
O2	-0.6853(7)	0.7500	0.2505(3)	0.0136(6)
C5	0.1886(11)	0.2500	0.2169(5)	0.0196(10)
H5A	0.1479	0.2500	0.3084	0.05(3)
C3	0.2724(7)	0.3408(3)	0.0093(3)	0.0154(6)
H3A	0.2910	0.4013	-0.0370	0.028(13)

**Table S5.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} ]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	0.0166(3)	0.0129(3)	0.0149(3)	-0.00048(12)	0.00319(16)	0.00196(13)
P(1)	0.0111(5)	0.0132(6)	0.0108(5)	0.000	0.0033(4)	0.000
O(5)	0.0242(15)	0.0422(19)	0.0138(12)	0.0056(11)	0.0015(11)	-0.0037(13)
O(1)	0.0135(11)	0.0168(12)	0.0172(11)	0.0047(9)	0.0042(8)	0.0002(9)
O(3)	0.0327(14)	0.0128(13)	0.0208(12)	-0.0041(9)	0.0095(10)	-0.0029(11)
O(4)	0.0457(17)	0.0289(16)	0.0164(12)	-0.0048(11)	0.0123(12)	0.0028(13)
C(1)	0.0170(15)	0.0188(17)	0.0166(15)	-0.0025(12)	0.0029(12)	0.0019(13)
C(2)	0.0203(16)	0.0124(16)	0.0169(15)	-0.0005(12)	0.0039(12)	0.0017(12)
C(4)	0.0114(18)	0.018(2)	0.0126(19)	0.000	0.0015(15)	0.000
O(2)	0.0133(15)	0.0094(15)	0.0189(16)	0.000	0.0054(12)	0.000
C(5)	0.025(2)	0.019(2)	0.017(2)	0.000	0.0073(18)	0.000
C(3)	0.0172(15)	0.0163(16)	0.0130(15)	0.0003(12)	0.0029(11)	-0.0002(12)

## Anhang 7

**Table S6.** Selected bond distances for  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**).

Bond distances (Å)			
Zn(1) - O (5x)	1.953(2)-2.393(3)	C1 - C2	1.489(5)
P1 - O1	1.517(3)	C2 - C5	1.398(4)
P1 - O2	1.552(3)	C2 - C3	1.401(5)
P1 - C1	1.812(5)	C4 - C3	1.390(4)
C1 - O3	1.245(5)	C2 - O4	1.282(4)

**Table S7.** Hydrogen bonds in Å for  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (**2**) [Å and °].

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(5)-H(51)...O(4)#1	0.77(6)	1.97(6)	2.716(5)	163(6)
O(5)-H(52) · O(4)#2	0.71(9)	2.20(9)	2.894(5)	166(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1    #2 -x+1,-y+1,-z+1

## Anhang 7

**Table S8.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Zn1	0.21303(7)	0.481595(11)	0.82000(3)	0.01640(13)
K1	0.29098(15)	0.61055(2)	1.10162(8)	0.02595(18)
P1	-0.26078(15)	0.55070(3)	0.86116(8)	0.01489(18)
O1	-0.4056(4)	0.49687(7)	0.8223(2)	0.0183(4)
O2	0.0341(4)	0.54837(7)	0.8462(2)	0.0183(4)
O3	-0.2572(4)	0.56982(7)	1.0156(2)	0.0183(4)
O4	-0.3231(7)	0.76349(9)	0.8143(3)	0.0660(11)
H4	-0.3050	0.7962	0.8219	0.099
O5	-0.6758(7)	0.78544(9)	0.6262(4)	0.0676(10)
O6	-1.2220(5)	0.63272(8)	0.3209(2)	0.0377(6)
O7	-1.0057(5)	0.55429(8)	0.3543(2)	0.0265(5)
C1	-0.4509(6)	0.60078(11)	0.7367(3)	0.0183(6)
C2	-0.4124(7)	0.65532(12)	0.7675(4)	0.0266(7)
H2A	-0.273(7)	0.6638(13)	0.855(4)	0.029(9)
C3	-0.5749(7)	0.69290(11)	0.6750(4)	0.0311(8)
C4	-0.7794(7)	0.67701(12)	0.5530(4)	0.0288(7)
H4A	-0.900(8)	0.7023(14)	0.495(4)	0.043(11)
C5	-0.8175(6)	0.62211(11)	0.5206(3)	0.0192(6)
C6	-0.6488(6)	0.58484(11)	0.6116(3)	0.0179(6)
H6A	-0.674(6)	0.5485(11)	0.584(3)	0.014(7)
C7	-0.5326(9)	0.75202(13)	0.7017(4)	0.0456(10)
C8	-1.0327(7)	0.60291(11)	0.3889(3)	0.0218(6)

## Anhang 7

**Table S9.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn1	0.0158(2)	0.01324(19)	0.0169(2)	-0.00062(12)	-0.00135(16)	-0.00032(12)
K1	0.0209(4)	0.0157(3)	0.0354(4)	-0.0039(3)	-0.0027(3)	0.0000(3)
P1	0.0144(4)	0.0109(3)	0.0161(3)	0.0008(3)	-0.0017(3)	0.0003(3)
O1	0.0172(11)	0.0125(9)	0.0227(10)	0.0012(8)	0.0013(9)	0.0000(8)
O2	0.0153(11)	0.0146(9)	0.0229(10)	-0.0022(8)	0.0014(9)	-0.0013(8)
O3	0.0194(11)	0.0168(9)	0.0161(10)	-0.0005(8)	0.0004(9)	0.0024(8)
O4	0.073(2)	0.0153(12)	0.070(2)	0.0006(12)	-0.0517(18)	-0.0068(13)
O5	0.074(2)	0.0158(12)	0.073(2)	0.0011(13)	-0.0507(17)	-0.0009(13)
O6	0.0405(15)	0.0166(11)	0.0370(14)	-0.0029(9)	-0.0231(12)	0.0048(10)
O7	0.0304(13)	0.0176(10)	0.0233(11)	-0.0063(8)	-0.0073(10)	0.0024(9)
C1	0.0148(16)	0.0159(13)	0.0213(14)	-0.0001(11)	-0.0003(13)	-0.0001(11)
C2	0.0264(19)	0.0184(14)	0.0255(16)	-0.0015(12)	-0.0096(15)	-0.0002(13)
C3	0.032(2)	0.0139(14)	0.0320(18)	0.0007(12)	-0.0176(15)	-0.0020(13)
C4	0.0270(19)	0.0162(14)	0.0312(17)	0.0038(13)	-0.0136(15)	0.0038(13)
C5	0.0213(17)	0.0150(12)	0.0160(13)	0.0003(11)	-0.0043(12)	-0.0009(11)
C6	0.0194(17)	0.0129(12)	0.0188(14)	-0.0006(11)	0.0005(13)	0.0001(11)
C7	0.053(3)	0.0166(15)	0.044(2)	0.0017(15)	-0.0286(19)	-0.0029(16)
C8	0.0261(18)	0.0143(13)	0.0209(15)	0.0004(11)	-0.0011(14)	-0.0027(12)

## Anhang 7

**Table S10.** Selected bond distances for  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**).

Bond distances (Å)			
Zn1 - O (4x)	1.921(2) - 1.981 (2)	K1 - O (6x)	2.602(2) - 2.872(2)
P1 - O1	1.523(2)	C4 - C5	1.403(4)
P1 - O2	1.525(2)	C5 - C6	1.390(4)
P1 - O3	1.532(2)	C5 - C8	1.494(4)
P1 - C1	1.805(3)	C6 - C1	1.386(4)
C1 - C2	1.392(4)	C7 - O4	1.314(4)
C2 - C3	1.389(4)	C7 - O5	1.203(4)
C3 - C4	1.383(5)	C8 - O6	1.242(4)
C3 - C7	1.499(4)	C8 - O7	1.271(3)

**Table S11.** Hydrogen bonds in Å for  $\text{KZn}[\text{H}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$ .

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
O4-H4...O6#1	0.82	1.82	2.631(3)	170.2

#1  $x+1, -y+3/2, z+1/2$

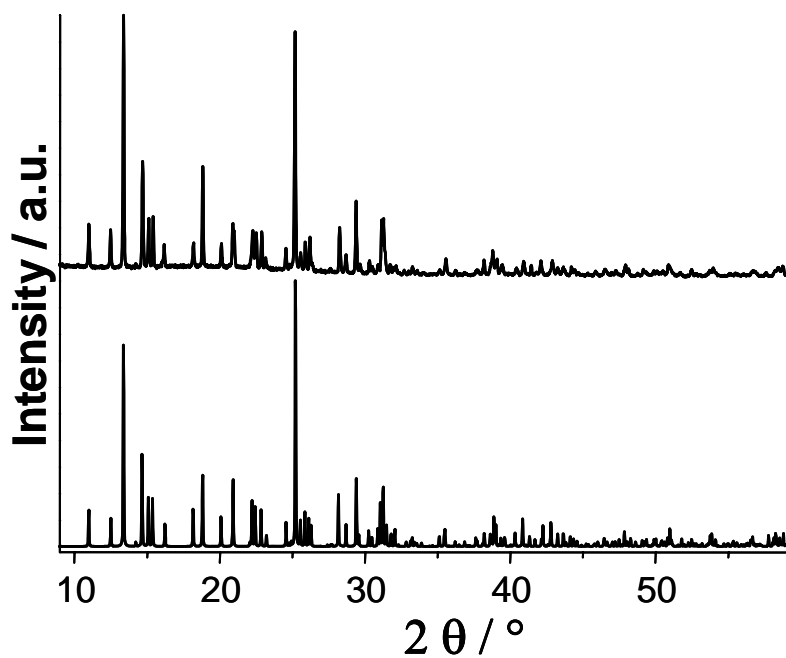


Fig. S1. Experimental (top) and theoretical powder XRD pattern of  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).

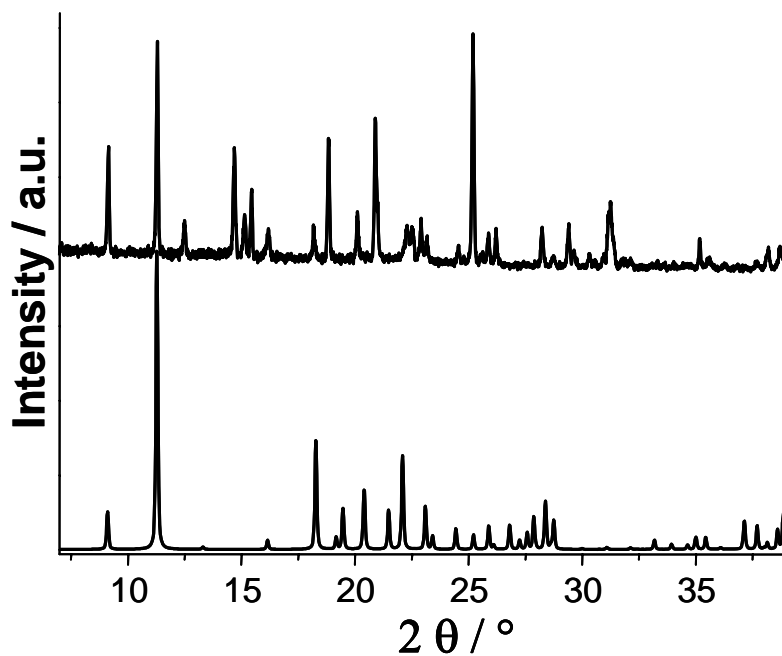


Fig. S2. Experimental powder pattern of the reaction product containing  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (2) (top) and the theoretical powder XRD pattern of  $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3$  (2).

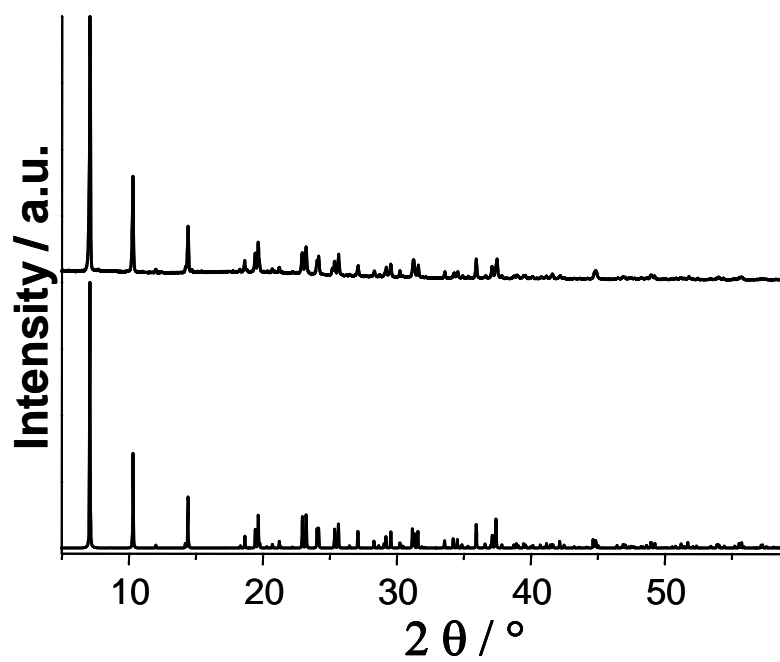


Fig. S3. Experimental (top) and theoretical powder XRD pattern of  $\text{KZn}[\text{H}(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3]$  (**3**).

## Anhang 8

### **High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System**

Sebastian Bauer,<sup>†</sup> Christian Serre,<sup>‡</sup> Thomas Devic,<sup>‡</sup> Patricia Horcajada,<sup>‡</sup> Jérôme Marrot,<sup>‡</sup> Gérard Férey,<sup>‡</sup> and Norbert Stock<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118 Kiel,

<sup>‡</sup> Université de Versailles St-Quentin en Yvelines, Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles

## **Supporting Information**



## Anhang 8

**Table S1.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub> (Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe	2500	2500	2500	11(1)
O(1)	0	2500	1750(1)	17(1)
O(2)	3383(1)	1683(1)	1468(1)	34(1)
C(1)	5000	1401(1)	1228(1)	28(1)
C(2)	5000	676(1)	593(1)	37(1)
C(3)	3291(1)	338(1)	300(1)	69(1)
N(1)	1479(5)	525(2)	730(5)	213(2)
Selected bond distances in Å for Fe(OH)NH <sub>2</sub> -BDC·0.3NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> BDC.				
Fe-O(1)	1.958(2)	C(1)-C(2)		1.496(6)
Fe-O(2)	2.009(2)	C(2)-C(3)		1.378(5)
O(2)-C(1)	1.257(3)	C(3)-N(1)		1.34(2)

## Anhang 8

**Table S2.** Atomic coordinates and principal bond distances in Å for Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·9.5H<sub>2</sub>O).

atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.7672(2)	0.5344(4)	0.75000
O1	0.66666	0.33333	0.75000
O2	0.6526(4)	0.5526(5)	0.8255(2)
O3	0.8640(5)	0.728(1)	0.75000
C1	0.5399(8)	0.4601(8)	0.8555(4)
C2	0.5122(7)	0.4878(7)	0.9278(4)
C3	0.3942(7)	0.3792(8)	0.9661(4)
Br	-0.0334(4)	0.0334(4)	0.5181(6)
N	0.261(2)	0.283(2)	0.9276(9)
Ow1	1.1063(4)	0.8937(4)	0.6896(4)
Ow2	0.2515(4)	0.5033(8)	0.8223(3)

Bond distances in Å			
Fe – O1	1.935(2)	C1 – C2	1.418(11)
Fe – O2	1.999(5)	C2 – C3	1.458(9)
Fe – O3	1.860(5)	C2 – N	1.516(16)
O2 – C1	1.290(8)		

## Anhang 8

**Table S3.** Letter codes for the resulting products from the following HT experiments.

Letter code	resulting reaction product
A	Fe-MIL-53_NH <sub>2</sub>
B	Fe-MIL-88_NH <sub>2</sub>
C	Fe-MIL-101_NH <sub>2</sub>
D	“iron aminoterephthalate methanolate”
X	X-ray amorphous

**Table S4.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system FeCl<sub>3</sub> / NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC / NaOH in acetonitrile (T = 110 °C, t = 2d). (c(NaOH) = 0.2 M in methanol and c(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) = 0.1 M in acetonitrile). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	NH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> BDC/Fe	NaOH/Fe	NH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> BDC [mg]	Acetonitrile [μL]	NaOH [μL]	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O [μL]	
1	0.5	0	2	1179	0	221	X
2	0.75	0	2	1253	0	147	X
3	1	0	2	1290	0	110	X
4	1.25	0	2	1312	0	88	X
5	1.5	0	2	1326	0	74	X
6	2	0	2	1345	0	55	X
7	0.5	0.5	2	1124	55	221	B
8	0.75	0.5	2	1216	37	147	B
9	1	0.5	2	1262	28	110	B
10	1.25	0.5	2	1290	22	88	X
11	1.5	0.5	2	1308	18	74	X
12	2	0.5	2	1331	14	55	X
13	0.5	1	2	1069	110	221	B
14	0.75	1	2	1179	74	147	B
15	1	1	2	1234	55	110	B
16	1.25	1	2	1268	44	88	B
17	1.5	1	2	1290	37	74	B
18	2	1	2	1317	28	55	X
19	0.5	1.5	2	1014	166	221	B
20	0.75	1.5	2	1142	110	147	B
21	1	1.5	2	1207	83	110	B
22	1.25	1.5	2	1245	66	88	B
23	1.5	1.5	2	1271	55	74	B
24	2	1.5	2	1303	41	55	B

## Anhang 8

**Table S5.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in acetonitrile ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol and  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1\text{ M}$  in acetonitrile). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	Acetonitrile [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	2	1179	0	221	B
2	0.75	0	2	1253	0	147	B
3	1	0	2	1290	0	110	B
4	1.25	0	2	1312	0	88	B
5	1.5	0	2	1326	0	74	B
6	2	0	2	1345	0	55	B
7	0.5	0.5	2	1124	55	221	B
8	0.75	0.5	2	1216	37	147	B
9	1	0.5	2	1262	28	110	B
10	1.25	0.5	2	1290	22	88	B
11	1.5	0.5	2	1308	18	74	B
12	2	0.5	2	1331	14	55	B
13	0.5	1	2	1069	110	221	X
14	0.75	1	2	1179	74	147	X
15	1	1	2	1234	55	110	B
16	1.25	1	2	1268	44	88	B
17	1.5	1	2	1290	37	74	B
18	2	1	2	1317	28	55	B
19	0.5	1.5	2	1014	166	221	X
20	0.75	1.5	2	1142	110	147	X
21	1	1.5	2	1207	83	110	X
22	1.25	1.5	2	1245	66	88	B
23	1.5	1.5	2	1271	55	74	B
24	2	1.5	2	1303	41	55	B

## Anhang 8

**Table S6.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in methanol ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol and  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.2\text{ M}$  in methanol). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	Methanol [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	10	1448	0	552	B
2	0.75	0	10	1632	0	368	B
3	1	0	10	1724	0	276	B
4	1.25	0	10	1779	0	221	B
5	1.5	0	10	1816	0	184	B
6	2	0	10	1862	0	138	B
7	0.5	0.5	10	1172	276	552	B
8	0.75	0.5	10	1448	184	368	B
9	1	0.5	10	1586	138	276	B
10	1.25	0.5	10	1669	110	221	B
11	1.5	0.5	10	1724	92	184	B
12	2	0.5	10	1793	69	138	B
13	0.5	1	10	896	552	552	B
14	0.75	1	10	1264	368	368	B
15	1	1	10	1448	276	276	B
16	1.25	1	10	1558	221	221	B
17	1.5	1	10	1632	184	184	B
18	2	1	10	1724	138	138	B
19	0.5	1.5	10	620	828	552	B
20	0.75	1.5	10	1080	552	368	B
21	1	1.5	10	1310	414	276	B
22	1.25	1.5	10	1448	331	221	B
23	1.5	1.5	10	1540	276	184	B
24	2	1.5	10	1655	207	138	B

## Anhang 8

**Table S7.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in methanol ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol and  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.2\text{ M}$  in methanol). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	Methanol [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	7,5	1086	0	414	X
2	0.75	0	7,5	1224	0	276	X
3	1	0	7,5	1293	0	207	X
4	1.25	0	7,5	1334	0	166	X
5	1.5	0	7,5	1362	0	138	X
6	2	0	7,5	1396	0	104	X
7	0.5	0.5	7,5	879	207	414	X
8	0.75	0.5	7,5	1086	138	276	X
9	1	0.5	7,5	1189	104	207	X
10	1.25	0.5	7,5	1252	83	166	X
11	1.5	0.5	7,5	1293	69	138	X
12	2	0.5	7,5	1345	52	104	X
13	0.5	1	7,5	672	414	414	X
14	0.75	1	7,5	948	276	276	X
15	1	1	7,5	1086	207	207	X
16	1.25	1	7,5	1169	166	166	X
17	1.5	1	7,5	1224	138	138	D
18	2	1	7,5	1293	104	104	D
19	0.5	1.5	7,5	465	621	414	D
20	0.75	1.5	7,5	810	414	276	D
21	1	1.5	7,5	982	311	207	D
22	1.25	1.5	7,5	1086	248	166	D
23	1.5	1.5	7,5	1155	207	138	D
24	2	1.5	7,5	1241	155	104	D

## Anhang 8

**Table S8.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in methanol ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol and  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.2\text{ M}$  in methanol). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	Methanol [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	2,5	0	7,5	1417	0	83	X
2	3	0	7,5	1431	0	69	X
3	2,5	0,5	7,5	1376	41	83	X
4	3	0,5	7,5	1396	35	69	X
5	2,5	1	7,5	1334	83	83	D
6	3	1	7,5	1362	69	69	D
7	2,5	1,5	7,5	1293	124	83	D
8	3	1,5	7,5	1327	104	69	D
9	0,5	2	7,5	258	828	414	D
10	0,75	2	7,5	672	552	276	D
11	1	2	7,5	879	414	207	D
12	1,25	2	7,5	1003	331	166	D
13	1,5	2	7,5	1086	276	138	D
14	2	2	7,5	1189	207	104	D
15	2,5	2	7,5	1252	166	83	D
16	3	2	7,5	1293	138	69	D
17	0,5	2,5	7,5	51	1035	414	D
18	0,75	2,5	7,5	534	690	276	D
19	1	2,5	7,5	775	518	207	D
20	1,25	2,5	7,5	920	414	166	D
21	1,5	2,5	7,5	1017	345	138	D
22	2	2,5	7,5	1138	259	104	D
23	2,5	2,5	7,5	1210	207	83	D
24	3	2,5	7,5	1258	173	69	D

## Anhang 8

**Table S9.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in DMF ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.225\text{ M}$  in DMF, and  $c(\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}) = 0.1\text{ M}$  in DMF). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{DMF}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	221	1583	0	196	C
2	0.75	0	221	1648	0	131	C
3	1	0	221	1681	0	98	C
4	1.25	0	221	1701	0	79	C
5	1.5	0	221	1714	0	65	C
6	2	0	221	1730	0	49	C
7	0.5	0.5	221	1473	110	196	B
8	0.75	0.5	221	1575	74	131	B
9	1	0.5	221	1626	55	98	B
10	1.25	0.5	221	1657	44	79	B
11	1.5	0.5	221	1677	37	65	B
12	2	0.5	221	1703	28	49	B
13	0.5	1	221	1362	221	196	B
14	0.75	1	221	1501	147	131	B
15	1	1	221	1571	110	98	B
16	1.25	1	221	1612	88	79	B
17	1.5	1	221	1640	74	65	B
18	2	1	221	1675	55	49	B
19	0.5	1.5	221	1252	331	196	B
20	0.75	1.5	221	1428	221	131	B
21	1	1.5	221	1515	166	98	B
22	1.25	1.5	221	1568	132	79	B
23	1.5	1.5	221	1603	110	65	B
24	2	1.5	221	1647	83	49	B



## Anhang 8

**Table S10.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT synthesis optimization in the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in DMF ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.5\text{ M}$  in DMF,  $c(\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}) = 0.5\text{ M}$  in DMF). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	NaOH/Fe	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [ $\mu\text{L}$ ]	DMF [ $\mu\text{L}$ ]	NaOH [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	88	1735	0	177	C
2	0.5	0	132	1603	0	265	C
3	0.5	0	177	1470	0	353	C
4	0.5	0	221	1338	0	442	C
5	0.5	0	309	1073	0	618	C
6	0.5	0	397	808	0	795	C
7	0.5	0	486	543	0	972	C
8	0.5	0	552	344	0	1104	C

## Anhang 8

**Table S11.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in DMF ( $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.225\text{ M}$  in DMF, and  $c(\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}) = 0.1\text{ M}$  in DMF). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [ $\mu\text{L}$ ]	DMF [ $\mu\text{L}$ ]	NaOH [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	221	1583	0	196	C
2	0.75	0	221	1648	0	131	C
3	1	0	221	1681	0	98	C
4	1.25	0	221	1701	0	79	C
5	1.5	0	221	1714	0	65	C
6	2	0	221	1730	0	49	C
7	0.5	0.5	221	1473	110	196	X
8	0.75	0.5	221	1575	74	131	B
9	1	0.5	221	1626	55	98	B
10	1.25	0.5	221	1657	44	79	B
11	1.5	0.5	221	1677	37	65	B
12	2	0.5	221	1703	28	49	B
13	0.5	1	221	1362	221	196	X
14	0.75	1	221	1501	147	131	X
15	1	1	221	1571	110	98	B
16	1.25	1	221	1612	88	79	B
17	1.5	1	221	1640	74	65	B
18	2	1	221	1675	55	49	B
19	0.5	1.5	221	1252	331	196	X
20	0.75	1.5	221	1428	221	131	X
21	1	1.5	221	1515	166	98	X
22	1.25	1.5	221	1568	132	79	B
23	1.5	1.5	221	1603	110	65	B
24	2	1.5	221	1647	83	49	B

## Anhang 8

**Table S12.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT synthesis optimization in the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in DMF ( $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 2.0\text{ M}$  in methanol,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.5\text{ M}$  in DMF, and  $c(\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}) = 0.75\text{ M}$  in DMF). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{DMF}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0,5	0	74	1853	0	74	C
2	0,5	0	147	1706	0	147	B
3	0,5	0	294	1411	0	294	B
4	0,5	0	442	1117	0	442	B
5	0,5	0	589	822	0	589	B
6	0,5	0	736	528	0	736	B
7	2	1,5	74	1887	21	18	B
8	2	1,5	147	1775	41	37	B
9	2	1,5	294	1549	83	74	B
10	2	1,5	442	1324	124	110	B
11	2	1,5	589	1098	166	147	B
12	2	1,5	736	873	207	184	B

## Anhang 8

**Table S13.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in DMF ( $T = 185\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{ M}$  in methanol,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.225\text{ M}$  in DMF, and  $c(\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}) = 0.1\text{ M}$  in DMF). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [ $\mu\text{L}$ ]	DMF [ $\mu\text{L}$ ]	NaOH [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	
1	0.5	0	221	1583	0	196	B
2	0.75	0	221	1648	0	131	X
3	1	0	221	1681	0	98	B
4	1.25	0	221	1701	0	79	B
5	1.5	0	221	1714	0	65	B
6	2	0	221	1730	0	49	B
7	0.5	0.5	221	1473	110	196	B
8	0.75	0.5	221	1575	74	131	X
9	1	0.5	221	1626	55	98	X
10	1.25	0.5	221	1657	44	79	X
11	1.5	0.5	221	1677	37	65	X
12	2	0.5	221	1703	28	49	B
13	0.5	1	221	1362	221	196	X
14	0.75	1	221	1501	147	131	X
15	1	1	221	1571	110	98	X
16	1.25	1	221	1612	88	79	X
17	1.5	1	221	1640	74	65	X
18	2	1	221	1675	55	49	B
19	0.5	1.5	221	1252	331	196	X
20	0.75	1.5	221	1428	221	131	X
21	1	1.5	221	1515	166	98	X
22	1.25	1.5	221	1568	132	79	X
23	1.5	1.5	221	1603	110	65	X
24	2	1.5	221	1647	83	49	X

## Anhang 8

**Table S14.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in water ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.4\text{ M}$  in water,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.4\text{ M}$  in water). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				re-sult	final pH
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	water [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]		
1	0.5	0	6	1334	0	166	C	1
2	0.75	0	6	1390	0	110	C+A	1
3	1	0	6	1417	0	83	C+A	1
4	1.25	0	6	1434	0	66	A	1
5	1.5	0	6	1445	0	55	A	1
6	2	0	6	1459	0	41	A	3
7	0.5	0.5	6	1252	83	166	C	2
8	0.75	0.5	6	1334	55	110	C+A	2
9	1	0.5	6	1376	41	83	B	2
10	1.25	0.5	6	1401	33	66	A	2
11	1.5	0.5	6	1417	28	55	A	2
12	2	0.5	6	1438	21	41	A	2
13	0.5	1	6	1169	166	166	A	3
14	0.75	1	6	1279	110	110	A	3
15	1	1	6	1334	83	83	A	4
16	1.25	1	6	1368	66	66	A	4
17	1.5	1	6	1390	55	55	A	5
18	2	1	6	1417	41	41	A	5
19	0.5	1.5	6	1086	248	166	A	5
20	0.75	1.5	6	1224	166	110	A	5
21	1	1.5	6	1293	124	83	A	5
22	1.25	1.5	6	1334	99	66	A	5
23	1.5	1.5	6	1362	83	55	A	5
24	2	1.5	6	1396	62	41	A	5

## Anhang 8

**Table S15.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT synthesis optimization in the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in water ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.4\text{ M}$  in water,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.4\text{ M}$  in water). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratios		dispensed amounts				result	final pH
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	NaOH/Fe	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	water [ $\mu\text{L}$ ]	NaOH [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]		
1	0,5	0	6	1334	0	166	C+A	1
2	0,5	0	8	1279	0	221	C+A	1
3	0,5	0	11	1196	0	304	C+A+B	1
4	0,5	0	13	1141	0	359	C+A+B	1
5	0,5	0	15	1086	0	414	C+A+B	1
6	0,5	0	17	1031	0	469	B	1
7	0,5	1,5	19	976	0	524	B	1
8	0,5	1,5	25	810	0	690	B	1

## Anhang 8

**Table S16.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{HCl}$  in water ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{HCl}) = 1.0\text{ M}$  in water,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.4\text{ M}$  in water). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

#	molar ratio		dispensed amounts				result	final pH
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	HCl/Fe	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	water [ $\mu\text{L}$ ]	HCl [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]		
1	0.5	0	6	1334	0	166	C	1
2	0.75	0	6	1390	0	110	C+A	1
3	1	0	6	1417	0	83	C+A	1
4	1.25	0	6	1434	0	66	C+A	1
5	1.5	0	6	1445	0	55	C+A	1
6	2	0	6	1459	0	41	C+A	1
7	0.5	0.5	6	1301	33	166	A+B	1
8	0.75	0.5	6	1368	22	110	A+B	1
9	1	0.5	6	1401	17	83	A+B	1
10	1.25	0.5	6	1421	13	66	A+B	1
11	1.5	0.5	6	1434	11	55	A+B	1
12	2	0.5	6	1450	8	41	A+B	1
13	0.5	1	6	1268	66	166	X	1
14	0.75	1	6	1345	44	110	X	1
15	1	1	6	1384	33	83	A+B	1
16	1.25	1	6	1407	26	66	A+B	1
17	1.5	1	6	1423	22	55	X	1
18	2	1	6	1442	17	41	A+B	1
19	0.5	1.5	6	1235	99	166	X	1
20	0.75	1.5	6	1323	66	110	X	1
21	1	1.5	6	1368	50	83	X	1
22	1.25	1.5	6	1394	40	66	X	1
23	1.5	1.5	6	1412	33	55	X	1
24	2	1.5	6	1434	25	41	X	1

## Anhang 8

**Table S17.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH} / \text{HF}$  in water ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.4\text{ M}$  in water,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.4\text{ M}$  in water,  $c(\text{HF}) = 0.2\text{ M}$  in water). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

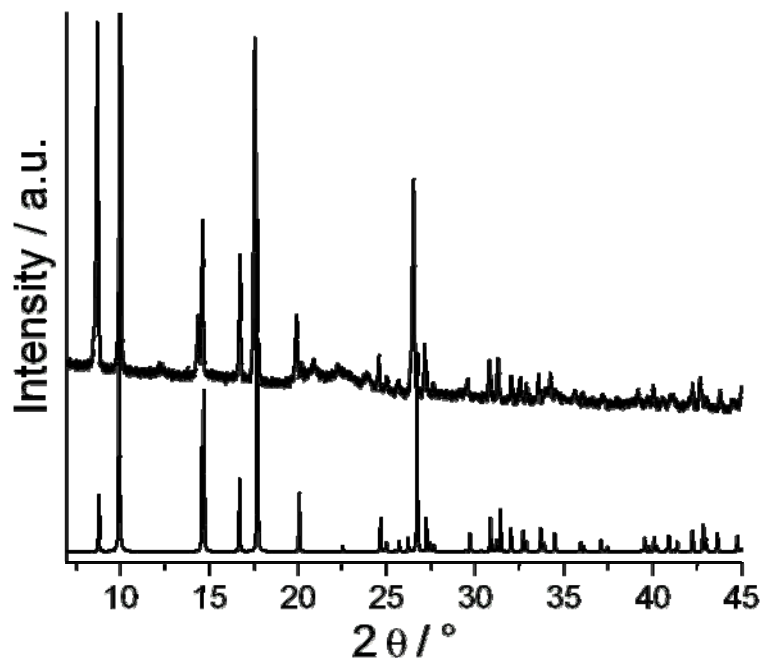
#	molar ratios			dispensed amounts					re- sult	final pH
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{Fe}$	$\text{NaOH} / \text{Fe}$	$\text{HF} / \text{Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	water [ $\mu\text{L}$ ]	HF [ $\mu\text{L}$ ]	NaOH [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]		
1	0.5	0	0.75	6	1086	248	0	166	A	1
2	0.75	0	0.75	6	1224	166	0	110	A	1
3	1	0	0.75	6	1293	124	0	83	A	1
4	1.25	0	0.75	6	1334	99	0	66	A	1
5	1.5	0	0.75	6	1362	83	0	55	A	1
6	2	0	0.75	6	1396	62	0	41	A	1
7	0.5	0.5	0.75	6	1003	248	83	166	A	1
8	0.75	0.5	0.75	6	1169	166	55	110	A	1
9	1	0.5	0.75	6	1252	124	41	83	A	1
10	1.25	0.5	0.75	6	1301	99	33	66	A	1
11	1.5	0.5	0.75	6	1334	83	28	55	A	1
12	2	0.5	0.75	6	1376	62	21	41	A	1
13	0.5	1	0.75	6	920	248	166	166	A	1
14	0.75	1	0.75	6	1114	166	110	110	A	1
15	1	1	0.75	6	1210	124	83	83	A	1
16	1.25	1	0.75	6	1268	99	66	66	A	1
17	1.5	1	0.75	6	1307	83	55	55	A	1
18	2	1	0.75	6	1355	62	41	41	A	1
19	0.5	1.5	0.75	6	838	248	248	166	A	1
20	0.75	1.5	0.75	6	1058	166	166	110	A	1
21	1	1.5	0.75	6	1169	124	124	83	A	1
22	1.25	1.5	0.75	6	1235	99	99	66	A	1
23	1.5	1.5	0.75	6	1279	83	83	55	A	1
24	2	1.5	0.75	6	1334	62	62	41	A	1



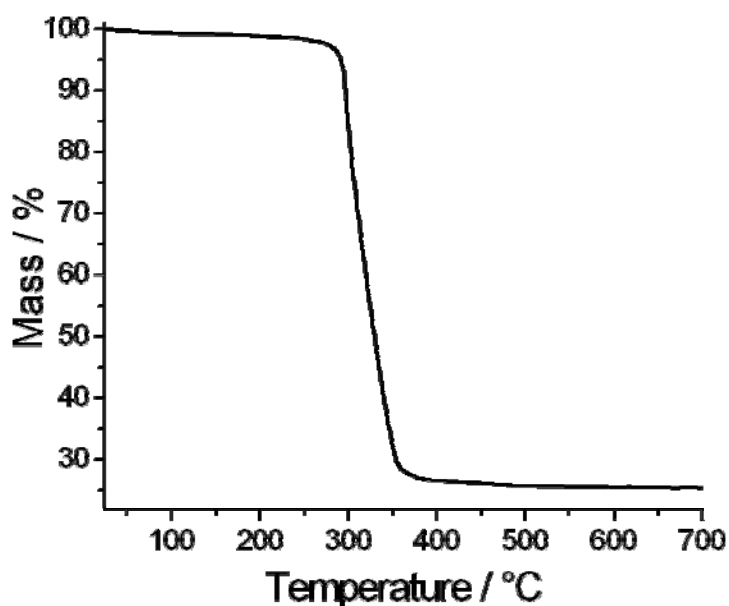
## Anhang 8

**Table S18.** Molar ratios, dispensed amounts, and results for the HT investigation of the system  $\text{FeCl}_3 / \text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} / \text{NaOH}$  in water ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{d}$ ). ( $c(\text{NaOH}) = 0.4\text{ M}$  in water,  $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.4\text{ M}$  in water). The phases are indicated by their letter code as assigned in Table S3.

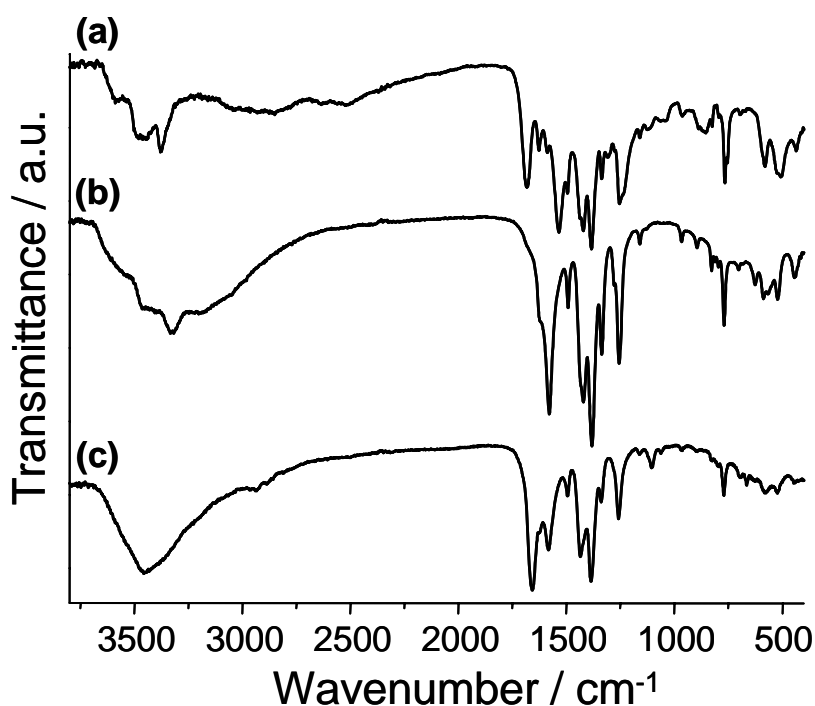
#	molar ratios		dispensed amounts				re-sult	final pH
	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC/Fe}$	$\text{NaOH/Fe}$	$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ [mg]	water [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{NaOH}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]		
1	0.5	0	6	1334	0	166	X	1
2	0.75	0	6	1390	0	110	X	2
3	1	0	6	1417	0	83	X	3
4	1.25	0	6	1434	0	66	A	3
5	1.5	0	6	1445	0	55	A	5
6	2	0	6	1459	0	41	A	5
7	0.5	0.5	6	1252	83	166	X	1
8	0.75	0.5	6	1334	55	110	X	2
9	1	0.5	6	1376	41	83	X	3
10	1.25	0.5	6	1401	33	66	A	5
11	1.5	0.5	6	1417	28	55	A	5
12	2	0.5	6	1438	21	41	A	5
13	0.5	1	6	1169	166	166	X	5
14	0.75	1	6	1279	110	110	X	5
15	1	1	6	1334	83	83	A	5
16	1.25	1	6	1368	66	66	A	5
17	1.5	1	6	1390	55	55	A	5
18	2	1	6	1417	41	41	A	5
19	0.5	1.5	6	1086	248	166	X	3
20	0.75	1.5	6	1224	166	110	A	3
21	1	1.5	6	1293	124	83	A	5
22	1.25	1.5	6	1334	99	66	A	5
23	1.5	1.5	6	1362	83	55	A	5
24	2	1.5	6	1396	62	41	A	5



**Figure S1.** Experimental (bottom) and calculated (top) powder patterns of Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC (Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>).



**Figure S2.** TG curve for Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC·0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC. The chemical composition was deduced from EDX- (showing the presence of iron and the absence of Cl), TGA- (Figure S3 in the supporting information; weight loss of 73.9 % up to 450 °C; theoretical weight loss for the formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 73.9 %), and elemental analysis (found: C, 40.88; H, 2.75; N, 5.99. calcd: C, 40.77; H, 2.67; N, 5.94).

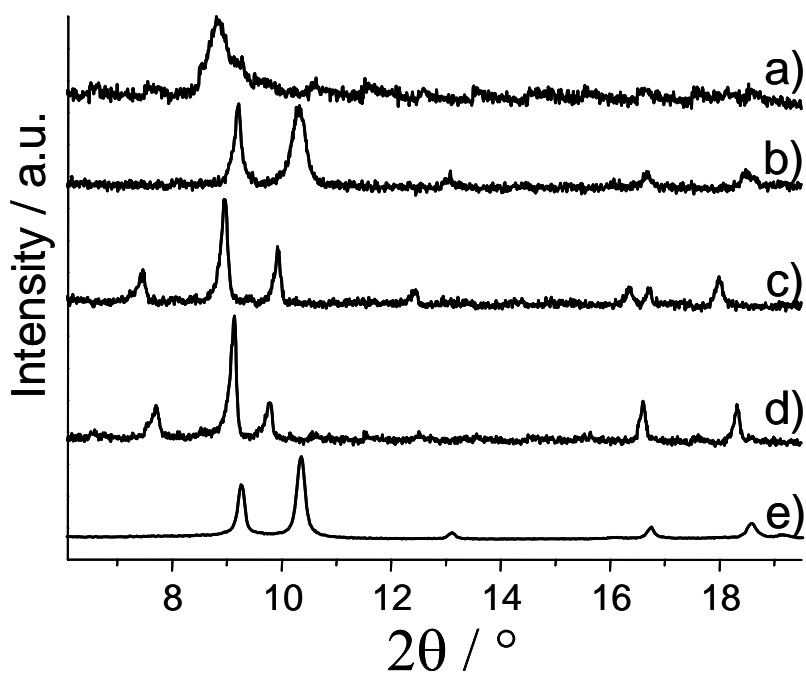


**Figure S3.** IR spectra of the title compounds.

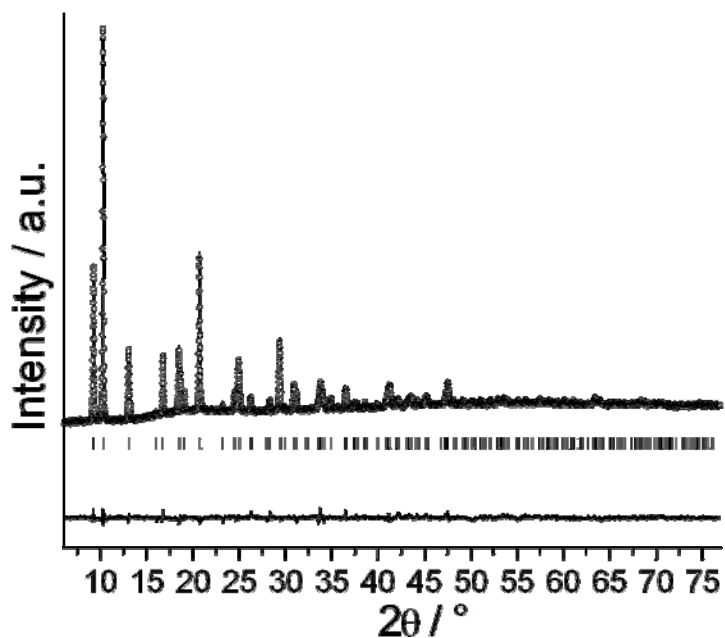
**(a) Fe-MIL-53\_NH<sub>2</sub>, Fe(OH)NH<sub>2</sub>-BDC-0.3NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC:** A sharp band at 1678 cm<sup>-1</sup> in the IR spectrum corresponding to the C=O stretching vibration of hydrogen bonded carboxylic acids clearly indicates the presence of 2-Aminoterephthalic acid molecules within the pores.

**(b) Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·Br·9.5H<sub>2</sub>O:** The absence of bands due to DMF indicate the complete the complete exchange by water molecules.

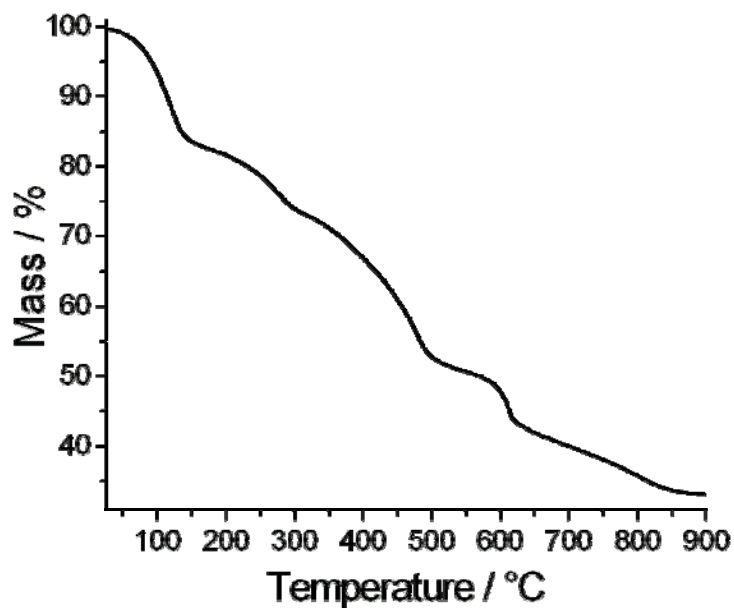
**(c) (Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl):** In the IR-spectrum of Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub> synthesized from DMF, a band at 1659 cm<sup>-1</sup> shows the presence of DMF molecules. Bands at 1583 and 1436 cm<sup>-1</sup> correspond to the symmetric and antisymmetric C-O stretching vibrations of carboxylates and indicate the presence of 2-aminoterephthalate anions in the structure. No band due to the presence of free NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC molecules can be observed.



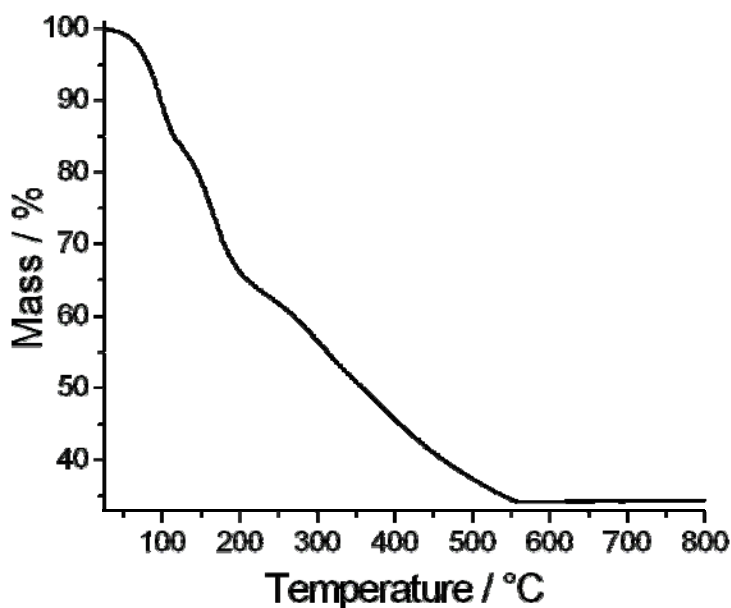
**Figure S4.** Powder patterns of Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> showing the flexibility of the framework: (a), (b) Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub> isolated from methanol; (c) from acetonitrile; (d) from DMF. (e) All forms can be transferred into the water-exchanged form.



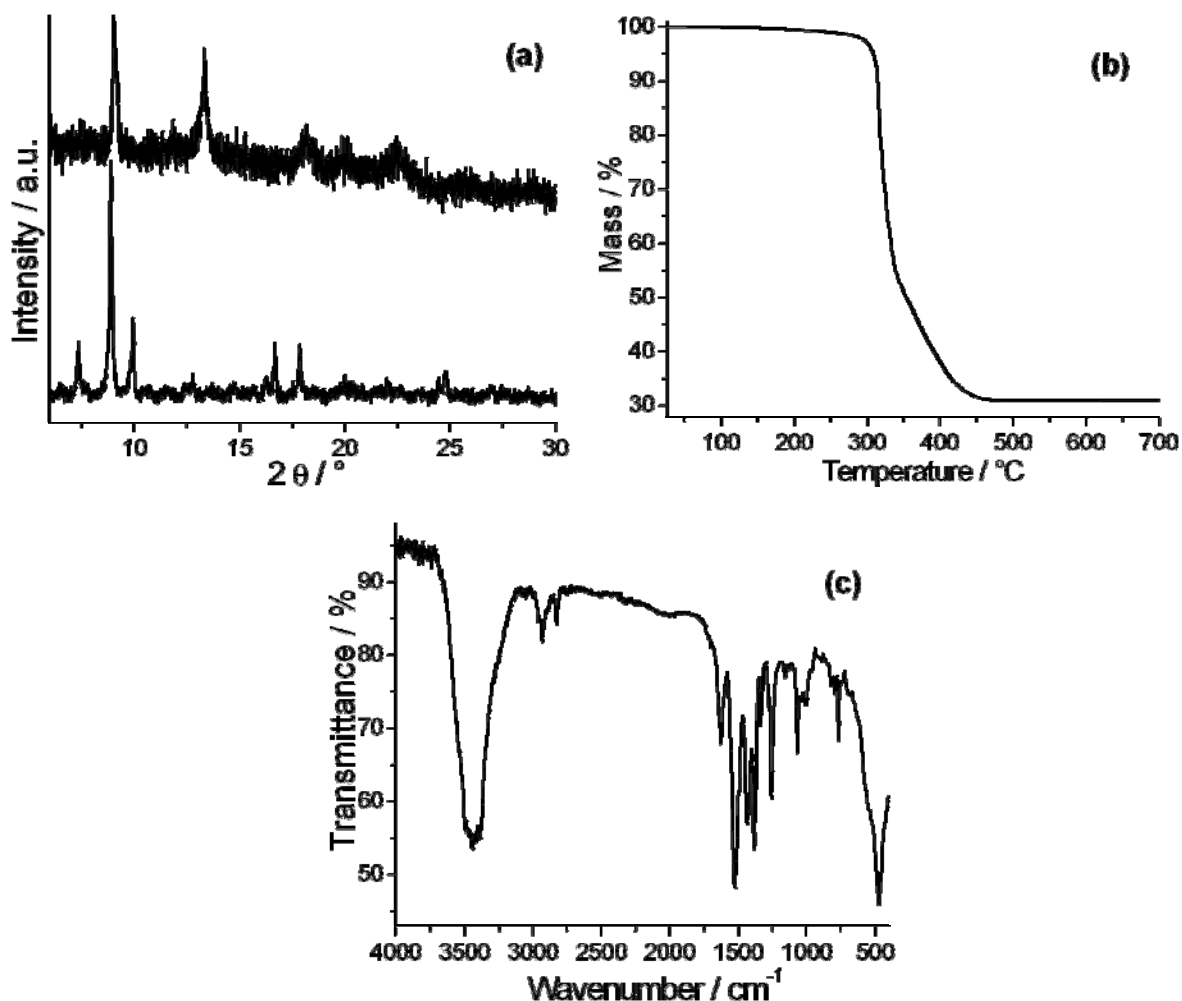
**Figure S5.** Final Rietveld plot showing observed (circles) and calculated (solid line) intensities, their difference (bottom curve), as well as positions for the Bragg-reflections (vertical bars) for Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·9.5H<sub>2</sub>O (Fe-MIL\_NH<sub>2</sub>).



**Figure S6.** TG curve for Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·9.5H<sub>2</sub>O. The deduced chemical composition is in agreement with EDX analysis (molar ratio Fe:Br = 3:1), IR spectroscopy (no bands of DMF molecules, Figure S3), elemental- (found: C, 28.10; H, 4.16; N, 4.15. calcd: C, 28.09; H, 3.93; N, 4.10) and TG-analysis (16.8 % weight loss up to 160 °C, corresponding to 9.5 water molecules per formula unit; calcd.: 16.7 %).

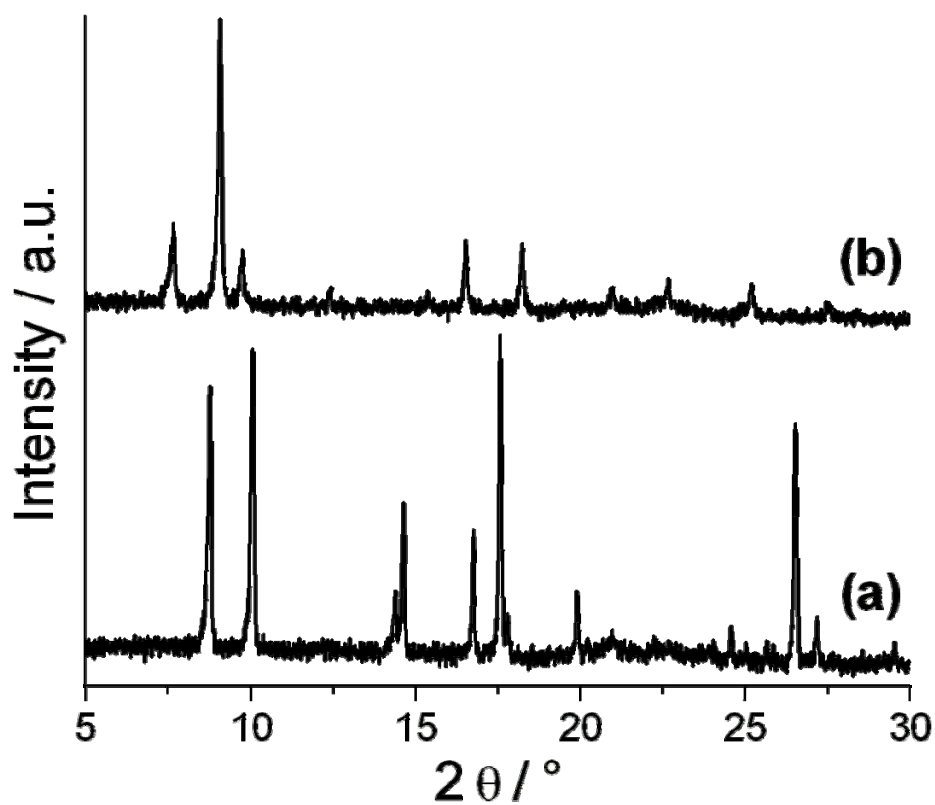


**Figure S7.** TG curve for Fe-MIL-101\_NH<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O(solv)<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>-BDC)<sub>3</sub>·m solv·n guest (solv = H<sub>2</sub>O, DMF; guest = NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>BDC, HCl), as obtained from DMF.

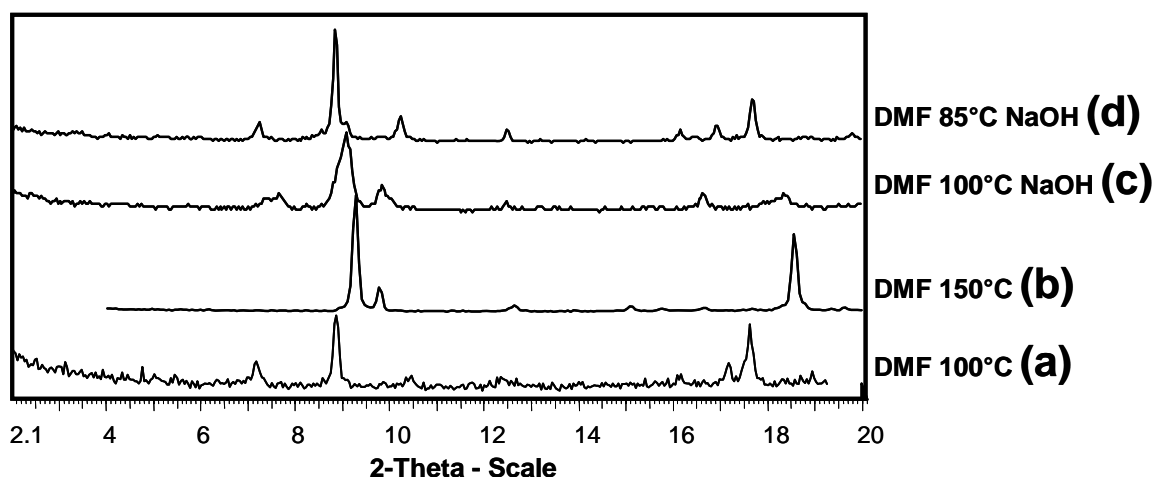


**Figure S8.** (a) XRD pattern as obtained from the HT-measurements of the unknown iron amino-terephthalate methanolate isolated from reactions in methanol at 160 °C. Thermal treatment of this compound in DMF for five days results in the formation of the DMF-form of Fe-MIL-88\_NH<sub>2</sub>. This experiment shows that amino-terephthalic acid was present in the unknown compound. (b) The thermogravimetric measurement shows no significant weight loss up to 300 °C indicating that no uncoordinated solvent molecules are present in the structure. (c) The sharp band of medium intensity at 1068 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the C-O stretching vibration of the methanolate group. The incorporation of methanol is further supported by the presence of bands at 2929 and 2826 cm<sup>-1</sup> corresponding to the symmetric and asymmetric C-H stretching vibration of the CH<sub>3</sub>-group respectively. The

characteristic  $-(O-C-O)-$  stretching vibrations at  $1520$  and  $1430\text{ cm}^{-1}$  confirm the presence of the amino-dicarboxylate within the structure.



**Figure S9.** XRD powder pattern of as synthesized Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub> (a) and the powder pattern of the resulting compound upon heating 20 mg of as synthesized Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub> in 3 ml DMF at  $160\text{ }^\circ\text{C}$  for three days (b). Thus, the formation of Fe-MIL-88-NH<sub>2</sub> is observed.



**Figure S10.** Fe-MIL-88B and Fe-MIL-53 solids were synthesised from a solution of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol; Alfa Aesar, 98%) and terephthalic acid (1 mmol; 1,4-BDC; Aldrich, 98%) in 5 mL dimethylformamide (DMF; Fluka, 98%) placed into a Teflon-liner steel autoclave at a temperature of 100 (a) and 150°C (b) for 15 h, respectively. After that, the obtained precipitates were filtered and washed with deionised water. Fe-MIL-88B with a better crystallinity is obtained under basic conditions. Thus, 0.4 mL of 2M NaOH (Alfa Aesar, 98%) is added to a solution of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) and 1,4-BDC (1 mmol) in 5 mL DMF and heated into a Teflon-liner steel autoclave at 85 (d) or 100°C (c) for 15 h. The precipitated solids were also recollected by filtration and washed with deionised water.



## 9 Publikationsliste

### 9.1 Publikationen

1. „High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy-Phosphonates”  
S. Bauer, T. Bein, N. Stock; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
2. „Synthesis and Characterization of the Open-Framework Barium Bisphosphonate [Ba<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O”  
S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
3. „Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Synthesis and Characterization of Three New Metal Phosphonates with Similar Characteristic Structural Features”  
S. Bauer, T. Bein, N. Stock; *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
4. „Implementation of a Temperature Gradient Reactor System for the High-Throughput Investigation of Phosphonate Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds”  
S. Bauer, N. Stock; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857.
5. „Schneller zum Ziel: Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie“  
S. Bauer, N. Stock; *Chem. Unserer Zeit*, **2007**, *41*, 390.

6. „High-Throughput Strategies for the Solvothermal Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Compounds”  
S. Bauer, N. Stock; *Stud. Surf. Science Cat.* **2007**, 170B, 2015.
7. „High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System”  
S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock;  
submitted.
8. „High-Throughput Investigation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds:  
Systematic Study of the System  $\text{CdCl}_2 / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH} / \text{NaOH}$ ”  
S. Bauer, T. Bein, N. Stock; *Solid State Sci.* in press.
9. „ $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3((\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ : A layered Cadmium Phosphonate with Reversible Dehydration/Hydration Properties”  
S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Férey, N. Stock; *Inorg. Chem.* **2007**, in press.
10. „Synthesis and Characterization of Four New Metal 5-Phosphonoisophthalates Discovered by High-Throughput Experimentation”  
S. Bauer, N. Stock; *J. Solid State Chem.* **2007**, doi:10.1016/j.jssc.2007.08.026.
11. „Synthesis and Characterization of Three Zinc Phosphonates Based on 5-Diethylphosphonoisophthalic Acid,  $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ;  
S. Bauer, N. Stock; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, in press.
12. „MOFs – Funktionale poröse Materialien mit faszinierenden Eigenschaften”  
S. Bauer, N. Stock; *Chem. Unserer Zeit*, **2007**, accepted.

## 9.2 Vorträge

13. „Anwendung von Hochdurchsatz-Methoden in der Synthese von Cobalt Carboxyarylphosphonaten“  
Sebastian Bauer, Norbert Stock, *Norddeutsches Doktorandentreffen*, **2005**, Warnemünde.
14. „Vier auf einen Streich“,  
Sebastian Bauer, Norbert Stock, *Weihnachtskolloquium*, **2005**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

## 9.3 Posterpräsentationen

15. „Synthesis and Characterization of a New Open-Framework Barium Diphosphate“  
Sebastian Bauer, Norbert Stock; *16. Deutsche Zeolithtagung*, **2004**, Dresden.
16. „Hochdurchsatz-Methoden zur Entdeckung und Optimierung kristalliner Materialien unter solvothermalen Reaktionsbedingungen“  
Sebastian Bauer, Norbert Stock *Dechema Jahrestagung*, **2006**, Wiesbaden.
17. „Porous Crystalline Materials from Solvothermal Reactions: Discovery and Optimization by High-Throughput Methods“  
Sebastian Bauer, Norbert Stock; *ICMR Summer School on Porous Materials*, **2006**, University of California, Santa Barbara (CA), USA.

# Curriculum Vitae

## SEBASTIAN BAUER



### PERSÖNLICHE ANGABEN

---

Geburtsdatum: 04. November 1976

Geburtsort: Ingolstadt

Nationalität: deutsch

Familienstand: ledig

### AUSBILDUNG

---

**10/2004 – heute**

**Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

Wechsel mit Prof. Dr. N. Stock an die CAU Kiel und Weiterführung der Promotion in Anorganischer Chemie

Thema: Anwendung und Weiterentwicklung von Hochdurchsatz-Methoden zur systematischen Untersuchung anorganisch-organischer Hybridverbindungen unter solvothermalen Reaktionsbedingungen

**12/2003 – 10/2004**

**Ludwig-Maximilians-Universität München**

Promotion in Physikalischer Chemie

(Prof. Dr. T. Bein)

Thema: Synthese neuer Zeolithe unter Verwendung chiraler Template

**01/2003 – 08/2003**

**Ludwig-Maximilians-Universität München**

Diplomarbeit in Physikalischer Chemie

(Prof. Dr. T. Bein, Dr. N. Stock)

Thema: Synthese und Charakterisierung von Metallphosphonaten

**10/1997 – 08/2003**

**Ludwig-Maximilians-Universität München**

Chemiestudium mit den Schwerpunkten Wirkstoffsynthese, Anorganische Molekülchemie, Spektroskopie und Analytische Chemie  
Diplom

**09/1987 – 06/1996**

**Schyren-Gymnasium Pfaffenhofen a. d. Ilm**

Abitur

## WEHRDIENST

---

11/1996 – 08/1997 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe

## PRAKTIKA und WEITERBILDUNG

---

**07/2006** **University of California, Santa Barbara (CA), USA**  
ICMR Summer School on Porous Materials

**07/2005** **Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**  
Workshop zur Einkristallstrukturanalyse

**03/2002 – 04/2002** **IMMS, Centro de Investigacion Biomedica de Occidente, Guadalajara, Mexico**  
Biochemisches Praktikum

**08/2000 – 10/2000** **Lighting Research Centre, OSRAM SYLVANIA, Beverly (MA), USA**  
Praktikum in der Abteilung für Quantitative Analytische Chemie

## BERUFSERFAHRUNG

---

**12/2003 - heute** **Fachliche Anleitung und Ausbildung** von Diplomanden, Studenten im Hauptstudium, Auszubildenden und Laboranten  
Betreuung von Praktika in Anorganischer Chemie

**01/2005 – 01/2006** **Industriekooperation mit der BASF AG**  
Thema: Hochdurchsatz-Untersuchungen zur Wirkungsweise von organischen Korrosionsinhibitoren

**01/2004 – 10/2004** **Freier Mitarbeiter bei der NanoScape AG, München**  
Tätigkeit im Bereich Forschung, Entwicklung und Produktion von Nanozeolithen, sowie Marketing auf internationalen Messen

**12/2001 – 2/2002** **Studentische Hilfskraft im AK Prof. Dr. T. Bein**  
Entwicklung von Hochdurchsatz-Methoden

## SPRACHEN

---

<b>Deutsch</b>	Muttersprache
<b>Englisch</b>	verhandlungssicher
<b>Italienisch</b>	fließend
<b>Spanisch</b>	fließend

## SONSTIGES

---

### Studien- und Sprachreisen:

08/2003 – 11/2003      Argentinien  
11/2002 – 12/2002      Guatemala/Honduras  
04/2002 – 05/2002      Mexico  
09/2001                  Teneriffa

### Nebentätigkeiten zur Finanzierung des Studiums:

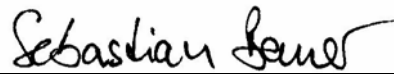
1997 – 2001              Werksstudent als Lagerist bei der AUDI AG, Ingolstadt  
Tätigkeiten im Bereich Hausbau

## HOBBIES

---

Reisen, Tauchen, Segeln, fremdsprachige Literatur

Kiel, 20.09.2007



---

Sebastian Bauer

# **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, September 2007