

**Systematische Untersuchung neuer anorganisch-
organischer Hybridverbindungen auf Basis
polyfunktionalisierter Phosphonsäuren unter Einsatz von
Hochdurchsatz-Methoden**

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

vorgelegt von
Andreas Sonnauer

**Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Dezember 2008**

Referent/in: _____

Koreferent/in: _____

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Zum Druck genehmigt, Kiel, _____

Der Dekan

Systematische Untersuchung neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis polyfunktionalisierter Phosphonsäuren unter Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurden die polyfunktionalisierten Phosphonsäuren $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}$ ($n = 2$ und 4) sowie $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ hergestellt und durch Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen mit Metall-Salzen zu anorganisch-organischen Hybridverbindungen umgesetzt. Von großem Interesse waren hierbei vor allem Phosphonosulfonsäuren, da diese bisher in der Literatur kaum beschrieben wurden. Die Reaktionssysteme $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$), $\text{M}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} und Cu^{2+}) und $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ wurden, unter Zuhilfenahme der im Arbeitskreis Stock vorliegenden Hochdurchsatz-Methoden, systematisch untersucht. Die Versuchsauswertung der jeweiligen Systeme führte zu großen Datenmengen, woraus oft Reaktionstrends hinsichtlich Kristallwachstums, Kondensationsgrad der Teilstrukturen, Dimensionalität der Struktur (Schicht- bzw. Gerüststruktur), etc. abgeleitet werden konnten. Zudem ermöglichte diese Methode eine effiziente und schnelle Entdeckung bzw. Abgrenzung der jeweiligen Phasenstabilitätsbereiche der entsprechenden Verbindungen. Insgesamt konnten so 29 neue Verbindungen hergestellt und ausführlich charakterisiert werden. Als Beispiele können hier $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$), $\text{MH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{M} = \text{Sr, Ba}$) oder $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ genannt werden. Soweit möglich wurden alle Verbindungen durch Aufskalierung des Reaktionsansatzes in konventionellen Reaktoren in größeren Mengen hergestellt. Zur Charakterisierung dienten folgende Methoden: Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturanalyse, optische Spektroskopiemethoden, magnetische Suszeptibilitätsmessung, Thermogravimetrie und Rasterelektronenmikroskopie.

Das Potential der Hochdurchsatz-Methoden zur Syntheseoptimierung wurde im Rahmen der isoretikulären Synthese von hochporösem chromhaltigen MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure im Reaktionssystem $\text{CrX}_3/\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{H}/\text{Lösungsmittel}/\text{Additive}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , etc.) gezeigt. Als wichtige Einflussfaktoren auf die Produktbildung haben sich die Temperaturführung (Heizrate und Reaktionsdauer), die Edukte (z.B. Cr^{3+} -Quelle), das Lösungsmittel und die Anwesenheit von CH_3COOH erwiesen. Nach der erfolgreichen Synthese von MIL-101_NDC wurde eine Aktivierungsprozedur entwickelt und optimiert. Die Verbindung wurde anschließend im Detail durch Struktursimulation, Sorptionsmessungen, TEM-Untersuchung, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie charakterisiert.

Systematic Investigation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on Polyfunctional Phosphonic Acids Using High-Throughput Methods

The presented work deals with the synthesis of the polyfunctional phosphonic acids $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}$ ($n = 2$ und 4) and $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ as well as their reaction with metal salts under solvothermal conditions to inorganic-organic hybrid compounds. Especially the use of phosphonosulfonic acids was of interest since only few results on their use are reported in the literature. The reaction systems $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$), $\text{M}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} and Cu^{2+}) and $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ were systematically investigated using high-throughput methods, which were developed in the group of Prof. Stock. The evaluation of the experiments led to large amounts of data and often reaction trends could be extracted regarding to crystal growth, grade of condensation of sub-structure units, dimensionality of the structures (layered or framework compounds). Furthermore, this methodology allows a fast and efficient way to discover new compounds and to determine their fields of formation. In summary 29 new compounds could be synthesized and characterized in detail. Examples are $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$), $\text{MH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{M} = \text{Sr, Ba}$) and $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$. Whenever possible the compounds were synthesized in larger amounts using conventional reactors. The compounds were characterized in detail by powder X-ray diffraction, single-crystal structure analysis, optical spectroscopy, magnetic susceptibility measurements, thermogravimetric measurements, and scanning-electron-microscopy.

The potential of the high-throughput methods for the synthesis optimization was demonstrated in the isorecticular synthesis of the highly porous chromium containing MIL-101 based on 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (MIL-101_NDC). Thus, the reaction system $\text{CrX}_3/\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{H}/\text{solvents}/\text{additives}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , etc.) was investigated. The temperature control (heating and cooling rate), starting materials (Cr^{3+} source), and solvent as well as the presence of acetic acid play an important role. After the synthesis of MIL-101_NDC an activation procedure was developed and optimized for removing the guest molecules from the pores. The compound was characterized in detail by structure simulation, sorption experiments, TEM-investigations, IR- and Raman-spectroscopy as well as thermogravimetric analysis.

Dieses Werk widme ich meiner Freundin Sonja, die immer an mich geglaubt hat und lange auf meine Rückkehr warten musste.

Danken will ich an dieser Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert Stock für das interessante Thema, das angenehme Arbeitsklima, die hilfreichen Diskussionen und das Vertrauen in meine Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch bedanke ich mich für die sehr freundliche und hilfreiche Beratung sowie die Übernahme des Koreferats.

Besonders gilt mein Dank auch meinem ehemaligen Kollegen und gutem Freund Dr. Sebastian Bauer für die Hilfe und stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Priv. Doz. Dr. Christian Näther danke ich für die sehr gute Beratung in kristallographischen Problemen und für die Durchführung der Datensammlung an Einkristallen.

Dr. Sönke Ziesmer und Klaus Beneke will ich für die investierte Zeit danken, die Korrektur für diese Arbeit zu lesen.

Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis Stock danke ich herzlich für die angenehme Atmosphäre und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Beim Werkstattteam Ralf Suren, Jürgen Engel, Stephan Götsche und Reinhard Wesing wie auch unserem Hausmeister Peter Puddig bedanke ich mich für die Beratung und der technischen Umsetzung von Ideen.

Weiterhin danke ich

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.

Herrn Dr. Henning A. Höpfe für die Aufnahme der Lumineszenz Spektren.

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

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

Frau Monika Schneeweiß für die Messungen an der AAS.

den Laboranten und F-Praktikanten.

den Sekretärinnen Britta Bahn, Ute Sobotta und Cornelia Möller.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, Familie und Freunden für die Unterstützung und Ermutigung während der Doktorarbeit.

Abschließend will ich mich auch bei all jenen bedanken die hier nicht namentlich erwähnt wurden, mir aber im Laufe meiner Promotion weitergeholfen haben.

Inhalt

1	Einleitung	01
2	Charakterisierungsmethoden	06
3	Experimenteller Teil	14
3.1	Solvothermalsynthese / Hydrothermalsynthese.....	14
3.2	Hochdurchsatz-Methode	15
4	Kumulativer Hauptteil	20
4.1	Ein Überblick.....	20
4.1.1	Metall-Phosphonate	20
4.1.2	Metall-Phosphonatosulfonate	22
4.2	Anorganisch-organische Hybridverbindung basierend auf 2-Phosphonoethansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$).....	33
4.2.1	Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate Framework Structures by High-Throughput Methods, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$).....	34
4.2.2	High-Throughput and Microwave Investigation of Rare Earth Phosphonatoethanesulfonates - $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$).....	42
4.2.3	Poly[[aqua-tri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dierbium(III)] monohydrate] - $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	49
4.2.4	Synthesis and Characterization of 2-Phosphonoethanesulfonic Acid and a Barium-Hydrogenphosphonatoethanesulfonate - $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$	52
4.2.5	High-Throughput Investigation and Characterization of Strontium-Phosphonatoethanesulfonates.....	60
4.2.6	Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods.....	67
4.2.7	Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dicopper(II)]trihydrate] - $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	76
4.3	Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf 4-Phosphonobutansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$)	80
4.3.1	Synthesis of 4-Phosphonobutanesulfonic Acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonobutanesulfonates by High-Throughput Methods.....	81
4.4	Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure	89

4.4.1	The First Zinc-1,3,5-Benzenetriphosphonates with Luminescence Properties Explored by High-Throughput-Methods.....	90
4.5	Chromhaltiges MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure	98
4.5.1	Struktur und Eigenschaften von MIL-101	98
4.5.2	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von MIL-101 basierend auf 2,6-Naphthalindicarbonsäure	101
4.5.3	Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate with MIL-101 Topology.....	118
5	Zusammenfassung	122
6	Summary	137
7	Ausblick	151
8	Anhang	154
9	Publikationsliste / Tagungsbeiträge	226

1 Einleitung

Kristalline poröse Materialien sind von großem wissenschaftlichem als auch wirtschaftlichem Interesse. Bis in die 1990er Jahre hinein dominierten in dieser Substanzklasse rein anorganische Verbindungen.¹ Als wichtigste Vertreter seien hier Zeolithe,² poröse Aluminosilicate^{3,4} und Alumophosphate^{5,6} zu nennen, welche auch heute noch sehr große industrielle Bedeutung als Ionentauscher (Waschmittelindustrie), Katalysatoren (Cracking- und Isomerisierungsreaktionen), Adsorbentien und Molekularsiebe haben. Die Strukturen dieser Verbindungen sind fast ausschließlich aus MO_4 -Einheiten (M = Metall) aufgebaut. Wegen der geringen Größe dieser Polyeder und ihrer eingeschränkten Verknüpfungsweisen ist die Verwendung rein anorganischer Systeme zur Darstellung poröser Materialien beschränkt. Der Vorstoß zu viel versprechenden Verbindungen mit größeren Poren gelang Ende der 1990er Jahre durch die Erforschung poröser kristalliner anorganisch-organischer Hybridverbindungen.⁷ Diese Verbindungen enthalten sowohl anorganische als auch organische Baugruppen, welche zu einem periodisch aufgebauten Gerüst verknüpft sind. Als anorganische Baueinheiten sind isolierte Metall-Ionen, Metallsauerstoff-Cluster, -Ketten und -Schichten als auch dreidimensional verknüpfte Metall-Sauerstoff Gerüste zu finden. Bei den organischen Bestandteilen handelt es sich um Moleküle, die durch ihre koordinativen Fähigkeiten die anorganischen Baueinheiten verknüpfen. Als Linkermoleküle werden Liganden mit verschiedenen funktionellen Gruppen, z.B. Phosphon-, Sulfon-, Carbonsäuren, Amine, Thiole, etc., verwendet.⁸ Ein herausragendes Beispiel für kristalline anorganisch-organische Hybridverbindungen ist die Substanzklasse der MOFs (Metal-Organic-Eframeworks), welche auf Polycarboxylaten^{7,9-11} basieren. Es lassen sich Verbindungen mit großen Poren und Käfigen sowie sehr großen scheinbaren spezifischen Oberflächen darstellen.⁹ Da diese Verbindungen modular aufgebaut sind, ist es mittels isoretikulärer Synthese möglich, die Porengröße (Größe des Liganden) und Poreneigenschaften (Polarität, Acidität, etc.) zu variieren. Diese Materialien sind von großem industriellem Interesse, da sie aus einfachen, kommerziell zugänglichen Chemikalien hergestellt werden können und großes Potential für die Anwendung in den Bereichen Gasspeicherung, -trennung und -reinigung bzw. in der Katalyse besitzen.¹²

Hybridverbindungen auf Basis von Phosphonsäuren zeigen aufgrund der erweiterten Koordinationsmöglichkeit im Vergleich zu Carbonsäuren oft eine höhere Stabilität und größere Strukturvielfalt. Sie kommen daher z.B. als Flammschutzmittel in technischen Thermoplasten zum Einsatz und werden auch als Korrosionsinhibitoren oder UV-Absorber untersucht.^{13,14} Metall-Phosphonate auf Basis von Zirkonium und Phosphonsäuren zählen zu den ältesten untersuchten Hybridsystemen,¹⁵ aber mittlerweile sind Metall-Phosphonate mit fast allen Metallen bekannt.^{16,17} Phosphonate zwei- und dreiwertiger Metall-Ionen weisen

eine größere strukturelle Vielfalt als M(IV)-Phosphonate auf. Es werden sowohl molekulare als auch schichtartige und dreidimensionale Strukturen beobachtet. Obwohl sich viele Arbeiten mit der Darstellung poröser Metall-Phosphonate beschäftigen^{18,19} ist deren gezielte Synthese bisher nicht möglich. Vielmehr müssen explorative Untersuchungen durchgeführt werden, die meist sehr zeitaufwendig sind, da sowohl eine große Zahl an chemischen als auch Prozessparametern zu berücksichtigen sind. Um dennoch diese Parameterräume detailliert und systematisch untersuchen zu können, sind Methoden mit hohem Parallelisierungs-, Automatisierungs- und Miniaturisierungsgrad von Vorteil. Dadurch ist es möglich eine Vielzahl an Versuchen bzw. Reaktion in kurzer Zeit durchzuführen, weshalb man von hohem Durchsatz spricht. Hochdurchsatz(HD)-Methoden sind seit vielen Jahren im Bereich der pharmazeutischen Forschung^{20,21} unersetzbar und haben auch Mitte der 1990er Jahre Einzug in die Materialforschung^{22, 23} gefunden. Insbesondere im Bereich der Solvothermalsynthesen konnten die Vorteile des Einsatzes eindrucksvoll aufgezeigt werden.²⁴ In unserer Arbeitsgruppe gelang es erstmals einen Arbeitsablauf zu entwickeln, der auf dem in der pharmazeutischen Forschung verwendeten 96-well-plate Format basiert.²⁵ Das System ist für Solvothermalsynthesen bis 200 °C ausgelegt und ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung von 48 bzw. 24 Reaktionen. Im Laufe der Jahre konnten viele Substanzklassen, wie Arsenate,²⁶ Molybdate²⁷ und Phosphonate²⁸ schnell und systematisch untersucht werden. Kürzlich wurde ein Temperaturgradientensystem implementiert, das zum ersten Mal eine einfache Untersuchung des Reaktionsparameters Temperatur²⁹ ermöglicht.

Während die Synthese von Metall-Phosphonaten,³⁰⁻³² -Sulfonaten,^{33,34} -Phosphonocarboxylaten^{35,36} und -Carboxysulfonaten^{33,37} bereits intensiv untersucht wurden, liegen zur Herstellung poröser anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf Phosphonosulfonsäuren ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-R-SO}_3\text{H}$, R = Alkyl oder Phenyl) bisher nur sehr wenige Arbeiten vor. Die ersten Berichte gehen in die 1990er Jahre zurück und behandeln hauptsächlich die Synthese von Zirkonium- bzw. Titan-Phosphonatosulfonaten die zum einen durch die nachträgliche Sulfonierung der entsprechenden Metall-Phenylphosphonate und zum anderen durch Einsatz von Mischungen aus Phosphor- und Phosphonophenylsulfonsäure hergestellt wurden.³⁸⁻⁴¹ Erst vor kurzem wurde mit der gezielten Synthese von Metall-Phosphonatosulfonaten begonnen. Diese Arbeiten sind jedoch auf den Einsatz von Phosphonophenylsulfonsäuren beschränkt, welche in Gegenwart von Koliganden mit zwei- und dreiwertigen Metall-Ionen umgesetzt wurden und fast ausschließlich zu Strukturen mit mehrkernigen Komplexen führten.⁴²⁻⁴⁷

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese polyfunktionalisierter Phosphonsäuren, deren Einsatz zur Darstellung neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen sowie deren

detaillierten Charakterisierung. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei vor allem Phosphonoalkylsulfonsäuren. Zur schnellen und effizienten Untersuchung der Parameter-räume, dem Auffinden von Stabilitätsfeldern und zum Etablieren von Reaktionstrends wurden Hochdurchsatz-Methoden angewandt. Das Potential der Hochdurchsatz-Methoden zur Syntheseoptimierung sollte außerdem aufgezeigt werden. Dazu wurde die isoretikuläre Synthese von chromhaltigen MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure ausgewählt.

Literatur

- (1) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- (2) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295.
- (3) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- (4) D. W. Breck, *Zeolithe Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- (5) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, E. M. Flanigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- (6) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351.
- (7) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (8) S. Kitagawa, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2338; J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3; G. Férey, *J. Solid State. Chem.* **2000**, *152*, 37.
- (9) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- (10) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (11) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (12) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (13) Y. V. Balaban-Irmenin, A. M. Rubashov, N. G. Fokina, *Protection of Metals* **2006**, *42*, 133.
- (14) K. D. Demadis, C. Mantzaridis, P. Lykoudis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *46*, 7795.
- (15) G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1987**, *40*, 1113.
- (16) A. Clearfield, Metal Phosphonate Chemistry. In *Prog. Inorg. Chem.* John Wiley: New York, **1998**; Vol. 47, pp 371-510.
- (17) J. G. Mao, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1493.
- (18) V. Penicaud, D. Massiot, G. Gelbard, F. Odobel, B. Bujoli, *J. Mol. Structure* **1998**, *470*, 31.
- (19) G. B. Hix, A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne, E. J. MacLean, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220.
- (20) P. B. Andrade, D. M. Pereira, F. Ferreres, P. Valentao, *Curr. Pharm. Anal.* **2008**, *4*, 137.
- (21) T. Shun, *J. Biomol. Screening* **2008**, *13*, 716.

- (22) D. C. Webster, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 237.
- (23) Z. Yong, C. Lifeng, Y. Shoufeng, R. G. E. Julian, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, 26, 1036.
- (24) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939.
- (25) N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.
- (26) N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1207.
- (27) A. Michailovski, J. B. Willems, N. Stock, G. R. Patzke, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 2479.
- (28) N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, 13, 1384.
- (29) S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6857.
- (30) C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1451.
- (31) S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9464.
- (32) E. Brunet, M. José de la Mata, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 619.
- (33) R.-G. Xiong, J. Zhang, Z.-F. Chen, X.-Z. You, C.-M. Che, H.-K. Fun, *Dalton Trans.* **2001**, 780.
- (34) A. P. Cote, G. K. H. Shimizu *Chem. Commun.* **2001**, 251.
- (35) N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1384.
- (36) S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5882.
- (37) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4222.
- (38) G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2893.
- (39) G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 249.
- (40) E. W. Stein Sr., A. Clearfield, M. A. Subramanian, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 113.
- (41) A. Clearfield, Z. Wang, P. Bellinghausen, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 376.
- (42) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9780.
- (43) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6424.
- (44) Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 1501.
- (45) Z.-Y. Du, V. A. Prosvirin, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9884.
- (46) Z.-Y. Du, Y.-R. Xie, H. R. Wen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, E63, m2766.
- (47) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520.

2 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden folgende Methoden angewandt.

- Röntgenbeugung an Einkristallen und mikrokristallinen Pulvern
- IR- und Raman-Spektroskopie
- Lumineszenzspektroskopie
- MAS NMR Spektroskopie
- Thermogravimetrie
- Elementaranalysen (CHNS und EDX)
- Elektronenmikroskopie (REM und TEM)
- Suszeptibilitätsmessungen
- Gassorptionsmessungen

Da die Röntgenbeugung zur Strukturaufklärung die Hauptcharakterisierungsmethode darstellte, wird diese im folgenden Abschnitt näher beschrieben. Alle anderen verwendeten Geräte und Methoden sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Zusammenfassung der verwendeten Geräte.

Methoden	Gerätetyp / Hersteller	Anmerkungen
Einkristallstruktur-analyse	STOE IPDS I	Mo-K α ($\lambda = 71.073$ pm)
	STOE AED II	Mo-K α ($\lambda = 71.073$ pm)
	Enraf Nonius Kappa CCD	Rotierende Anode, Mo-K α ($\lambda = 71.073$ pm)
Pulverdiffraktometrie	HT-STOE Stadi-P Kombi	Transmissionsgeometrie, Cu-K α_1 ($\lambda = 154.056$ pm), linear PSD Detektor, Öffnungswinkel 6°, xy-Probentisch
	STOE Stadi-P Kombi	Transmissionsgeometrie, Cu-K α_1 ($\lambda = 154.056$ pm), linear PSD Detektor, Öffnungswinkel 6°
MIR	ATI Matheson Genesis	KBr-Matrix, 400-4000 cm $^{-1}$, Auflösung 1 cm $^{-1}$
FT-Raman	Bruker IFS 66 FRA 106	0-3300 cm $^{-1}$, Nd/YAG Laser (1064 nm).
MAS NMR	Bruker DSX Avance 400 FT NMR Spektrometer	Probe in 4 mm ZrO $_2$ Rotor
Lumineszenzspektrometer	Perkin-Elmer LS55	Xe Entladungslampe, Photomultiplier
TG-DTA	Netsch STA-409CD	N $_2$ -Strom und Luft, 75 ml/min
Elementaranalyse	Eurovektor Euro EA Elemental Analyzer	C-, H-, N-, S-Analyse, He-Trägergas, Verbrennung in O $_2$ bei 1010 °C, Detektion über Wärmeleitzelle
ESEM/EDX	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop mit EDAX EDX-Detektor
TEM	Philips CM 30ST	LaB $_6$ -Kathode, U = 300 kV
Suszeptometer	Lake Shore Cryomatic AC-Suszeptometer	ZFC, DC-Modus
Magnetwaage	Magnetwaage Bruker B-SU 20	Gekühlt mit flüssigen Stickstoff
Gassorption	BEL JAPAN INC. Belsorp $_{max}$	Sorption von N $_2$ bei 77 K

Röntgenographische Methoden

In einem Kristall sind Atome bzw. Moleküle periodisch angeordnet und spannen Netzebenen auf. Wird ein solcher Kristall mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so erfolgt Beugung der elektromagnetischen Strahlung an den Elektronenhüllen der Atome im Kristallgitter. Die gebeugten Strahlen interferieren nun zu einem, von der Lage der Atome im Kristall abhängigen Muster. Dazu wird nach *Bragg* vereinfacht angenommen, dass die Röntgenstrahlen an den Netzebenen, also den periodisch auftretenden, gleichförmigen Ebenen eines

Einkristalls, reflektiert werden. Dieser Vorgang lässt sich mathematisch mit der *Bragg*'schen Gleichung beschreiben (F1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{F1})$$

Diese Gleichung enthält drei Variablen von denen zur Lösung mindestens zwei bekannt sein müssen. In der Einkristall- und Pulverdiffraktometrie ist die Wellenlänge (λ) der Röntgenstrahlung vorgegeben und der Winkel (θ) des beobachteten Reflexes wird gemessen. Daraus können nun die Abstände der Netzebenen (d) berechnet werden. In Tabelle 2.2 sind alle in der Arbeit verwendeten Programme für die Einkristallstrukturrechnung und Auswertung der Pulverdiffraktometrie zusammengefasst.

Tabelle 2.2 Zusammenfassung der verwendeten Programme zur Einkristallstrukturrechnung und Auswertung der Pulverdiffraktometrie.

Methoden	Programme	Anmerkungen
Datenreduktion	XPrep ¹ STOE XRED V1.19 ²	Bestimmung der Raumgruppe (XPrep) und Datenreduktion für Absorptionskorrektur (XRED)
Strukturlösung	SHELXS ¹ STOE XStep32 ²	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen
Strukturverfeinerung	SHELXL ¹ STOE XStep32 ²	Strukturverfeinerung von Einkristalldatensätzen
Pulverdiffraktometrie	STOE WINXPOW ²	Visualisierung und Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen
CIF Editierung	enCIFer V1.2	Kostenloser Download http://www.ccdc.cam.ac.uk
Raumgruppencheck	PLATON ³	Überprüfung von Einkristallstrukturen und Raumgruppentransformationen Kostenloser Download http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/
Kristallstrukturen	Diamond V2.1 bzw. V3.1	Visualisierung von Kristallstrukturen und graphische Aufbereitung
Rietveld	WINPlotr Januar 2006 ⁴	Programmpaket für Rietveld-Verfeinerung
Absorptionskorrektur	STOE X-SHAPE ²	Numerische Absorptionskorrektur
Indizierung	STOE WINXPOW ² Crysfire 2002 Checkcell	Kostenloser Download von Crysfire und Checkcell http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/crys/obtain.htm http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/achekcell.htm
CIF Überprüfung	checkCIF online	Überprüfung von kristallographischen Strukturdaten zur Datenbankhinterlegung http://checkcif.iucr.org/

Röntgenbeugung an Einkristallen

Diese Methode ist eine der wichtigsten Werkzeuge in der Aufklärung von Kristallstrukturen, da sie eine hohe Aussagekraft und Genauigkeit aufweist. Wichtige Informationen über die Anordnung der Atome, Bindungslängen und Winkel im Kristallverbund können gewonnen werden. Bei dieser Methode wird aus Information über Reflexintensitäten und deren räumlicher Anordnung auf die Geometrie der Atomanordnung in der Kristallstruktur geschlossen.

Fouriertransformation: Das Beugungsbild (intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter) eines mit kohärenten Röntgenstrahlen bestrahlten Kristalls (3D-Gitter) entspricht der *Fouriertransformation* des Röntgenstrahles in lauter Einzelwellen $F_o(hkl)$. Sind alle Einzelwellen bekannt (Strukturfaktoren F_o , mit Phasen), so kann man durch *Fouriersynthese* die Elektronendichtefunktion ρ (Kristallstruktur) berechnen (F2).⁵

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{F2})$$

Bei der Messung des Beugungsbildes kann jedoch nur die Intensität der Reflexe gemessen werden, die dem Quadrat des Betrages der Strukturfaktoren F_o proportional sind. Die Phaseninformation ist verloren gegangen, man spricht hier vom so genannten Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Die Lösung dieses Problems wird mit den direkten Methoden oder Patterson-Synthese durchgeführt.

Datenreduktion und Strukturlösung: Nach erfolgreicher Vermessung eines Einkristalls kann aus den Reflexintensitäten und -lagen mit Hilfe der Raumgruppe die Position der Atome in der asymmetrischen Einheit gewonnen werden. Dazu wird zunächst mit dem Programm XPrep¹ die Raumgruppe über die Auslöschungsbedingungen bestimmt. Im Anschluss wird mit Hilfe des Programms SHELXS¹ ein Strukturmodell (3D Elektronendichteverteilung) unter Verwendung direkter Methoden⁶ oder der Patterson-Synthese⁷ erstellt.

Strukturverfeinerung: Nach erfolgreicher Strukturlösung, also die Erstellung einer 3D Elektronendichtefunktion, wird mit der Strukturverfeinerung begonnen. Durch Unzulänglichkeiten der Lösungsmethoden ergeben sich Abweichung bzw. Fehler zwischen dem theoretischen und realen Modell (beobachtete Reflexe). Dies führt zu Abweichungen zwischen den berechneten Strukturfaktoren F_c bzw. Intensitäten F_c^2 für die jeweiligen Reflexe hkl und den beobachteten Werten. Zur Optimierung (Verfeinerung) bedient man sich der

mathematischen Methode der kleinsten Fehlerquadrate („*least square*“ Verfahren). Dabei soll die Summe aller quadrierten Fehler ein Minimum ergeben. Das zugrunde liegende Verfeinerungsverfahren lässt sich auf die Strukturfaktor- bzw. Intensitätsdifferenzen wie folgt anwenden (F3): Der Wichtungsfaktor w gibt den einzelnen Differenzen Gewichte und sorgt dafür, dass Fehler bei weniger gut bestimmten Reflexen schwächer berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} \sum_{hkl} w(|F_0| - |F_C|)^2 &= \text{Min.} \\ \sum_{hkl} w(F_0^2 - F_C^2)^2 &= \text{Min.} \end{aligned} \quad (\text{F3})$$

Praktisch verläuft die Strukturverfeinerung in verschiedenen Schritten. Im ersten Schritt werden nach chemisch- und physikalisch sinnvollen Gesichtspunkten den Elektronendichten Atome zugeordnet. Während dieser Zuordnung werden die Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Nach Abschluss der groben Verfeinerung werden die Temperaturfaktoren anisotrop verfeinert, um das Schwingungsverhalten der Atome im Kristall realistisch zu verfeinern. Die Qualität einer Strukturverfeinerung kann mit Hilfe verschiedener Gütekriterien bestimmt werden. Im Folgenden soll nur kurz auf die wichtigsten Gütekriterien eingegangen werden.

Strukturbeurteilung / Güte: Um beurteilen zu können, wie gut ein Strukturmodell mit der Realität übereinstimmt, berechnet man verschiedene Gütekriterien, die auch als R -Werte bekannt sind. R_{int} (F4) beschreibt die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe n , R (konventioneller R -Wert) (F5) gibt die Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an und wird bei jeder Strukturverfeinerung dokumentiert auch wenn nicht gegen F_0 verfeinert wurde.

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_0^2 - \overline{F_0^2}|}{\sum_{i=1}^n F_0^2} \quad (\text{F4})$$

n : Reflexzahl

$\overline{F_0^2}$: aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelttes Quadrat

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_C||}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (\text{F5})$$

Die R -Werte wR (F6) und wR_2 (F7) berücksichtigen die Gewichtung und werden in der Verfeinerung von SHELXL, je nach Verfeinerung gegen F_0 bzw. F_0^2 Daten, direkt minimiert.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_0| - |F_C|)^2}{\sum_{hkl} wF_0^2}} \quad (\text{F6})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (\text{F7})$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal für ein zufrieden stellendes Strukturmodell ist der „Goodness of Fit“ (GoF) der Aussagen über den Grad der Überbestimmung der Strukturparameter liefert. Der GoF (F8) sollte einen Wert um 1 annehmen.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_0^2 - F_C^2)^2}{n - m}} \quad (\text{F8})$$

n : Reflexzahl

m : Zahl verfeinerte Parameter

Röntgenpulverbeugung

Die Röntgenpulverbeugung ist eine schnelle und effiziente Methode zur Identifizierung und Verifizierung kristalliner Proben und wird hauptsächlich zur Charakterisierung von mikrokristallinem Pulver verwendet. Als mikrokristallin können Proben bezeichnet werden, wenn eine Ansammlung von sehr vielen im Mikrometerbereich großen Kristallen vorliegt. An diesen findet bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung Beugung statt. Im Vergleich zur Einkristallstrukturanalyse werden bei Beugung an vielen Kristallen allerdings keine punktförmigen Maxima, sondern kreisförmige Maxima beobachtet, da die Kristalle statistisch mit allen Raumorientierungen vorliegen. Je nach Messgeometrie wird mit Hilfe eines Detektors jeweils ein Segment dieser kreisförmigen Maxima detektiert und gegen den doppelten Einfallswinkel (2θ) aufgetragen.

Bestimmung der Elementarzelle und Symmetrie: Aus den Winkellagen der Reflexe im Pulverdiffraktogramm lassen sich die Gitterparameter bestimmen. Die Indizierung erfolgt rechnergestützt mit Hilfe unterschiedlicher Algorithmen. Zunächst wird eine Profilanpassung der einzelnen Reflexe durchgeführt, um die Reflexlagen zu extrahieren. Dazu wurde die Funktion „Pattern Fitting“ im Programmpaket WINXPOW² benutzt. Die Indizierung wurde mit den Programmen WINXPOW² und Crysfire durchgeführt, in denen unterschiedliche

Algorithmen z.B. ITO⁸ und DICVOL⁹ implementiert sind. Mit Hilfe dieser Algorithmen werden Lösungen mit den zugehörigen Zellparametern angeboten, die wiederum mit WINXPOW² verfeinert werden können. Unter den zugrunde liegenden Auslösungsbedingungen können mögliche Raumgruppen eingeschränkt werden. Hierfür können die Programme WINXPOW² und Checkcell herangezogen werden.

Strukturverfeinerung von Pulverdaten mit der Rietveld-Methode: Im Vergleich zu Einkristallstrukturmessungen ist die Information aus Pulverdiffraktogrammen wesentlich stärker komprimiert. Intensitäten symmetrieäquivalente Reflexe werden addiert und Reflexüberlappungen führen zu Problemen bei der Reflexanpassung. In Summe stehen wesentlich weniger Informationen zur Verfügung, was eine Strukturanalyse aus Pulverdaten stark erschwert.

Ist jedoch ein Strukturmodell bekannt, kann dieses mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert werden. Zu Beginn werden die Gitterparameter des Modells an das gemessene Pulverdiffraktogramm der zu verfeinernden Substanz angepasst bzw. verfeinert. Hierzu wurde das Programmpaket WINXPOW² mit der Programmroutine *Index & Refine* verwendet. Das Prinzip der Rietveld-Methode besteht darin, alle Messpunkte eines Pulverdiffraktogrammes mit analytischen Funktionen zu beschreiben.¹⁰ Die Funktionsparameter werden im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate simultan angepasst. Im ersten Schritt der Verfeinerung werden z.B. Profilparameter sowie Nullpunktverschiebung, Gitterparameter und Halbwertsbreiten der Reflexe verfeinert. Im nächsten Schritt werden strukturelle Parameter wie z.B. Atompositionen, Besetzungs- sowie Temperaturfaktoren nacheinander verfeinert. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm wird mit Hilfe der Gütekriterien beschrieben. Ein Auszug wichtiger Kriterien stellen R_p , R_{wp} , R_F (F9-11) dar.

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum |I_0 - I_C|}{\sum I_0^2}} \quad (\text{F9})$$

I_0 : Reflexintensität (beobachtet)
 I_C : Reflexintensität (berechnet)

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(I_0 - I_C)^2}{\sum wI_0^2}} \quad (\text{F10})$$

w : Wichtungsfaktor

$$R_{Bragg} = R_F = \frac{\sum |F_0 - SF_C|}{\sum |F_0|} \quad (\text{F11})$$

F_0 : Reflexintensität (beobachtet)
 F_C : Reflexintensität (berechnet)
 S : Skalierungsfaktor

Literatur

- (1) G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, (1992).
- (2) XRED Version 1.19, X-SHAPE Version 1.06, WINXPOW Version 2.11, XStep32 Version 1.05b, Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, (1999).
- (3) A. L. Spek (2007) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Netherlands.
- (4) Fullprof2k, Winplotr (January **2006**) (a) Rodriguez, J. *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Toulouse, France, **1990**, 127. (b) T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378, 118.
- (5) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vol. 5, Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**.
- (6) (a) J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 635. (b) H. Hauptman, J. Karle, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 267.
- (7) A. L. Patterson, *Physical Review* **1934**, 46, 372.
- (8) J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- (9) (a) D. Louer, R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 542. (b) A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- (10) R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2003**.

3 Experimenteller Teil

Dieser Abschnitt beschreibt kurz Grundlagen der Solvothermal- bzw. die Hydrothermalsynthese und deren Einsatz zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Im zweiten Abschnitt wird auf die im Arbeitskreis Stock entwickelte Hochdurchsatz-Methodik und das experimentelle Setup sowie auf die Datensammlung und Auswertung eingegangen.

3.1 Solvothermalsynthese / Hydrothermalsynthese

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden fast ausschließlich unter solvothermalen bzw. hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Solvothermalsynthesen finden in überhitzten Lösungsmitteln statt, d.h. oberhalb des Siedepunktes. Wird als Lösungsmittel Wasser benutzt, so spricht man von Hydrothermalsynthese, wobei in Bereichen von 100 °C bis zu ca. 1000 °C gearbeitet wird.¹⁻³ Da abgeschlossene Systeme notwendig sind, werden druckstabile Autoklaven oder Ampullen verwendet, die chemisch inert sind. Die Druckspanne reicht dabei von wenigen bar bis zu mehreren hundert Kilobar.¹ Die Grundlagen dieser Synthesemethode stammen aus der Geowissenschaft, wo solvothermale Prozesse zur Bildung von Mineralien im Erdinneren schon Mitte des 19. Jahrhunderts untersucht wurden.⁴ Eine der ersten industriellen Anwendungen war die hydrothermale Kristallzüchtung von Quarz-Einkristallen zur Erzeugung von Schwingquarzen. Weitere technisch wichtige Anwendungen sind die Darstellung von Edelsteinen, CrO₂-Pigmenten und Zeolithen. Im Vergleich zu konventionellen Hochtemperatursynthesen kann bei Solvothermalsynthesen mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden, da hier schon eine ausreichende Edukttdiffusion stattfindet. Daher können oft kinetisch stabile Reaktionsprodukte erhalten werden, die auf andere Art und Weise nicht zugänglich sind. Die Bandbreite an einsetzbaren Lösemitteln ist breit und reicht von Wasser, Aminen, Alkoholen bis zu organischen Lösemitteln. Die Eigenschaften des Solvens ändern sich sehr stark unter diesen Bedingungen. Beispielsweise steigt das Ionenprodukt des Wassers mit der Temperatur und dem Druck stark an, während die Viskosität abnimmt. Diese Veränderungen führen dazu, dass sonst nahezu unlösliche Stoffe in Lösung gehen und eine starke Konvektion eintritt. Es gelten die Gesetzmäßigkeiten chemischer Transportreaktionen.⁵

Die genaue Beschreibung der Synthesen dieser Arbeit und die verwendeten Autoklaven bzw. Hochdurchsatz-Multiklaven ist in den jeweiligen Veröffentlichungen (kumulativer Hauptteil) bzw. im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.2 Hochdurchsatz-Methode

Die konventionelle Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen beruht auf der Verwendung von Einzelautoklaven mit Reaktionsvolumen von mehr als 10 ml. Diese Synthesen sind oft mit großem Zeit- und Chemikalienaufwand verbunden, da die Versuche seriell durchgeführt werden müssen. Eine systematische Untersuchung von Reaktionssystemen ist mit dieser Methode nur erschwert durchführbar. Aufgrund dieser Einschränkungen wurde ein Hochdurchsatz-Arbeitsablauf entwickelt, der Solvothermalreaktionen beinhaltet. Dieser beruht zum einen auf der Parallelisierung und Miniaturisierung von Reaktionen und zum anderen auf der Automatisierung von Synthesen und Charakterisierung.^{6,7} So ist es möglich eine schnelle, effiziente und systematische Untersuchung zahlreicher Parameter in komplexen Reaktionssystemen durchzuführen.⁸⁻¹¹ Die Schnelligkeit eines solchen Hochdurchsatz-Systems ist stark abhängig von Engpässen, die beispielsweise durch manuelle Probenmanipulation entstehen können. Um diesen Engpässen entgegenzuwirken und die Vielzahl an Einzelproben detailliert untersuchen zu können, wurde der folgende, speziell abgestimmter Arbeitsablauf erarbeitet (Abbildung 3.1).

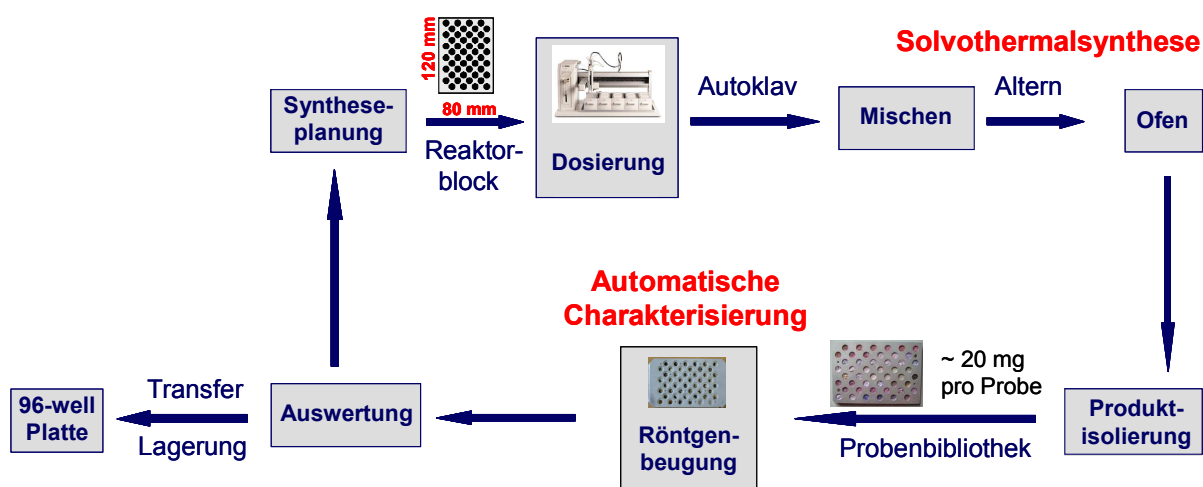


Abbildung 3.1 Schematischer Arbeitsablauf der Hochdurchsatz-Methodik.

Um ein kompatibles System zu entwickeln wurde auf ein bereits aus der Biochemie bekanntes lateral definiertes System zurückgegriffen, welches auf dem 96er Mikrotiterplattenformat basiert. Das Design des Reaktorblocks, der Aufarbeitungs- und Charakterisierungswerkzeuge wurde diesem System angepasst und entsprechend modifiziert. Resultierend aus dem Hochdurchsatzarbeitsablauf und des entwickelten Reaktorsystems wurde ein hocheffizientes und schnelles Synthesensystem etabliert. Der

Entwicklungsprozess führte zu zwei Reaktorsystemen (24er und 48er) mit unterschiedlichen Reaktionsvolumina der Einzelreaktoren. Im 24er Reaktorsystem können 24 Reaktionen gleichzeitig mit einem maximalen Reaktionsvolumen von etwa 2 ml untersucht werden. Das 48er Reaktorsystem hingegen ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung von 48 Reaktionen mit einem maximalen Reaktionsvolumen von 250 μl . Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten wird im Folgenden anhand des 48er Systems gegeben.

Syntheseplanung: Zu Beginn des Experiments muss das zu untersuchende System chemisch sinnvoll beurteilt und physikalisch-chemische Rahmenbedingungen gesetzt werden. Hierzu zählen Reaktortyp (24er oder 48er), Reaktionsvolumen, Temperatur, Löslichkeiten, Dosiergenauigkeiten, Lösungsmittel, kompositionelle Parameter, etc.. Sind die Rahmenbedingungen sinnvoll gesetzt, kann ein entsprechender Reaktions- bzw. Versuchsplan erstellt werden.

Dosierung, Homogenisierung und Reaktion: Die aus der Syntheseplanung errechneten Mengen werden in die Teflonreaktoren dosiert. Feststoffe werden dabei per Hand eingewogen, Flüssigkeiten werden mit einem Pipettierroboter oder mit einer Mikroliterpipette dosiert. Mindestmengen stellen hier für Feststoffe 1.0 mg und für Flüssigkeiten 2 μl dar. Die im Reaktorblock (Abbildung 3.2) befindlichen Reaktionsmischungen werden anschließend mit kleinen Rührfischen auf einer Rührplatte homogenisiert.

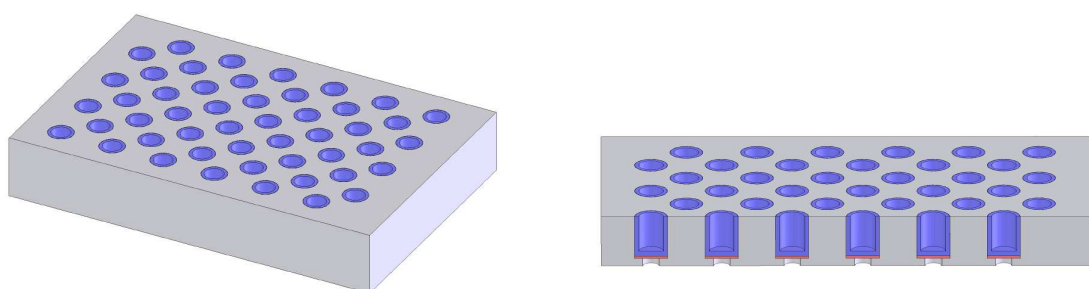


Abbildung 3.2 48er Reaktorblock (grau) mit Teflonreaktoren (blau).

Der Reaktorblock wird in die Bodenplatte des Multiklaven eingesetzt und mit verschiedenen dicken Teflonfolien abgedeckt. Mit Hilfe einer Presse wird der Autoklavendeckel, der mit gefederten Stempeln ausgestattet ist, auf den unteren Reaktorteil gepresst und somit die Reaktoren abgedichtet (Abbildung 3.3). Unter Druck werden die Deckel- und Bodenplatte miteinander verschraubt. Je nach Reaktionssystem ist es notwendig eine Ruhephase vor der Reaktion einzuhalten (Altern der Reaktionsmischungen). Nach dem Altern wird der Autoklav

einem frei wählbaren Temperaturprogramm (heizen, halten, abkühlen) in Öfen mit forcierter Umluft unterworfen. Nach der solvothermalen Behandlung wird der Reaktor wieder mit einer Presse geöffnet und zur Aufarbeitung vorbereitet. Die pH-Werte der Reaktionsmischungen vor und nach der Synthese werden mit einer pH-Mikroelektrode bestimmt.

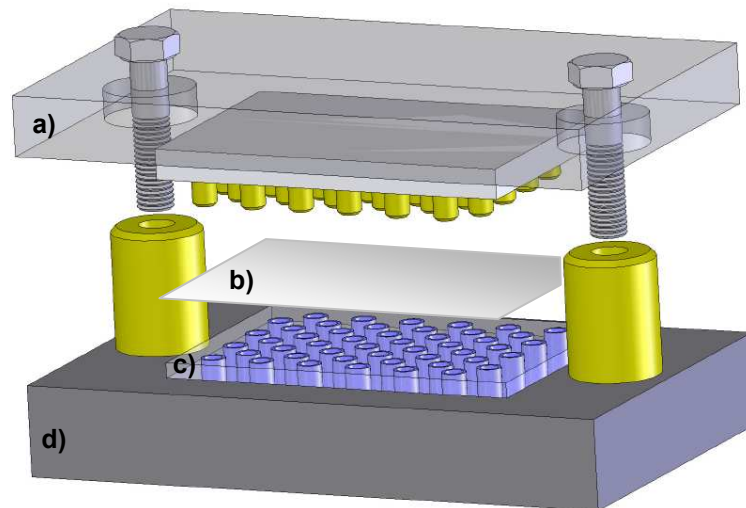


Abbildung 3.3 48er Autoklave mit a) Deckelplatte und gefederte Druckstempel, b) Teflonfolie, c) Reaktorblock und d) Bodenplatte.

Produktisolierung: Nach dem Abkühlen des Reaktorblocks werden die Produkte in einer speziell entwickelten Vorrichtung abfiltriert. Die Filterapparatur ermöglicht den einfachen Transfer der Proben auf spezielle Probenträger zur automatisierten Charakterisierung mittels Röntgenpulverbeugung. Des Weiteren können die Reaktionsprodukte mit beliebigen Lösemitteln gewaschen und nachbehandelt werden. Die Apparatur wurde in Anlehnung an das 96-well Plattenformat entwickelt und besteht aus einem Filtrierblock, Dichtmatten und Absaugblock. Zwischen Filtrierblock und Dichtmatten aus Silikon wird das entsprechende Filterpapier eingebracht und die Anordnung (Abbildung 3.4) zusammengefügt. Über ein angelegtes Vakuum am Absaugblock wird das Lösungsmittel abgesaugt.

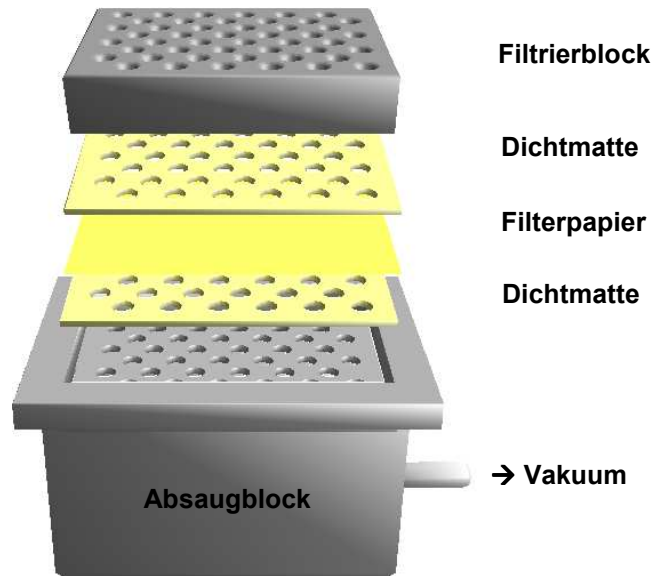


Abbildung 3.4 Schematischer Aufbau der Filtriereinheit auf Filterpapier.

Automatische Charakterisierung mittels Röntgenbeugung: Nach der Probenaufarbeitung und Transfer auf spezielle Hochdurchsatz-Probenträger werden alle Proben automatisiert röntgenographisch charakterisiert. Die Messungen werden mit einem speziell ausgestatteten Pulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie gemessen (Abbildung 3.5). Dabei kann jede Position auf dem Probenhalter programmierbar angefahren werden. Detektiert wird über einen linearen Zählrohr mit einer Messzeit von 10-20 min im Winkelbereich $2-50^\circ 2\theta$. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit CuK_α Strahlung.



Abbildung 3.5 Hochdurchsatz-Pulverdiffraktometer der Firma STOE.

Auswertung und Archivierung: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme werden optisch ausgewertet und analysiert. Basierend auf diesen Kenntnissen können Kristallisationsdiagramme erstellt, Reaktionstrends abgeleitet und Einphasengebiete entdeckt werden. Resultierend aus diesen Ergebnissen können weitere Untersuchungen und Charakterisierungen (z.B. Einkristallstrukturanalyse, IR- und Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie, etc.) vorgenommen werden. Die aus den Kristallisationsdiagrammen gewonnenen Erkenntnisse werden in der Versuchsplanung berücksichtigt und helfen bei der Verfeinerung und Optimierung von Reaktionen. Nach Abschluss der Charakterisierung können die Proben mit Hilfe eines speziellen Trichtersystems in handelsübliche 96-well Mikrotiterplatten überführt und archiviert werden, was jederzeit einen schnellen Zugriff ermöglicht.

Literatur

- (1) A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- (2) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- (3) L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, Springer, Berlin, **2000**.
- (4) H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* **1851**, 32, 129.
- (5) H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, *Verlag Chemie Weinheim*, **1962**.
- (6) N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1207.
- (7) N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 767.
- (8) H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nature Mat.* **2004**, 3, 429.
- (9) S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6857.
- (10) S. Bauer, N. Stock, *Chem. unserer Zeit* **2007**, 41, 390.
- (11) A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5038.

4 Kumulativer Hauptteil

4.1 Ein Überblick

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die Chemie von Metall-Phosphonaten. Außerdem werden Einzelheiten über die bisher in der Literatur beschriebenen Metall-Phosphonatosulfonate aufgeführt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den Synthesen und Strukturen dieser Verbindungen.

4.1.1 Metall-Phosphonate

Phosphonsäuren sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in sehr verschiedenen Forschungsgebieten. So werden diese beispielsweise in der supramolekularen Chemie aufgrund der Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen mit unterschiedlichsten Verknüpfungsmustern eingesetzt.¹ Das Hauptinteresse liegt allerdings in der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Dabei stehen vor allem Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses, welche Schichtstrukturen oder eine poröse, dreidimensionale Gerüststruktur aufweisen. Bereits in den 60er Jahren wurde von Metall-Phosphonaten bzw. Metall-Phosphonatkomplexen in der Literatur berichtet.^{2,3} Die intensive Erforschung und Synthese von anorganisch-organischen Hybridmaterialien basierend auf Phosphonsäurederivaten begann verstärkt in den 90er Jahren und wird bis heute von vielen Arbeitsgruppen vorangetrieben. Dabei stehen heute neben der Synthese neuer Verbindungen auch die Anwendung und Erforschung der Materialeigenschaften, z.B. als Komplexbildungsreagenzien,⁴ Flammschutzmittel, in der Medizin im Bereich der Onkologie und Osteoporoseforschung,⁵ als Inhibitoren beim Abbinden von Zement⁶ oder als Farbstoffe für Tintenstrahldrucker,⁷ im Vordergrund.

Anorganisch-organische Hybridverbindungen auf Basis funktionalisierter Phosphonsäuren stellen eine wichtige Verbindungsklasse dar, die sich durch ihre variantenreiche Strukturchemie auszeichnet. Diese beruht zum einen auf der großen Zahl einsetzbarer Metall-Ionen und Phosphonsäurederivaten und zum anderen auf der hohen Variabilität der Verknüpfungsmuster, die Phosphonsäuren eingehen können. Phosphonate zwei- und dreiwertiger Metall-Ionen weisen eine größere strukturelle Vielfalt auf als M(IV)-Phosphonate. Es werden sowohl molekulare als auch schichtartige und dreidimensionale Strukturen beobachtet. Schichtartige Strukturen sind aufgrund der reichhaltigen Interkalationschemie

von Interesse.⁸ Durch das Einführen von z.B. Ether- oder Bipyridyl-Gruppen kann zusätzlich die Zwischenschicht funktionalisiert werden.⁹⁻¹¹

Eine gezielte Herstellung poröser Metall-Phosphonate ist aber bisher nicht möglich und es wurden bisher nur wenige Verbindungen mit einer dreidimensionalen offenen Gerüststruktur erhalten. Es sind mehrere Strategien zur Darstellung poröser zwei- und dreiwertiger Metall-Phosphonate untersucht worden, die aber nur in einigen Fällen zu den gewünschten Produkten geführt haben:^{12,13}

- 1) Einsatz von Templaten, die an der Koordination der Metall-Ionen beteiligt sind
- 2) Einsatz von Metall-Ionen, die keine oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen
- 3) Einsatz polyfunktionalisierter Phosphonsäuren

Die erste Methode verfolgt die Koordination kleiner Moleküle – meist Wasser oder Alkohole – an die Metall-Ionen während der Kristallisation, was zur Bildung von Metall-Phosphonaten führen kann, in denen die Liganden topotaktisch entfernt werden können.^{8,14} Dieser Hohlraum steht dann zur Koordination anderer kleinerer Moleküle zur Verfügung. Bei Strategie 2) sind Metall-Ionen von Interesse, die oft nicht oktaedrisch in ihren Verbindungen koordiniert sind, z.B. Al^{3+} ,¹⁵ Zn^{2+} ,¹⁶ Cu^{2+} ,¹⁷ Co^{2+} ¹⁸ und Ni^{2+} .¹⁹ Beispiele hierfür sind $\beta\text{-Cu}[\text{O}_3\text{PCH}_3]$ ¹⁷ und $\text{Ni}_4[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3]$.¹⁹ Von besonderem Interesse sind vor allem auch Metall-Ionen mit einem freien Elektronenpaar, wie z.B. Pb^{2+} ,²⁰ Sn^{2+} ,²¹ Sb^{3+} .²² Die freien Elektronenpaare könnten zusätzlich zu interessanten Redox- oder katalytischen Eigenschaften führen. Beispiele hierfür sind $\text{Pb}_3[\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{PO}_3]_2$ ²⁰ und $\text{NH}_4[\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]$.²¹ Unserer Arbeitsgruppe gelang es in diesem Zusammenhang mit der Synthese von $\text{Sn}_4[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2[\text{C}_2\text{O}_4]$ erstmals, zwei bifunktionelle Anionen in eine offene Gerüststruktur einzubauen.²³ Die dritte Methode, die Verwendung polyfunktionalisierter Phosphonsäuren, wie zum Beispiel Aminophosphonsäuren, Hydroxyphosphonsäuren und Carboxyphosphonsäuren ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Es konnten so Verbindungen erhalten werden, die schmale Kanäle aufweisen. So führte der Einsatz von $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ zu dem Zink-Phosphonat $\text{Zn}[\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.²⁴ Die mikroporöse Verbindung $\text{Zn}_2[(\text{OH})_2(\text{O}_3\text{P})_2\text{C}_6\text{H}_2](\text{DMF})_2$ wurde durch Umsetzung von 2,5-Dihydroxo-1,4-phenyldiphosphonsäure mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in DMF hergestellt.²⁵ Eine Reihe isostruktureller poröser Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH}]$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$ wurden unter Verwendung von Hydroxymethylphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH}$, erhalten.¹³ Der Einsatz von Phosphonocarbonsäuren ist ebenfalls von großem Interesse.²⁶ Mit der Synthese der ersten Mangan-Phosphonocarboxylate $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2$ und $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ gelang es ebenfalls Verbindungen mit kleinen Poren dazustellen. Die Erweiterung dieses Konzeptes auf die

Verwendung von Polyphosphonsäuren führte zu $\text{Ca}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der eine reversible Dehydratation beobachtet wurde.²⁷

In den vergangenen Jahren wurde der Einsatz polyfunktionalisierter Phosphonsäuren von mehreren Arbeitskreisen untersucht, was zu zahlreichen neuen Verbindungen führte. Hinsichtlich Zahl und Art der funktionellen Gruppen der Phosphonsäuren können diese in verschiedene Gruppen unterteilt werden.

- Metall-Phosphonate basierend auf Di-, Tri- und Tetraphosphonsäuren
- Metall-Phosphonate basierend auf Phosphonocarbonsäuren
- Metall-Phosphonate basierend auf Phosphonosulfonsäuren

Der Einsatz von N,N'-2-methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure) führte zu Metall-Phosphonaten mit großen Poren ($> 7 \text{ \AA}$).²⁸ Die Phosphonsäure 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure führte in Kombination mit Cu^{2+} und Koliganden zu Verbindungen mit mehrkernigen M-O Clustern als auch zu porösen 3D-Netzwerken mit schichtartigem Aufbau und Kanälen.²⁹ Photolumineszierende Verbindungen mit 2D Netzwerken wurden durch Reaktion von Selten-erd-Metallen mit Nitrilotris(methylenphosphonsäure) erhalten.³⁰ Im Bereich Tetraphosphonsäuren mit unterschiedlichen Alkyl- bzw. Phenyl-Kernen wurden vor allem Kupfer-Phosphonate erhalten, die schichtartige Strukturen aufwiesen.³¹ Eine auf Adamantan basierende Tetraphosphonsäure führte zu einem mikroporösen Kupfer-Phosphonat.³² Unsere Arbeitgruppe berichtete über ein Kupfer-Tetraphosphonat mit trimeren Cu-O Einheiten.³³ Im Bereich der Metall-Phosphonocarboxylate wurden Verbindungen mit großer struktureller Vielfalt (M-O Cluster, M-O-M Ketten und Schichten) synthetisiert und charakterisiert.³⁴⁻³⁶ Strukturen von Metall-Phosphonaten basierend auf aminofunktionalisierten Liganden zeichnen sich ebenfalls durch eine große Strukturvielfalt aus, die auf die hohe Flexibilität der Liganden zurückzuführen ist.³⁷⁻⁴¹ Ähnliche Verbindungen wurden außerdem als Korrosionsinhibitoren untersucht.^{42,43} Da Metall-Phosphonatosulfonate das zentrale Thema dieser Arbeit darstellen, wird der Überblick bezogen auf Metall-Phosphonatosulfonate im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

4.1.2 Metall-Phosphonatosulfonate

Über Metall-Phosphonatosulfonate liegen erst sehr wenige Ergebnisse vor. Die ersten Berichte gehen in die 90er Jahre zurück und behandeln die Synthese von Zirkonium- und Titan-Phosphonatosulfonaten sowie Barium-Phosphonatosulfonatsalze. Diese Arbeiten be-

4.1 Ein Überblick

handeln zum einen die nachträgliche Sulfonierung der entsprechenden Metall-Phenylphosphonate und zum anderen den Einsatz von Mischungen aus Phosphor- und Phosphonophenylsulfonsäure zur Synthese von Metall-Phosphonatosulfonaten.⁴⁴⁻⁴⁷ Das Ziel dieser Untersuchungen war die Herstellung poröser saurer Verbindungen und die Charakterisierung als Protonenleiter.⁴⁶⁻⁴⁹ Erst vor kurzem wurde die Synthese entsprechender anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf zwei- bzw. dreiwertigen Metallionen gestartet (Tabelle 4.1). Diese Verbindungen beruhen auf der Verwendung von Ln³⁺-,⁵⁰ Zn²⁺-,⁵¹ Cd²⁺-,⁵² Mn²⁺-,⁵³ Cu²⁺-,⁵⁴ Pb²⁺-Ionen,⁵⁵ dem starren Liganden *m*-Phosphonophenylsulfonsäure (H₂O₃P-C₆H₃-SO₃H) und Koliganden (phen, 4,4'-bipy, etc.). Im folgendem wird ein detaillierter Überblick in die strukturelle Chemie dieser Verbindungen gegeben.

Tabelle 4.1 Liste der bekannten kristallinen Metall-Phosphonatophenylsulfonaten.

Nr.	Verbindung	CCDC Nummer	Dimensionalität	Lit.
1	[La ₂ (L) ₂ (phen) ₄ (H ₂ O)]·4.5H ₂ O	608075	Cluster (4 Kerne)	50
2	[Ln ₂ (L) ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₅]·3H ₂ O	608072 (Nd) 608073 (Eu) 608074 (Er)	Cluster (4 Kerne)	50
3	[Ln ₂ (HL)(H ₂ L ²) ₂ (H ₂ O) ₄]·8H ₂ O	608076 (La) 608077 (Nd)	1D-Ketten	50
4	[Zn(phen) ₃] ₂ [Zn ₄ (L) ₄ (phen) ₄]·20H ₂ O	604502	Cluster (4 Kerne)	51
5	[Zn ₆ (L) ₄ (phen) ₈]·11H ₂ O	604503	Cluster (6 Kerne)	51
6	[Zn ₆ (L) ₄ (bipy) ₆ (H ₂ O) ₄]·18H ₂ O	604504	3D-Gerüst	51
7	[Cd ₄ (L) ₂ (phen) ₆ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₂]·14H ₂ O	639703	Cluster (4 Kerne)	52
8	[Cd ₆ (L) ₄ (phen) ₈]·14H ₂ O	639704	Cluster (6 Kerne)	52
9	[Cd ₃ (L) ₂ (bipy) ₃ (H ₂ O) ₆]·4H ₂ O	639705	3D-Gerüst	52
10	[Mn ₂ (HL) ₂ (phen) ₄][Mn ₂ (HL) ₂ (phen) ₄ (H ₂ O)] ₂ ·6H ₂ O	ic701213g-001*	Cluster (2 Kerne)	53
11	[Mn ₄ (L) ₂ (phen) ₈ (H ₂ O) ₂][ClO ₄] ₂ ·3H ₂ O	ic701213g-002*	Cluster (4 Kerne)	53
12	[Mn(phen)(H ₂ O) ₄] ₂ [Mn ₄ (L) ₄ (phen) ₄]·10H ₂ O	ic701213g-003*	Cluster (4 Kerne)	53
13	[Mn ₆ (L) ₄ (phen) ₈ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	ic701213g-004*	Cluster (6 Kerne)	53
14	[Mn ₆ (L) ₄ (phen) ₈ (H ₂ O) ₂]·24H ₂ O	ic701213g-005*	Cluster (6 Kerne)	53
15	[Mn ₆ (L) ₄ (phen) ₆ (H ₂ O) ₄]·5H ₂ O	ic701213g-006*	1D-Ketten	53
16	[Cu(HL)(bipy)(H ₂ O)] _n	667188	3D-Gerüst	54
17	[Pb ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O,	632076	3D-Gerüst	55
18	[Pb(HL)(phen)]·H ₂ O	632077	Cluster (2 Kerne)	55
19	[Pb ₆ (L) ₄ (phen) ₈]·3H ₂ O	632078	Cluster (6 Kerne)	55
20	[Pb ₆ (L) ₄ (phen) ₁₀]·2H ₂ O	632079	Cluster (6 Kerne)	55
21	[Pb ₆ (L) ₄ (bipy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	632080	3D-Gerüst	55

* Nur über Supporting Information erhältlich

H₃L = *m*-Phosphonophenylsulfonsäure

H₄L² = N,N'-Piperazinbis-methylenphosphonsäure

Seltenerd-Phosphonatophenylsulfonate⁵⁰

Durch die Verwendung der Koliganden phen und N,N'-Piperazinbis-(methylenphosphonsäure) (H_4L^2) in der Synthese von Seltenerd-Phosphonatosulfonaten auf Basis von *m*-Phosphonophenylsulfonsäure (H_3L) hat sich herausgestellt, dass diese zur Bildung vierkerniger Cluster mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern führen. In den drei erhaltenen Verbindungen $[La_2(L)_2(phen)_4(H_2O)] \cdot 4.5H_2O$, $[Ln_2(L)_2(phen)_2(H_2O)_5] \cdot 3H_2O$ und $[Ln_2(HL)(H_2L^2)_2(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ spielen sowohl das Koordinationsverhalten der Sulfonatgruppe als auch die des Koliganden eine wichtige Rolle. In $[La_2(L)_2(phen)_4(H_2O)] \cdot 4.5H_2O$ sind die vierkernigen Cluster über den Sulfonatrest zu eindimensionalen Ketten verknüpft (Abbildung 4.1).

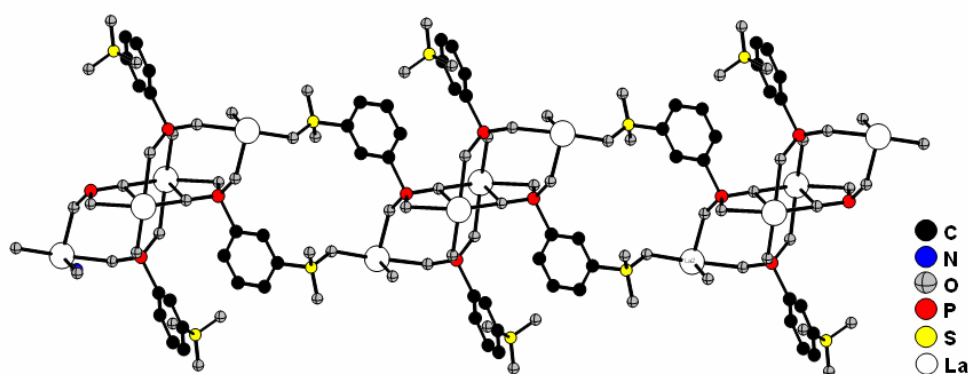


Abbildung 4.1 Vierkernige Cluster in $[La_2(L)_2(phen)_4(H_2O)] \cdot 4.5H_2O$ werden über den koordinierenden Sulfonatrest zu eindimensionalen Ketten verknüpft (phen wurde zur besseren Übersicht weggelassen).

$[Ln_2(L)_2(phen)_2(H_2O)_5] \cdot 3H_2O$ hingegen enthält diskrete vierkernige Cluster (Abbildung 4.2), in denen keine Koordination der Sulfonatreste zu beobachten ist. Die Verknüpfung zwischen den Metallzentren im Cluster findet über die Phosphonatreste statt. Das Vorliegen isolierter Cluster lässt sich auf die chelatartige Komplexierung der Metallzentren durch phen zurückführen. Die daraus möglichen Koordinationsstellen für die Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen sind stark limitiert.

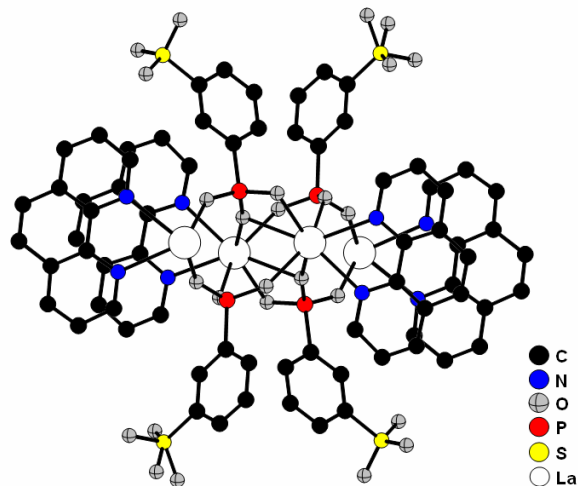


Abbildung 4.2 Vierkernige Cluster in $[\text{Ln}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Sulfonatgruppen nehmen an der Koordination nicht teil.

Ändert man den Koliganden hingehend zu mehrfach verknüpfenden Liganden wie N,N'-Piperazinbis-(methylenphosphonsäure) (H_4L^2), so beobachtet man die Ausbildung räumlich verknüpften Clustereinheiten in $[\text{Ln}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4.3) was schließlich zu einem dreidimensionalen Gerüste führt. Auffallend ist hierbei, dass keine Sulfonatgruppen an der Koordination beteiligt sind, da die Cluster ausschließlich über Phosphonatreste verknüpft werden.

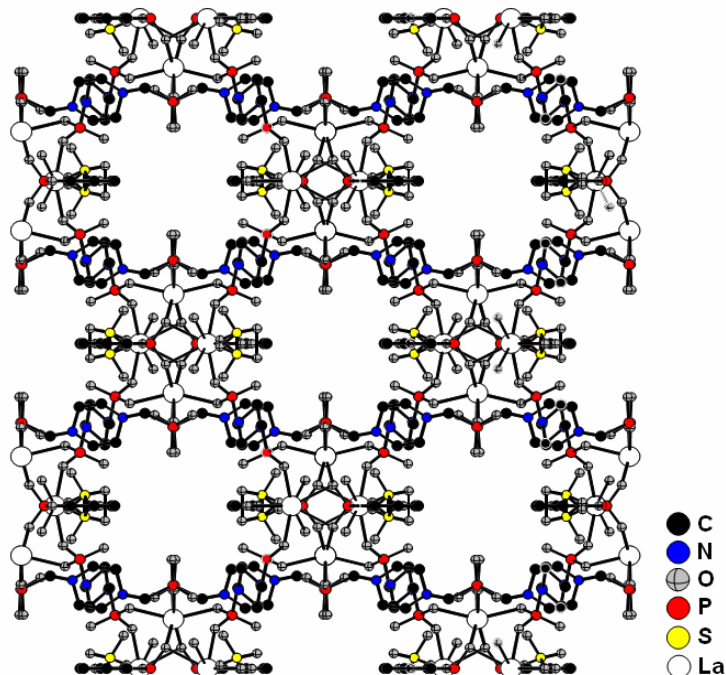


Abbildung 4.3 Räumlich vernetzende Cluster in $[\text{Ln}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ führen zur Bildung eines dreidimensionalen Gerüsts. Die Sulfonatgruppen nehmen dabei nicht an der Koordination teil. Zur besseren Übersicht wurden H-Atome und Wassermoleküle weggelassen.

Zink-Phosphonatophenylsulfonate⁵¹

Es wurden drei zinkhaltige Verbindungen in Gegenwart von phen bzw. 4,4'-bipy als Koliganden, die mehrkernige Zn-O Cluster aufweisen, erhalten $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[\text{Zn}_4(\text{L})_4(\text{phen})_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Dabei führte phen im ersten Fall zur Bildung eines geladenen vierkernigen Clusters, dessen Ladung durch $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Ionen kompensiert wird. Clusterbildung wird ebenfalls in $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ beobachtet. Es handelt sich hier um den identischen vierkernigen Kern wie bereits in $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[\text{Zn}_4(\text{L})_4(\text{phen})_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, jedoch ist dieser an zwei Enden durch $\text{Zn}(\text{phen})_2$ erweitert (Abbildung 4.4). Die Verknüpfung in den Zn-O Clustern erfolgt über die Phosphonatreste. In beiden Verbindungen sorgt phen für eine hohe koordinativen Absättigung der Metallzentren, daher werden diskrete Cluster beobachtet.

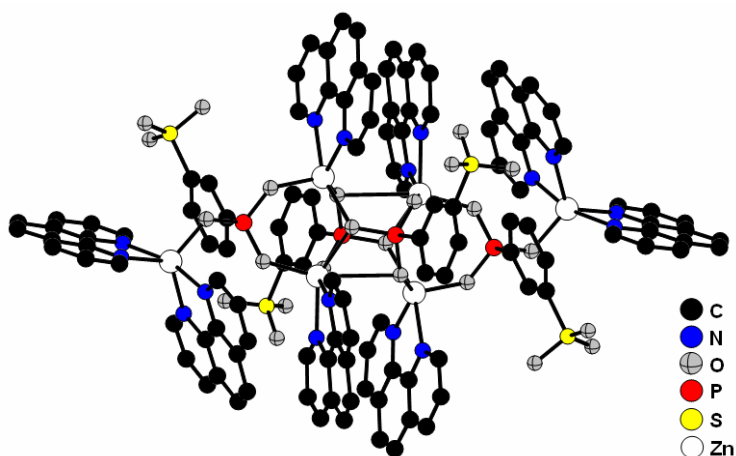


Abbildung 4.4 Sechskernige Cluster in $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. H-Atome und Wassermoleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen worden.

Der Einsatz von 4,4'-bipy als Koligand führt ebenfalls zur Bildung von sechskernigen Clustern $[\text{Zn}_6(\text{L})_4]$ in $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Jedoch sind diese untereinander von bipy Liganden verknüpft und es entsteht ein dreidimensionales Gerüst, das von Kanälen durchzogen ist (Abbildung 4.5). Die Bildung dieses dreidimensional vernetzten Gerüsts ist auf die Eigenschaften von 4,4'-bipy zurückzuführen, welches die Möglichkeit besitzt linear und bidirektional zu verknüpfen. Wie auch in den oben beschriebenen Verbindungen, nehmen die Sulfonatreste nicht an der Koordination an die Metallzentren teil.

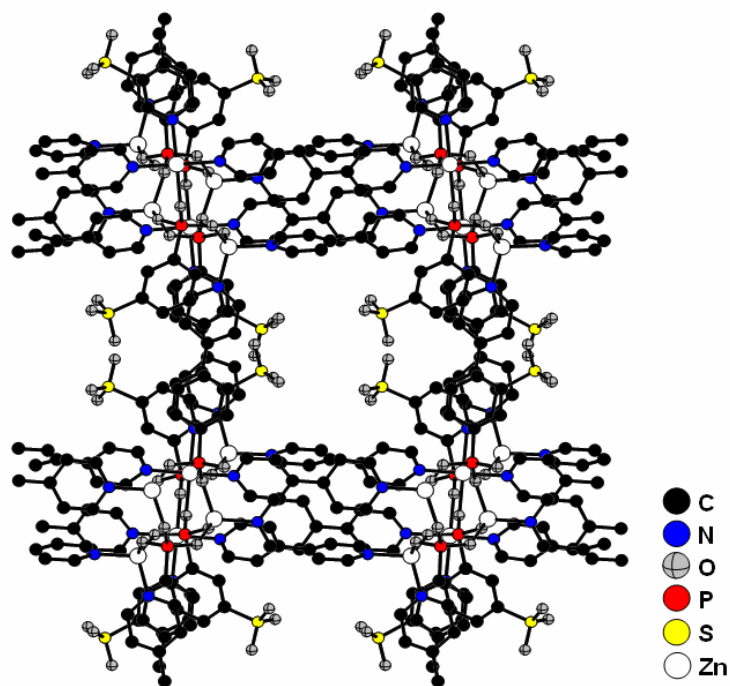


Abbildung 4.5 Sechskernige Cluster in $[\text{Zn}_6(\text{L})_4(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ werden über bipy zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft, das von Kanälen durchzogen ist. H-Atome und Wassermoleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen worden.

Cadmium-Phosphonatophenylsulfonate⁵²

Die Verwendung von Cd^{2+} -Salzen und der Koliganden phen bzw. 4,4'-bipy führte zu den drei Verbindungen $[\text{Cd}_4(\text{L})_2(\text{phen})_6(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $[\text{Cd}_4(\text{L})_2(\text{phen})_6(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ besteht aus vierkernigen isolierten Clustern, die zur Ladungsneutralisation zwei koordinierte Chlorid-Ionen enthalten. Mit phen kann ebenfalls die Bildung von abgeschlossenen sechskernigen Clustern in $[\text{Cd}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. In beiden Verbindungen sind die Metallzentren über die Phosphonatreste verknüpft und die Sulfonatreste nehmen an keiner Metallkoordination teil.

Wie in den vorhergehend beschriebenen Zinkverbindungen führt der Einsatz von 4,4'-bipy zur Bildung eines dreidimensional vernetzten Gerüsts. $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besteht aus eindimensionalen $\text{Cd}_3(\text{L})_2$ -Ketten, die über die linear verbrückenden bipy Reste quervernetzt werden (Abbildung 4.6). Die $\text{Cd}_3(\text{L})_2$ -Ketten sind aus $\text{Cd}_2\text{O}_6\text{N}_2$ - und CdO_4N_2 -Einheiten aufgebaut, die über die Phosphonatgruppen verknüpft werden. Wiederum sind die Sulfonatreste nicht an der Koordination der Metalle beteiligt.

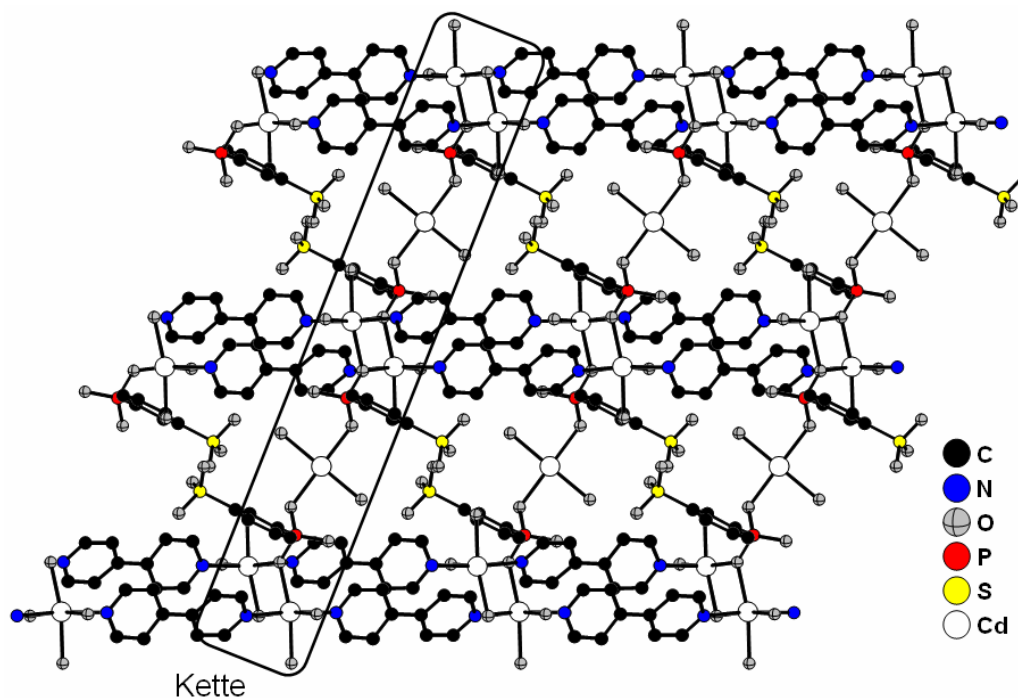


Abbildung 4.6 Dreidimensionales Gerüst von $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. H-Atome und Wassermoleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen worden.

Mangan-Phosphonatophenylsulfonate⁵³

Die Synthese von Mangan(II)-Phosphonatophenylsulfonaten wurde ausschließlich in der Gegenwart von phen untersucht und führte zu den sechs Verbindungen $[\text{Mn}_2(\text{HL})_2(\text{phen})_4] \cdot [\text{Mn}_2(\text{HL})_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_4(\text{L})_2(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mn}_4(\text{L})_4(\text{phen})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es wird die Bildung von mehrkernigen isolierten Clustern beobachtet. In $[\text{Mn}_2(\text{HL})_2(\text{phen})_4][\text{Mn}_2(\text{HL})_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegen zwei ähnliche zweikernigen Clustern vor, die über die Hydrogenphosphonatreste verknüpft sind. Die Verbindungen $[\text{Mn}_4(\text{L})_2(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) und $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mn}_4(\text{L})_4(\text{phen})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (b) sind aus vierkernigen Cluster aufgebaut, die unterschiedlich geladen sind. In (a) trägt der Cluster eine einfach positive Ladung, die durch einen Perchlorat-Komplex kompensiert wird. In Verbindung (b) ist zusätzlich zum negativ geladenen vierkernigen Cluster ein kationischer Mn-phen-Komplex zur Ladungsneutralisierung enthalten. Sechskernige Cluster mit identischer Zusammensetzung und nahezu identischem Verknüpfungsmuster sind in $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zu finden. Kleine Abweichungen in den Positionen der koordinierten H_2O -Moleküle und der Sulfonsäure-Gruppen führen so zu einem stark unterschiedlichen Wassergehalt. Alle bisher beschriebenen Manganverbindungen weisen ein ähnliches Verknüpfungsschema auf, da die

Kerne in den jeweiligen Clustern über die Phosphonatreste verbrückt sind und die Sulfonatreste zu keiner koordinativen bzw. Clusterverknüpfung führen. Eine Ausnahme stellt hierbei die Verbindung $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dar, welche ein seltenes Beispiel für die Verknüpfung von Clustereinheiten durch Sulfonatreste zu eindimensionalen Ketten (Abbildung 4.7) ist. Der Einbau von weniger phen Molekülen, im Vergleich zu den beiden vorher beschriebenen sechskernigen Cluster-Verbindungen, führt offenbar zur Koordination von Sulfonatgruppen und als Konsequenz daraus zu einer stärkeren Vernetzung.

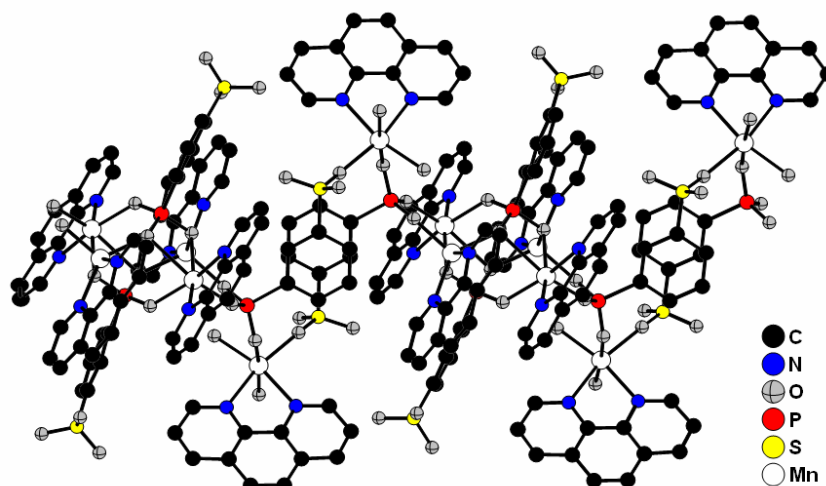


Abbildung 4.7 Eindimensionale Ketten aus Clustereinheiten in $[\text{Mn}_6(\text{L})_4(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welche über den Sulfonatrest verknüpft werden. H-Atome und Wassermoleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen worden.

Kupfer⁵⁴ - und Blei-Phosphonatphenylsulfonate⁵⁵

Die hydrothermale Umsetzung von Cu^{2+} - und Pb^{2+} -Salzen in Kombination mit phen bzw. 4,4'-bipy führte zu den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Pb}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{phen})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch die linear verbrückenden 4,4'-bipy Moleküle im Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ und der zusätzlichen Koordination der Sulfonatgruppen wird ein dreidimensional vernetztes Gerüst aufgebaut. Als einzige bekannte Verbindung basierend auf *m*-Phosphonophenylsulfonsäure, beinhaltet $[\text{Pb}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ keine zusätzlichen Koliganden. Es werden dreikernige Cluster beobachtet, welche über Phosphonat- und Sulfonatreste zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft werden. Die An- bzw. Abwesenheit von Koliganden spiegelt sich in der verstärkten Möglichkeit der Sulfonatgruppen wider, an der Koordination an die Metall-Ionen teilzunehmen. Die Verbindung $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht aus zweikernigen Clustern, die über die Phosphonatreste zu eindimensionalen Ketten

verknüpft werden. Diese Ketten werden untereinander über die koordinierenden Sulfonatreste verbunden und bilden eine schichtartige Struktur. Typisch für die Verwendung von phen als Koligand ist die Ausbildung von mehrkernigen abgeschlossen Clustereinheiten, wie sie auch in den Verbindungen $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{phen})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{phen})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu finden sind. Beide Strukturen bestehen aus sehr ähnlichen diskreten sechskernigen Clustern. Die Verknüpfung der Clusterzentren wird ausschließlich über die Phosphonatgruppen realisiert. In $[\text{Pb}_6(\text{L})_4(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird wie in der Verbindung $[\text{Pb}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein dreidimensional verknüpftes Gerüst beobachtet. Der Vergleich beider Strukturen zeigt, dass die Koordinationsstellen der Wassermoleküle durch die Stickstoffdonoren des bipy Liganden ersetzt werden. Daraus resultiert eine Reduzierung der Metallkoordination der Sulfonatgruppen.

Aus den vorher beschriebenen Verbindungen kann das abschließende Fazit gezogen werden, dass die Verwendung von phen als Koligand sehr häufig zu isolierten Clustern führt und die koordinative Bindung der Sulfonatgruppen an Metallzentren stark unterdrückt wird. Die Verknüpfung der Clusterkerne erfolgt ausschließlich über die Phosphonatreste. Eine Verwendung von 4,4'-bipy als Koligand führt häufig zur stärkeren räumlichen Vernetzung und zur Bildung von dreidimensionalen Strukturen. Auch hier ist die Koordination der Sulfonatgruppe eingeschränkt, es wird jedoch wesentlich häufiger eine einfache Metallkoordination beobachtet. Die Chemie dieser Verbindungen ist stark von der Wahl des Koliganden geprägt. Ohne die Verwendung von Koliganden ist bisher nur als einziges Beispiel die Verbindung $[\text{Pb}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵ bekannt. Hier spiegelt sich die Abwesenheit von Koliganden in der verstärkten Metallkoordination der Sulfonatgruppen und der Bildung eines stark räumlich verknüpften Gerüsts wider.

Literatur

- (1) A. Clearfield, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, 6, 495.
- (2) N. M. Karayannis, C. Owens, L. L. Pytlewski, M. M. Labes *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 2059.
- (3) M. L. Good, T. H. Siddall *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1966**, 2, 337.
- (4) I. Lukeš, J. Kotek, P. Vojtišek, P. Hermann, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 287.
- (5) P. C. Bulman, J. P. G. Moore, I. Mansfield, M. J. McKenzie, W. B. Bowler, J. A. Gallagher, *Tetrahedron* **2001**, 57, 1837.
- (6) M. Bishop, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3074.
- (7) S. S. De Silva, P. C. Camp, D. K. Henderson, D. C. R. Henry, H. McNab, P. A. Tasker, P. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 1702.
- (8) T. E. Mallouk, J. A. Gavin, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 209.
- (9) G. Alberti, in "Comprehensive Supramolecular Chemistry" G. Alberti, T. Bein, Eds., Pergamon Press, New York, **1996**, Vol. 7, p164.
- (10) A. Clearfield, in "Design of New Materials", B. L. Cocke, A. Clearfield, Eds., Plenum, New York, **1987**.
- (11) E. W. Stein, A. Clearfield, M. A. Subramanian, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 113.
- (12) V. Penicaud, D. Massiot, G. Gelbard, F. Odobel, B. Bujoli, *J. Mol. Structure* **1998**, 470, 31.
- (13) G. B. Hix, A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne, E. J. MacLean, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3220.
- (14) J. W. Johnson, J. F. Brody, R. M. Alexander, B. Pilarski, A. Katritzky, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 198.
- (15) H. G. Harvey, J. S. Teat, M. P. Atfield, *J. Mater Chem.* **2000**, 10, 2632.
- (16) D. M. Poojary, B. Zhang, P. Bellinghausen, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5254.
- (17) J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4885.
- (18) D. L. Lohse, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1619.
- (19) Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A. K. Cheetham, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2937.
- (20) S. Ayyappan, G. Diaz de Delgado, G. Férey, C. N. R. Rao, *Dalton Trans.* **1999**, 2905.
- (21) S. Ayyappan, J.-S. Chang, N. Stock, R. Hatfield, C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *Int. J. Inorg. Mat.* **2000**, 2, 21.
- (22) B. Adair, N. Guillou, M. Alvarez, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 347.
- (23) N. Stock, S. Frey, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2000**, 2277.
- (24) S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *Chem. Commun.* **1995**, 33, 4885.
- (25) J. Liang, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10449.
- (26) M. Riou-Cavellec, M. Sanselme, N. Guillou, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 723.

- (27) N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microp. Mesop. Mat.* **2004**, 69, 65.
- (28) J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- (29) D. Kong, J. Zon, J. McBee, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 977.
- (30) L. Cunha-Silva, L. Mafra, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3527.
- (31) F. Costantino, T. Bataille, N. Audebrand, E. L. Fur, C. Sangregorio, **2007**, 7, 1881.
- (32) J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 795.
- (33) P. Kaempfe, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 714.
- (34) S. Bauer, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 131.
- (35) S. Bauer, N. Stock, *J. Solid State. Chem.* **2007**, 180, 3111.
- (36) V. Zima, J. Svoboda, L. Beneš, K. Melánová, M. Trchová, J. Dybal, *J. Solid State. Chem.* **2007**, 180, 929.
- (37) S. F. Tang, J.-L. Song, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2011.
- (38) S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5882.
- (39) S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9464.
- (40) S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Ferey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9998.
- (41) F.-N. Shi, F. A. A. Paz, P. Girginova, J. Rocha, V. S. Amaral, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 200.
- (42) K. D. Demadis, C. Mantzaridis, P. Lykoudis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7795.
- (43) Y. V. Balaban-Irmenin, A. M. Rubashov, N. G. Fokina, *Prot. Met.* **2006**, 42, 133.
- (44) G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2893.
- (45) G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 249.
- (46) E. W. Stein, Sr., A. Clearfield, M. A. Subramanian, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 113.
- (47) A. Clearfield, Z. Wang, P. Bellinghausen, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 376.
- (48) F. Adani, M. Casciola, D. J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 961.
- (49) G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, M. Pica, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1910.
- (50) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9780.
- (51) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6424.
- (52) Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 1501.
- (53) Z.-Y. Du, V. A. Prosvirin, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9884.
- (54) Z.-Y. Du, Y.-R. Xie, H. R. Wen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, E63, m2766.
- (55) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520.

4.2 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf 2-Phosphonoethansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$)

Betrachtet man die Bandbreite bisher synthetisierter anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf Phosphonsäuren, wird ersichtlich, dass insbesondere polyfunktionelle Phosphonsäuren mit gemischten funktionellen Gruppen (-COOH, -SO₃H, etc.) kaum untersucht wurden. Ein möglicher Grund hierfür sind die oft schwer zugänglichen bzw. kommerziell nicht erhältlichen organischen Liganden, die zuerst aufwendig synthetisiert werden müssen. Die Forschung auf dem Gebiet von Metall-Phosphonatosulfonaten wurde erst vor wenigen Jahren aufgenommen. Diese Arbeiten beschränkten sich auf die Verwendung starrer organischer Linkermoleküle basierend auf aromatischen Gerüsten und zusätzlichen Koliganden. Die daraus resultierenden Verbindungen weisen sehr häufig mehrkernige M-O Cluster auf, da die Metallkoordination der Sulfonatgruppe oft durch die Anwesenheit von aminischen Koliganden eingeschränkt ist. Da noch keine Ergebnisse zur Verwendung von flexiblen Phosphonosulfonsäuren vorlagen, wurde 2-Phosphonoethansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$) synthetisiert und zur Darstellung von Metall-Phosphonaten eingesetzt. Im Mittelpunkt des Interesses standen hierbei die Untersuchung des Einflusses von Wertigkeit und Ionenradius der Metall-Ionen sowie die koordinativen Eigenschaften der Sulfonsäuregruppe. Durch die reduzierte Ladung der Sulfonsäuregruppe im Vergleich zur Phosphonsäuregruppe sollte eine reduzierte Konnektivität zu erwarten sein. Des Weiteren wurde eine bessere Löslichkeit des Liganden durch die Anwesenheit einer Sulfonsäuregruppe im Vergleich zu reinen Phosphonsäureliganden erwartet, was bei der Kristallzüchtung von Vorteil wäre. Die Verwendung des Liganden in Kombination mit Hochdurchsatz-Methoden sollte daher zu zahlreichen neuen Metall-Phosphonatosulfonaten führen.

4.2.1 Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate Framework Structures by High-Throughput Methods, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$)

Der Artikel wurde in „Inorganic Chemistry“ im Jahr 2007 veröffentlicht und behandelt die Synthese und Charakterisierung von Metall-Phosphonatosulfonaten unter der Verwendung von Seltenerd-Ionen (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb und Dy). Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 1.

Es wurden zwei Hochdurchsatzuntersuchungen im System $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H/LnX}_3/\text{NaOH/H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$ und $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , CH_3COO^-) durchgeführt. Im ersten Experiment wurden zunächst detailliert kompositionelle Parameter unter Verwendung von La^{3+} untersucht. Im zweiten Hochdurchsatzversuch wurde der Einfluss von unterschiedlichen Gegenionen (NO_3^- , Cl^- und CH_3COO^-) der Serie $\text{La}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ auf die Produktbildung untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnten neun isotype Seltenerd-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ erhalten werden, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse der La-, Ce-, Nd- und Sm-Verbindungen aufgeklärt werden konnte. Die Struktur besteht aus kantenverknüpften LnO_8 -Polyedern die zu eindimensionalen Ketten verknüpft sind. Diese Ketten sind über die Phosphonat- und Sulfonatgruppen zu Schichten verbunden, welche über die organischen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Reste des Liganden zu einem dreidimensionalen, schichtartigen Gerüst verknüpft werden. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie, Suszeptibilitätsmessung und Lumineszenz-messung charakterisiert. Hervorzuheben sind die Verbindungen $\text{Eu}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ und $\text{Tb}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$, welche im sichtbaren Bereich (rot bzw. grün) unter UV-Anregung lumineszieren. Die Auswertung der Hochdurchsatzuntersuchung und die Charakterisierung mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zeigten zudem Trends bezüglich des Kristallwachstums in Abhängig von pH-Wert und Ionenradius auf. So werden größere Kristalle bei niedrigen pH-Werten und größeren Ionenradien in der Serie $\text{La}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ erhalten.

Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate Framework Structures by High-Throughput Methods, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$)

Andreas Sonnauer,[†] Christian Näther,[†] Henning A. Höpfe,[‡] Jürgen Senker,[§] and Norbert Stock^{*†}

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany, Institute of Inorganic and Analytic Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, Albertstrasse 21, D 79104 Freiburg, and Department of Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D 95447 Bayreuth, Germany

Received May 15, 2007

Following the strategy of using polyfunctional phosphonic acids for the synthesis of new metal phosphonates, the flexible organic linker molecule 2-phosphonoethanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L), was used in a high-throughput (HT) investigation of lanthanide phosphonatoethanesulfonates. Two HT experiments comprising 96 individual hydrothermal reactions were performed to systematically investigate the influence of pH, rare earth ion, molar ratio of $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_3\text{L}$, and the counterion in the system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ with $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , and CH_3COO^- . Whereas under basic conditions $\text{Ln}(\text{OH})_3$ is formed, acidic reaction conditions lead to nine isotypic compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**), Pr (**3**), Nd (**4**), Sm (**5**), Eu (**6**), Gd (**7**), Tb (**8**), and Dy (**9**). The crystal size of the compounds is strongly dependent on the ionic radius of the lanthanides and the pH. No significant influence of the counterions of the rare earth salts is observed. For compounds **1**, **2**, **4**, and **5** the crystal structures could be determined from single-crystal X-ray diffraction. The structures are built up from chains of edge-sharing LnO_8 polyhedra that are connected by the phosphonate and sulfonate groups to layers. These layers are linked by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ group to a three-dimensional framework. The compounds **6** and **8** display luminescence in the visible range (intensity maximum 612 and 544 nm, respectively). Thermogravimetric investigations and temperature-dependent X-ray powder diffraction demonstrate the stability of the crystal structure up to 270 °C. Furthermore IR, Raman, and solid-state MAS NMR spectra of **1** and magnetic property measurements of **7** are also presented.

Introduction

A large number of natural and synthetic inorganic–organic hybrid compounds are now known. These hybrid compounds can be classified depending on interactions and arrangement of the inorganic and organic building units.¹ The class of inorganic–organic hybrids ranges from amorphous nanocomposites over self-assembled mesoporous to crystalline hybrid materials. These compounds, mostly based on carboxylates, sulfonates, and phosphonates, are intensively investigated due to their potential applications as sorbents, ion exchangers, catalysts, or charge storage materials.^{2,3}

Especially porous hybrid compounds based on metal carboxylates and phosphonates have attracted widespread interest in the past few years.^{4–8} We are interested in the use of organic building units containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds or bimetallic hybrid systems. So far our

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

[†] Christian-Albrechts-University.

[‡] Albert-Ludwigs-University Freiburg.

[§] University of Bayreuth.

(1) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.

(2) Clearfield, A. *Metal Phosphonate Chemistry*. In *Prog. Inorg. Chem.* John Wiley: New York, 1998; Vol. 47, pp 371–510.

(3) Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.

(4) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.

(5) Latroche, M.; Suble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J.; Chang, J.; Jung, S. H.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (48), 8227.

(6) Bauer, S.; Müller, H.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.

(7) Biemmi, E.; Bein, T.; Stock, N. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 363.

(8) Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.

focus has been on the use of phosphonocarboxylic and iminobis(methylphosphonic) acids $((\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{R})$.^{6,9} Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature,^{2,3} mixed phosphonates have only recently been investigated. All these studies are limited to the use of linker molecules based on phosphonoarylsulfonic acids.^{10–13} To the best of our knowledge, no structural investigations using flexible linkers, for example, phosphonoalkylsulfonic acids, have been reported in the literature. Therefore, we synthesized 2-phosphonoethanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{PO}_3-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L) and started a systematic investigation using H_3L and tri- and divalent metal ions. The solvothermal reactions were carried out in our high-throughput (HT) reactors that permit a fast and systematic investigation of complex parameter spaces while consuming only small amounts of starting materials. This methodology makes use of a multiclave system that allows the investigation of 48 different solvothermal reactions at a time.^{14,15} Here we report the study of the system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Two series of isotypic compounds have been obtained so far. Whereas smaller lanthanide(III) ions ($\text{Ln} = \text{Ho}-\text{Lu}$, CN = 8, ionic radii = 115.5–111.7 pm)¹⁶ and yttrium(III) led to a series of six isotypic compounds,¹⁷ larger lanthanide(III) ions ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$, CN = 8, ionic radii = 130.0–116.7 pm)¹⁶ led to the nine isotypic title compounds with the composition $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. TG and temperature-dependent X-ray diffraction measurements were performed to get an insight in the thermal stability of the compounds. IR, Raman, and MAS NMR spectroscopy were used to get additional information on the local structure. Since Ln complexes and lanthanide phosphonates¹⁸ often have interesting luminescent properties, they may find application as safety markers,¹⁹ sensors for UV radiation, or antireflection coatings on silicon solar cells;²⁰ the luminescence properties of the Eu and the Tb compound were investigated.

Experimental Section

Materials and Methods. 2-Phosphonoethanesulfonic acid was synthesized as previously reported in a two-step nucleophile substitution reaction with triethylphosphite and sodium sulfite

- (9) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (1), 145.
- (10) Benedetto, A. F.; Squattrito, P. J.; Adani, F.; Montoneri, E. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 207.
- (11) Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9780.
- (12) Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424.
- (13) Adani, F.; Casciola, M.; Jones, D. J.; Massinelli, L.; Montoneri, E.; Rozière, J.; Vivani, R. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (4), 961.
- (14) Stock, N.; Bein, T. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207.
- (15) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- (16) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925; Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- (17) Isotypic series $\text{M}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ with $\text{M} = \text{Ho}-\text{Lu}$ and Y; cell parameters for $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$: $a = 775.07(13)$ pm, $b = 863.30(17)$ pm, $c = 547.52(10)$ pm, $\beta = 97.235(10)^\circ$, $V = 363.44(17) \times 10^6$ pm³. The crystal structure determination and the detailed characterization of the compounds is under investigation.
- (18) Mao, J. G. *Coord. Chem. Rev.* In press, DOI:10.1016/j.ccr.2007.02.008.
- (19) Suyver, F.; Meijerink, A. *Chemisch2Weekblad* **2002**, *98*, 12.
- (20) Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., Jr. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.

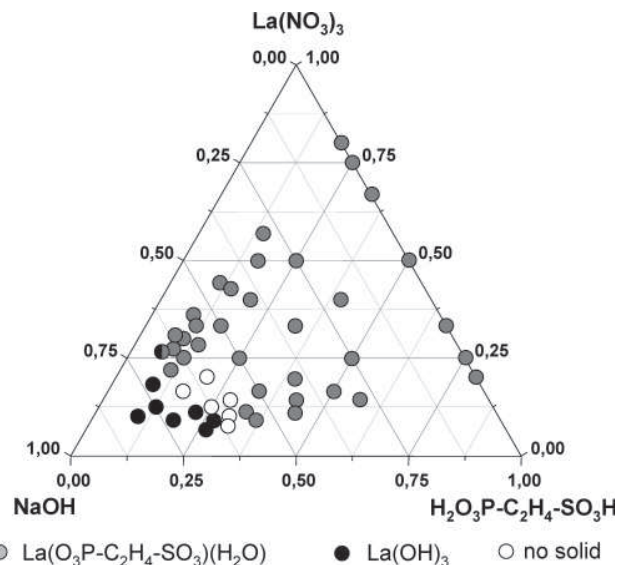


Figure 1. Crystallization diagram of the system $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Results are based on powder XRD investigation.

starting from 1,2-dibromoethane.^{21–23} All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. HT X-ray analysis was carried out in transmission geometry using a STOE HT powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system.¹⁵ MIR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range 4000–400 cm^{-1} using the KBr disk method. FT-Raman spectra were recorded on a Bruker IFS 66 FRA 106 in the range of 0–3300 cm^{-1} using a Nd/YAG laser (1064 nm). Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in nitrogen (75 mL/min, 30–700 °C, 4 °C/min) using a NETSCH STA 409 CD analyzer. ¹H and ³¹P MAS NMR spectra were recorded with a DSX Avance 400 FT NMR spectrometer (Bruker). The sample was contained in a 4 mm ZrO₂ rotor mounted in a standard double-resonance 4 mm MAS probe (Bruker). The ¹H and ³¹P chemical shifts are referenced with respect to TMS and phosphoric acid (85% aq), respectively. The spinning frequency was adjusted to 12 kHz. Data collection was performed applying a single-pulse excitation and broadband proton decoupling using a SPINAL-64 sequence.²⁴ The SEM micrographs were obtained using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis. Magnetic susceptibility measurement for compound **7** was performed using a magnetic balance B-SU 20 (Bruker) at 15 kG in the temperature range of 80–316 K. Photoluminescence analyses for powders of compound **6** and **8** were performed at room temperature on a Perkin-Elmer LS55 fluorescence spectrometer equipped with a Xe discharge lamp (equivalent to 20 kW for 8 μs duration) and a gated photomultiplier with modified S5 response. The spectra have been corrected for excitation and emission.

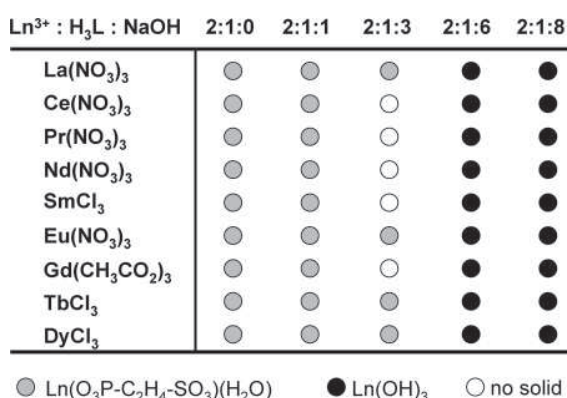
HT Experiments. The system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ was investigated using HT methods. The two HT reactions were performed under hydrothermal conditions at 160 °C for 48 h in a custom-made HT reactor system containing 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μL.^{14,15} In the first setup, seven molar

- (21) Ford-Moore, A. H.; Williams, H. J. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1465.
- (22) Montoneri, E.; Ricca, G. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1991**, *55*, 111.
- (23) Sonnauer, A.; Senker, J.; Stock, N. In preparation.
- (24) Fung, B. M.; Khitrit, A. K.; Ermolaev, K. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 97.

Table 1. Summary of Crystal Data, Intensity Measurement, and Structure Refinement Parameters for La(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (1), Ce(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (2), Nd(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (4), and Sm(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (5)

	1	2	4	5
space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> (pm)	839.69(17)	837.68(17)	834.63(17)	832.19(17)
<i>b</i> (pm)	1343.2(3)	1335.2(3)	1320.8(3)	1309.9(3)
<i>c</i> (pm)	725.27(15)	721.21(14)	715.74(14)	711.15(14)
β (deg)	103.51(3)	103.53(3)	103.42(3)	103.42(3)
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)	795.4(3)	784.3(3)	767.5(3)	754.0(3)
formula mass (g/mol)	344.01	345.22	349.34	355.45
total data collect.	5724	5121	2709	6145
unique/obs. data ^a (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	1401/1204	1379/1080	1211/829	1822/1501
<i>R</i> (int)	0.1018	0.0559	0.0719	0.0460
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0326, 0.0916	0.0303, 0.0755	0.0363, 0.0754	0.0343/0.0891
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0374, 0.0942	0.0410, 0.0801	0.0602, 0.0823	0.0421/0.0938
GOF	1.060	0.960	0.932	1.003
Δe min/max [eÅ ⁻³]	–1.645/1.466	–1.546/0.987	–1.336/1.159	–1.943/3.045

^a Compounds **1**, **2**, and **4** are non-merohedral twinned. The reflections of both individuals were indexed separately using RECIPE, and integration of the intensities was performed using TWIN.²⁵ By this procedure, overlapping reflections are omitted.

**Figure 2.** Crystallization diagram of the system Ln³⁺/H₂O₃P–C₂H₄–SO₃H/NaOH/H₂O. Results are based on powder XRD investigation.

ratios of La³⁺:H₃L (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1, and 4:1) were used, and the NaOH content was increased in different steps from 0 to 10 mol equiv based on the amount of H₃L. The results of the HT experiment are given in Figure 1. The best crystallinity of the reaction product was observed in the reactions containing La³⁺ and H₃L in the molar ratio 1:2. Therefore, in the second HT setup, the molar ratio of Ln³⁺:H₃L was kept constant (1:2) and the NaOH content was increased in five steps (0, 1, 3, 6, and 8 mol equiv based on H₃L). The reactions were performed for the system LnX₃/H₃L/NaOH/H₂O with LnX₃ = La(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Pr(NO₃)₃, Nd(NO₃)₃, SmCl₃, Eu(NO₃)₃, Gd(CH₃CO₂)₃, TbCl₃, and DyCl₃. The results of the second investigation are shown in Figure 2. Exact amounts of starting materials are given in Tables S1 and S2 in the Supporting Information.

Up-scaling of the Synthesis of Ln(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O).

Larger amounts of the compounds were synthesized in culture tubes with temperature-stable caps (DURAN culture tubes 12 × 100 mm D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). Solutions (2.0 M) of H₃L and LnX₃ (265 μL, 0.53 mmol) were combined and filled up with water to a volume of 2.50 mL. The mixture was heated at 160 °C for 48 h. The precipitate (yield about 40% based on H₃L) was filtered, washed with water, and identified as Ln(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O).

X-ray Structure Analysis. Suitable crystals of the compounds La(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (**1**), Ce(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (**2**), Nd(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (**4**), and Sm(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (**5**) were carefully selected from the HT experiments using a polarizing microscope. X-ray diffraction measurements were performed on a STOE IPDS diffractometer equipped with a fine-focus sealed tube

Table 2. Selected Bond Distances for Compounds **1**, **2**, **4**, and **5**

		1	
P1–O1	150.5(4)	La1–O1	235.2(3)
P1–O2	153.5(3)	La1–O2	251.6(3)
P1–O3	153.5(3)	La1–O3	250.9(3)
S1–O4	145.6(4)	La1–O5	254.7(3)
S1–O5	146.9(4)	La1–O6	258.3(4)
S1–O6	145.7(3)	La1–O7	247.8(4)
		2	
P1–O1	149.1(4)	Ce1–O1	234.4(4)
P1–O2	153.6(4)	Ce1–O2	248.1(4)
P1–O3	154.0(4)	Ce1–O3	249.1(4)
S1–O4	145.5(4)	Ce1–O5	256.5(4)
S1–O5	145.9(4)	Ce1–O6	250.8(4)
S1–O6	147.2(4)	Ce1–O7	244.7(4)
		4	
P1–O1	150.7(7)	Nd1–O1	229.6(7)
P1–O2	153.3(6)	Nd1–O2	246.6(6)
P1–O3	153.6(6)	Nd1–O3	247.1(6)
S1–O4	147.2(7)	Nd1–O5	254.0(7)
S1–O5	145.6(6)	Nd1–O6	247.7(7)
S1–O6	147.6(6)	Nd1–O7	240.1(7)
		5	
P1–O1	150.7(4)	Sm1–O1	227.2(4)
P1–O2	154.0(4)	Sm1–O2	243.3(4)
P1–O3	154.7(4)	Sm1–O3	248.9(4)
S1–O4	146.0(4)	Sm1–O5	251.7(4)
S1–O5	145.5(4)	Sm1–O6	245.0(4)
S1–O6	147.1(4)	Sm1–O7	237.6(4)

(Mo K α radiation, λ = 71.073 pm). For absorption correction, the programs XRed and X-Shape were used.²⁵ The crystal structures were solved by direct methods with SHELXS-97 and refined using SHELXL-97.²⁶ Compounds **1**, **2**, and **4** are non-merohedral twinned. The reflections of both individuals were indexed separately using RECIPE and integration of the intensities was performed using TWIN.²⁵ By this procedure, overlapping reflections are omitted. Experimental data and results of the structure determination of compounds **1**, **2**, **4**, and **5** are given in Table 1. Selected bond distances are summarized in Table 2. For compound **2** and **5** the hydrogen atoms of the water molecule could be unequivocally localized from the difference Fourier map, the hydrogen bond distances and angles are given in Table S3. The Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) 645749–645752 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data

(25) XRED version 1.19, X-Shape version 1.06, RECIPE, TWIN; Stoe and Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1999.

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

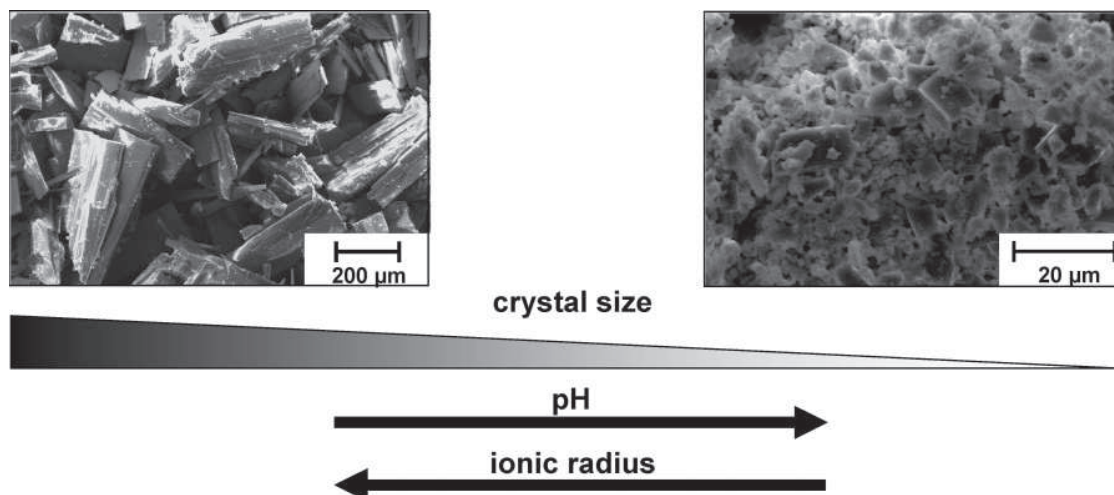


Figure 3. Crystal size dependency of $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$ on pH and ionic radii of the lanthanides.

can be obtained free of charge via the Internet at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.; fax, +44 1223 336033; e-mail, deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Results and Discussion

HT Investigation. The HT methodology allows a fast and systematic investigation of a large part of the parameter space while employing identical reaction conditions such as time, temperature, heating rate, etc. for all 48 reaction vessels. Seven different molar ratios of $\text{M}:\text{H}_3\text{L} = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1,$ and $4:1$ were investigated in one experiment in parallel, and the amount of NaOH was increased. In the system $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ only two compounds are observed at the used reaction temperature of 160°C . Compound **1** is formed over a large region of molar ratios of $\text{M}:\text{H}_3\text{L}$. While the molar ratio $\text{M}/\text{H}_3\text{L}$ of the reaction mixture has almost no influence on the product formation the increase of pH leads to the formation of $\text{La}(\text{OH})_3$. The evaluation of the results is shown in Figure 1. In order to learn more about the formation of rare earth phosphonosulfonates, the system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ for $\text{LnX}_3 = \text{La}(\text{NO}_3)_3, \text{Ce}(\text{NO}_3)_3, \text{Pr}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3, \text{SmCl}_3, \text{Eu}(\text{NO}_3)_3, \text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3, \text{TbCl}_3,$ and DyCl_3 was investigated by HT methods. For each metal, the molar ratio of $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_3\text{L}$ was kept constant at 1:2, and the NaOH content was increased in five steps from 0 to 8 mol equiv based on H_3L . The results are shown in Figure 2. Under acidic conditions all nine rare earth ions lead to the formation of $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. Whereas at molar ratios of $\text{NaOH}:\text{H}_3\text{L}$ (6:2, 8:2) the rare earth hydroxides $\text{Ln}(\text{OH})_3$ are obtained. The counterion of the rare earth salts that were employed in this study (i.e., $\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{OO}^-$) have no significant influence on the product formation or crystallinity. On the basis of SEM micrographs (Figure 3), a correlation of the crystal size with the pH and the ionic radius of the rare earth ions can be drawn. Thus, large crystals are obtained when the larger rare earth ions are reacted under acidic conditions.

Crystal Structure of $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. Since all title compounds are isotopic, only the crystal structure

of **1** will be described as a representative. The asymmetric unit is shown in Figure S1 (Supporting Information). Due to the similar scattering factor of phosphorus and sulfur a differentiation based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data given in the literature. While in the metal phosphonates $\text{Sm}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$,²⁷ $\text{GdH}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3]$,²⁸ and $\text{La}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ ²⁹ P–O bond lengths in the range 147(2)–155(1) pm are observed, the corresponding S–O bond lengths in the metal sulfonates $\text{La}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁰ and $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)[\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ³¹ are significantly shorter, 143(1)–146(1) pm. These values compare well with the bond lengths observed in our study where P–O and S–O distances of 150.5(4)–153.5(3) and 145.7(3)–146.9(4) pm, respectively, are observed. This assignment is also supported by ^1H and ^{31}P MAS NMR measurements that were performed for the lanthanum compound (Figure S2). In the ^1H spectra two overlapping signals at 6.29 and 2.52 ppm are observed, which can be assigned to the coordinated water molecule and the CH_2 groups, respectively. The ^{31}P spectra show one singlet at 10.73 ppm that indicates the presence of only one crystallographically independent phosphorus atom and no disorder between sulfonate and phosphonate group.

The three-dimensional structure is composed of La^{3+} and 2-phosphonatoethanesulfonate $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)^{3-}$ ions and one water molecule. The La^{3+} ions are surrounded by eight oxygen atoms. Each rare earth ion is connected to six $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3^{3-}$ ions through five P–O–Ln and two S–O–Ln bonds. The full coordination sphere is completed by the H_2O molecule (Figure 4). The oxygen atoms act as end-on (O1, O5, O6) and bridging ligand atoms (O2, O3). Thus, edge-sharing of the LaO_8 polyhedra are observed that lead to the formation of chains along the c axis. These chains are

(27) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2005**, *179*, 145.

(28) Serpaggi, F.; Ferey, G. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2749.

(29) Wang, R. C.; Zhang, Y.; Hu, H.; Frausto, R. R.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 864.

(30) Wickleder, M. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675.

(31) Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Nakamura, M.; Shimoi, M.; Ouchi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2968.

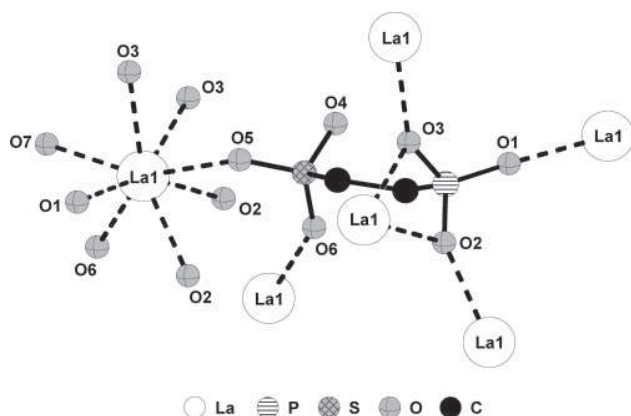


Figure 4. Coordination spheres of lanthanum, phosphonate, and sulfonate groups in compound 1. Each $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3^{3-}$ ion is connected to six La^{3+} ions.

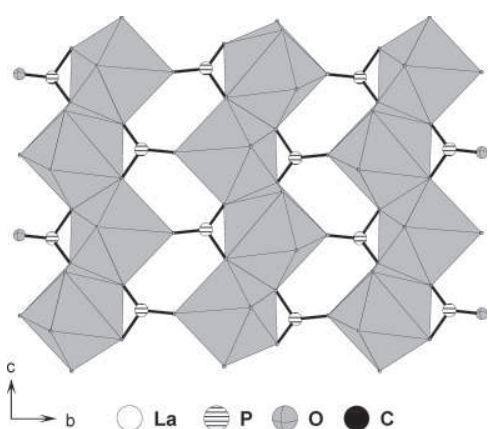


Figure 5. One-dimensional chains of edge-sharing LaO_8 polyhedra along the c axis are connected by the sulfonate and phosphonate groups. LaO_8 polyhedra are shaded in gray.

connected to layers by the phosphonate and sulfonate groups (Figure 5). The interconnection of the layers is accomplished through the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ group, and a three-dimensional framework is formed (Figure 6). The structure is further stabilized by hydrogen bonds. Oxygen atom O4 of the sulfonate group acts as a H-acceptor in the hydrogen bond with the coordinated water molecule (O7). The H-atoms could be unequivocally localized in the structure refinement of compounds **2** (Ce) and **5** (Sm) from the difference Fourier map. The hydrogen-bonding scheme is given in Figure S3.

All metal phosphonosulfonate structures reported in the literature so far are based on phosphonoarylsulfonic acids. Thus, the reaction of *m*-sulfophenylphosphonic acid with various metal salts in the presence of co-ligands (phen, bipy, ect.) led to structures with tetra- or hexanuclear metal phosphonate/sulfonate clusters.^{11,12} Furthermore, complex salts based on 4-fluoro-3-sulfophenylphosphonic acid and $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ or Na^+ ions have been observed.¹⁰

Lattice Constants Correlation. As expected, the lanthanide contraction leads to the decrease of the lattice parameters in the isotypic series $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$. The correlation between the ionic radii and the lattice constants is shown in Figure 7. There is a linear dependency of the lattice constants a , b , and c vs the ionic radius, but the monoclinic angle remains almost

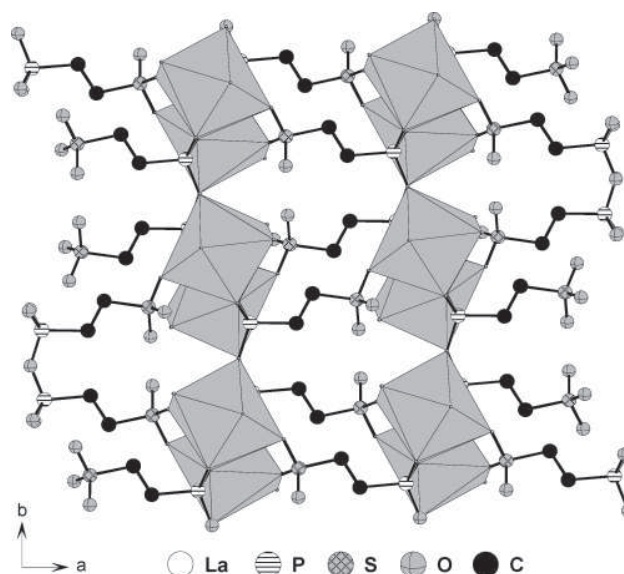


Figure 6. LaO_8 polyhedra sulfonate/phosphonate layers (Figure 4) are interconnected by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ group to a three-dimensional network. LaO_8 polyhedra are shaded in gray.

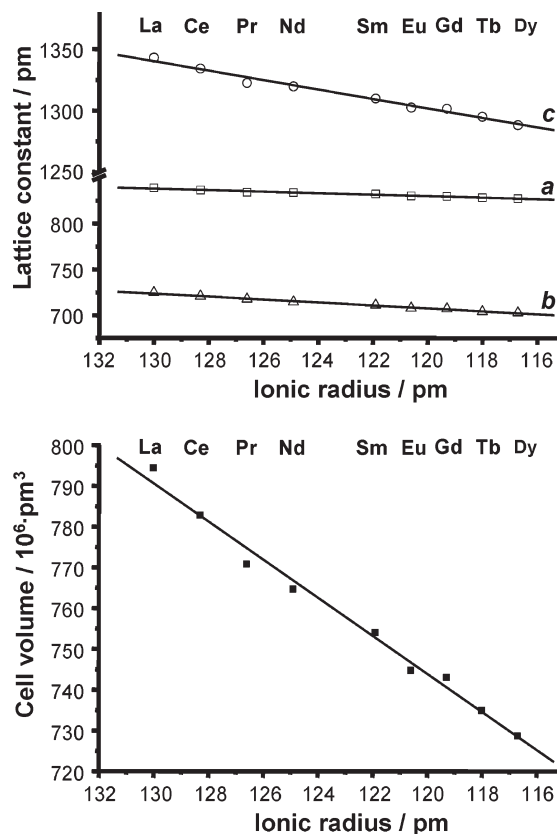


Figure 7. Correlation of the lattice constants a , b , and c and the cell volume V in relation to the ionic radius of lanthanide ions. The decrease of the lattice constant is especially pronounced along the c axis.

constant. Along the c axis the change is more pronounced, which is due to the edge-sharing LaO_8 polyhedra along this axis. The reduction of the cell parameters is well observed in the powder XRD patterns (Figure S4).

IR and Raman Spectroscopy Study. The title compounds were studied by IR and Raman spectroscopy (Figure S5). All compounds exhibit typical bands in the region between

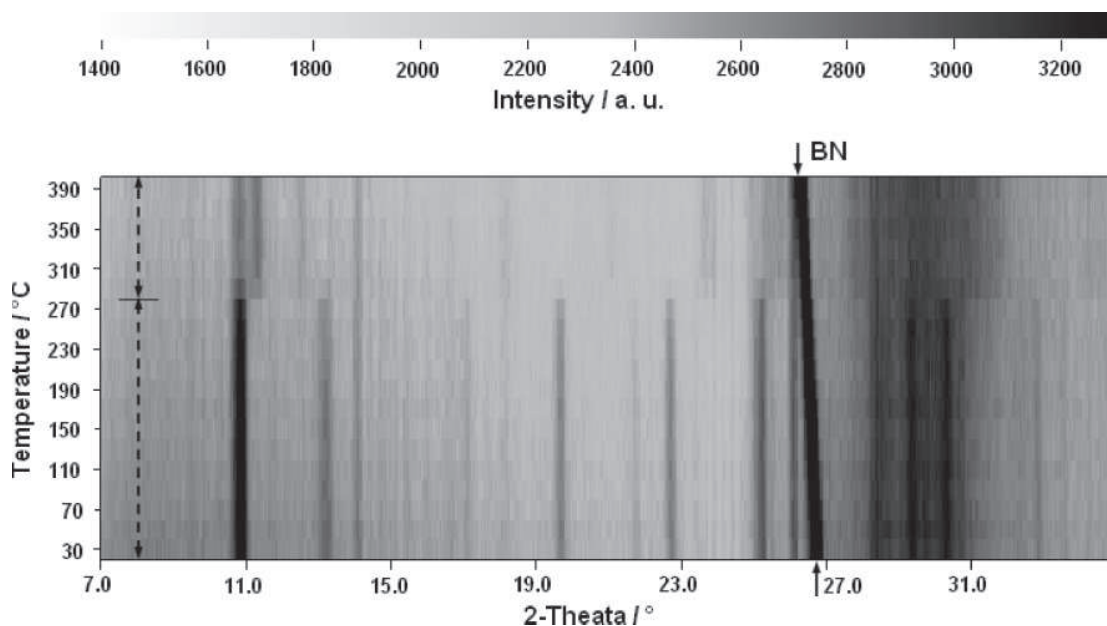


Figure 8. Temperature-dependent X-ray powder diffraction of $\text{La}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1) in steps of 20 °C. Due to strong X-ray absorption, the sample was diluted with boron nitride BN (reflection is marked with arrows).

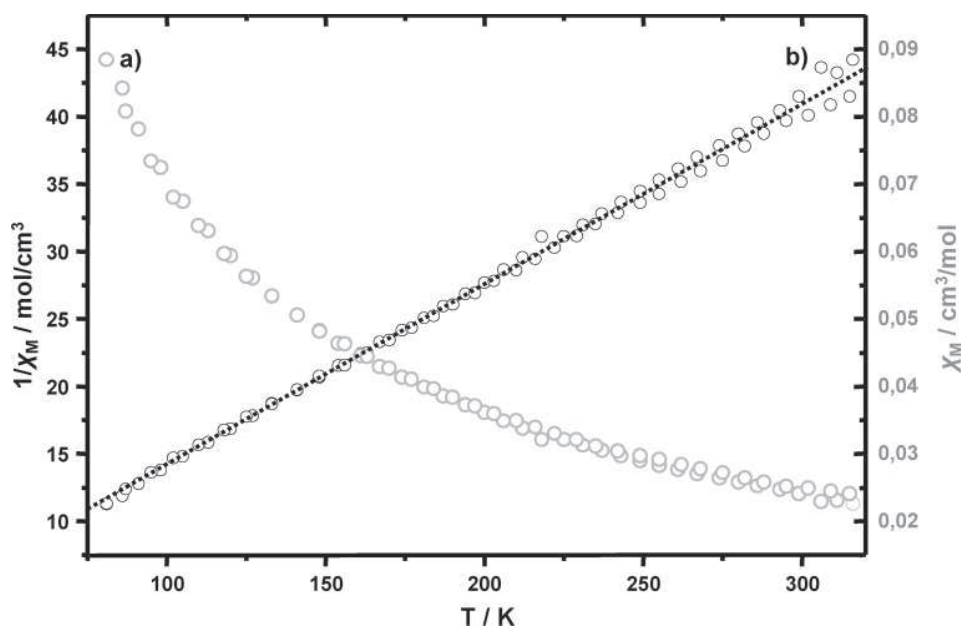


Figure 9. Temperature-dependent plot of a) χ_m and b) $1/\chi_m$ of $\text{Gd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (7). The dotted line shows the best fit to the Curie–Weiss law.

1250 and 950 cm^{-1} that are due to the P–C, P–O, S–C, and S–O stretching vibrations of the tetrahedral CPO_3 and CSO_3 group. In accordance with the crystallographic results, there is one coordinated water molecule that is involved in hydrogen bonding. Thus, we see a broad band in the IR spectrum at 3267 cm^{-1} . The corresponding deformation band appears at 1664 cm^{-1} . Bands in the region 3001–2919 cm^{-1} are due to CH_2 stretching vibrations. The corresponding CH_2 -deformation vibration appears in the IR spectra at 1422 cm^{-1} and in Raman spectra at 1415 cm^{-1} .

Thermal Study. In order to learn more about the thermal stability of the title compound, TG and temperature-dependent X-ray diffraction measurements were performed. The results of TG investigation (Figure S6) show two steps of

weight loss for $\text{La}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. The loss of one water molecule per formula unit (observed: –5.30%, calculated: –5.23%) is observed between 270 and 360 °C. The dehydrated sample can be heated up to 400 °C without any weight loss. Above this temperature, the decomposition of the organic molecules takes place. These results correlate well with a temperature-dependent X-ray diffraction investigation (Figure 8). Here the formation of a second crystalline phase is observed around 280 °C, which corresponds to the dehydrated sample.

Magnetic Property Study of $\text{Gd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. To get an insight into the magnetic properties of 7, a temperature-dependent magnetic measurement was performed. Figure 9 shows the inverse magnetic susceptibility

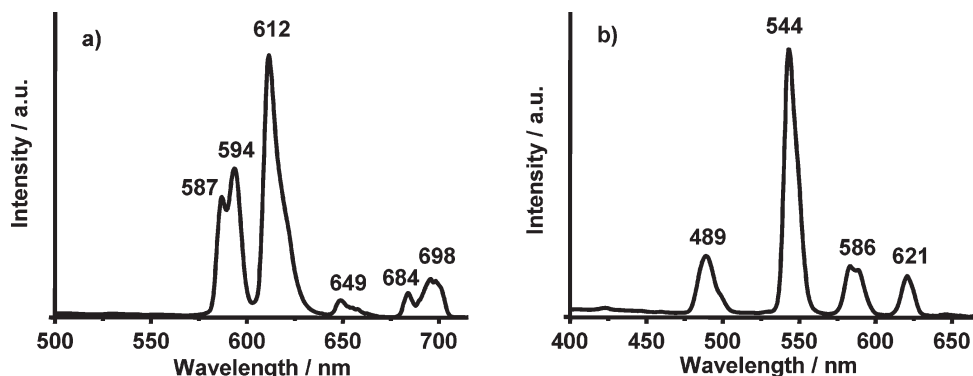


Figure 10. Solid-state emission spectra of (a) **6** (Eu^{3+}) and (b) **8** (Tb^{3+}).

and the susceptibility plotted as a function of temperature. The compound exhibits Curie–Weiss behavior in this temperature range, and the data were least-squares fitted by a Curie–Weiss equation $\chi_M = C/(T - \theta)$ with $C = 7.47$ and $\theta = -5.75$ K. We observed an effective magnetic moment μ_{eff} per metal ion of $7.73 \mu_B$ (6.79 unpaired electrons) which is slightly smaller than the theoretical value of $7.94 \mu_B$ for an f^7 system with seven unpaired electrons.

Luminescent Properties. The solid-state emission spectra from powders of compounds **6** and **8** were measured at room temperature. Compound **6** exhibits several strong characteristic emission bands for isolated europium(III) ions in the visible region excited at 243 nm (Figure 10a). These emission bands are 587 and 594 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 612 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 649 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$), 684 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), and 696 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Under excitation of 219 nm, compound **8** displays the characteristic emission bands for isolated terbium(III) ions. The spectrum (Figure 10b) shows four emission bands in the visible region at 489 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 544 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 586 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), and 621 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). The excitation wavelengths were chosen according to the maximum excitation recorded for the strongest emission bands.

Conclusion

Employing our HT methodology, we have investigated the system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb},$ and Dy , as well as the use of different counterions ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{OO}^-$) under hydrothermal conditions at 160 °C. Acidic reaction conditions lead to $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. The used counterions of the rare earth salts have no significant influence on the product formation or crystallinity. In contrast a correlation of the

crystal size with the pH and the ionic radius of the rare earth ions can be observed. Thus, large crystals are obtained when the larger rare earth ions are reacted under acidic conditions. The lanthanide contraction leads to a linear decrease of the lattice parameters in the isotypic series. The structural chemistry of metal phosphonosulfonates is strongly determined by the flexibility of the organic group and the presence of additional co-ligands during the synthesis. While the use of phosphonosulfonic acids with rigid organic linker molecules, i.e., phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy leads to tetra- or hexanuclear metal–phosphonoarylsulfonate clusters,^{11,12} the flexible phosphonoethanesulfonic acid has yielded an extended M–O–M structure with phosphonate and sulfonate groups coordinating to rare earth ions. On the basis of the results of other HT experiments many di- and trivalent cations form crystalline products with the 2-phosphonoethanesulfonic acid. In these compounds, layered and three-dimensional M–O–M structures are observed. These results will be reported soon.

Acknowledgment. The authors thank Inke Jess for thermogravimetric and Maren Rasmussen for magnetic measurement. This work is supported by the DFG-Project STO 643/2-2. H.A.H. thanks the German Chemical Industry Fund FCI (Liebig grant).

Supporting Information Available: Detailed reaction parameters of the HT investigations, powder XRD patterns, TG curve, ^1H and ^{31}P MAS NMR spectra, and IR and Raman spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC7009397

4.2.2 High-Throughput and Microwave Investigation of Rare Earth Phosphonatesulfonates - $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$)

Der Artikel wurde in „Journal of Solid State Chemistry“ im Jahr 2008 veröffentlicht und beschreibt die Hochdurchsatz-Untersuchung zur Synthese von Seltenerd-Phosphonatsulfonaten und die Mikrowellensynthese von $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$. Dabei wurde vor allem die Unterscheidung von konventionellen Synthesemethoden und Mikrowellensynthese untersucht (Reaktionsdauer, Rühren, etc.). Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 2.

Die systematische Hochdurchsatzuntersuchung des Systems $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H/LnX}_3/\text{NaOH/H}_2\text{O}$ ($\text{LnX}_3 = \text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3, \text{Er}(\text{NO}_3)_3, \text{Tm}(\text{NO}_3)_3, \text{YbCl}_3, \text{LuCl}_3$ und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) führte zu sechs neuen isotypen Verbindungen $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$. Es wurde der Einfluss von pH-Wert und Gegenion bei konstantem molarem Verhältnis von $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_3\text{L} = 1:1$ untersucht. Unter sauren Reaktionsbedingungen wurde $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ erhalten. Der Einfluss des Gegenions hat keine direkte Wirkung auf die Produktbildung, lediglich eine pH-Verschiebung in den Reaktionsmischungen ist zu beobachten. Alle Verbindungen konnten in Glasreaktoren (Kulturröhrchen) phasenrein in größerem Maßstab synthetisiert und mittels Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert werden. Die Kristallstruktur konnte für die Verbindung $\text{Er}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ aufgeklärt werden und besteht aus isolierten LnO_6 -Polyedern, die über den organischen Rest des Liganden zu einem dichten, dreidimensionalem Gerüst verknüpft sind.

Mikrowellenöfen bieten die Möglichkeit einer schnellen und kontrollierten Reaktionsführung. Oft wird eine Verkürzung der Reaktionszeit beobachtet. Da die Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen in Mikrowellenöfen bisher in der Literatur kaum beschrieben wurde, haben wir die Mikrowellensynthese von $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Reaktionsdauer sowie die Auswirkung des Rührens der Reaktionsmischung während der Synthese systematisch untersucht. Die Synthesen aller Verbindungen konnten mit Mikrowellenheizung reproduziert werden. Eine zunehmende Rührrate unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einer Abnahme der Ausbeute, wohingegen bei konstanter Rührrate die Ausbeute mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Mikrowellenstrahlung zur Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen eine gut kontrollierbare Alternative zu Solvothermal-synthesen in konventionellen Autoklaven darstellt, die jedoch keine Vorteile bezüglich der Reaktionszeit aufweist.



High-throughput and microwave investigation of rare earth phosphonatoethanesulfonates— $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ($Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$)

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 May 2008

Received in revised form

2 August 2008

Accepted 11 August 2008

Available online 15 August 2008

Keywords:

Metal phosphonates

2-Phosphonoethanesulfonic acid

Inorganic–organic hybrid compounds

Crystal structure

Lanthanide

Hydrothermal reaction

Microwave synthesis

ABSTRACT

Following the strategy of using bifunctional phosphonic acids for the synthesis of new metal phosphonates, the flexible ligand 2-phosphonoethanesulfonic acid, $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H$ (H_3L), was used in a high-throughput (HT) and microwave investigation of rare earth phosphonatoethanesulfonates. The HT-investigation led to six isotopic compounds $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho$ (**1**), Er (**2**), Tm (**3**), Yb (**4**), Lu (**5**) and Y (**6**). The syntheses were scaled-up in glass reactor tubes in order to obtain larger amounts for a detailed characterization. Based on these results all compounds could be also synthesized by microwave-assisted heating and the influence of reaction time and stirring rate during the synthesis was established. For compound **2** the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The compounds contain isolated slightly distorted LnO_6 octahedra that are connected by the phosphonate and sulfonate groups into a three-dimensional framework. Thermogravimetric investigations demonstrate the high thermal stability of the compounds up to 460 °C.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Inorganic–organic hybrid materials based on metal carboxylates, sulfonates and phosphonates are intensively investigated due to their potential application, i.e. in the fields of gas separation, storage, as well as catalysis, or as sensor materials [1–4]. Especially porous hybrid compounds based on metal carboxylates [5–7] and phosphonates [8–11] have been in the focus of many studies in the past few years.

We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized hybrid compounds. So far our focus has been on the use of phosphonocarboxylic [9], iminobis(methylphosphonic) ($(H_2O_3PCH_2)_2N-CH_2C_6H_4-COOH$) [12] as well as tetraphosphonic acids (1, 2, 4, 5 ($H_2O_3PCH_2)_4C_6H_4$) [13,14]. Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic as well as a sulfonic acid group have only recently been investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids [15–21]. To the best of our knowledge only three investigations by our group using the flexible linker 2-phosphonethanesulfonic acid has been reported in the literature [22–24]. Here we

report the high-throughput study of the system $LnX_3/H_3L/NaOH/H_2O$ ($LnX_3 = Ho(CH_3COO)_3, Er(NO_3)_3, Tm(NO_3)_3, YbCl_3, LuCl_3, Y(NO_3)_3$) in which a series of isotopic compounds $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho$ (**1**), Er (**2**), Tm (**3**), Yb (**4**), Lu (**5**), Y (**6**) were obtained. Suitable crystals of **2** could be isolated and the crystal structure was determined. Based on the results of the high-throughput study the syntheses were scaled-up successfully. Alternatively, all compounds can be synthesized by microwave heating. This study describes the influence of reaction time and stirring rate on the yield. IR spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis data are also presented.

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

2-Phosphonoethanesulfonic acid (H_3L) was synthesized as previously reported [23]. All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. High-throughput X-ray analysis was carried out in transmission geometry using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system [25]. The microwave reactions were performed using a Biotage Initiator-eight microwave synthesizer (max. 400 W). MIR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis spectrometer in the spectral range 4000–400 cm^{-1} using the KBr

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

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

disk method. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in nitrogen (75 ml/min, 30–900 °C, 4 °C/min) using a NETSCH STA 409 CD Analyzer. CHNS analyses were performed on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The semi-quantitative elemental analyses were performed using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis.

2.2. High-throughput investigation

The system $LnX_3/H_3L/NaOH/H_2O$ ($LnX_3 = Ho(CH_3COO)_3, Er(NO_3)_3, Tm(NO_3)_3, YbCl_3, LuCl_3, Y(NO_3)_3$) was investigated using high-throughput (HT) methods. The HT experiment was performed under hydrothermal conditions at 170 °C for 24 h in a custom made high-throughput reactor system containing 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μ L [25,26]. For all 48 reactions molar ratios of $Ln^{3+}:H_3L = 1:1$ were used. The NaOH content was varied in 8 steps from 0 to 7 mol equivalents based on the amount of H_3L . The reactions were performed starting from aqueous solutions of 0.25 M $Ho(CH_3COO)_3$, 1.0 M $Er(NO_3)_3$, 0.5 M $Tm(NO_3)_3$, 0.5 M $YbCl_3$, 0.5 M $LuCl_3$ and 1.0 M $Y(NO_3)_3$. Each reaction contained identical amounts of H_3L (0.025 mmol) and Ln^{3+} (0.025 mmol) ions. The evaluation of the HT experiments based on powder X-ray diffraction (XRD) is given in Fig. 1. Exact amounts of starting materials as well as the pH of reaction solutions are given in Table S1 in the supporting information.

2.3. Synthesis scale-up of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$

Larger amounts of all title compounds were synthesized in glass reactors (DURAN® CULTURE TUBES 12 × 100 MM D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). For the synthesis of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu, Y$) 100 μ L (0.2 mmol) 2.0 M H_3L , 400 μ L (0.2 mmol) 0.5 M LnX_3 and 200 μ L (0.4 mmol) 2.0 M NaOH were combined. Water was added to a final volume of 1.10 ml. $Ho(CH_3COO)_3$ is less soluble than the other rare earth salts. Therefore 82.8 mg (~0.2 mmol) of solid $Ho(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$ ($x \sim 4$) were used instead of a solution. According to the HT experiments for the synthesis of $Ho(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ the addition of NaOH is not necessary. The mixtures were homogenized by shaking for 2 min and heated at 170 °C for 24 h. The precipitates were filtered, washed with water and identified as $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$; yields based on the amount of H_3L for $Ln = Ho$ (92%), Er (83%), Tm (76%), Yb (69%), Lu (35%), Y (76%). The identity of reaction products was validated by powder X-ray diffraction. Detailed amounts of starting materials are given in Table S2.

2.4. Microwave syntheses

All reactions were performed in Biotage microwave vials ($V_{max} = 2.0$) ml at 170 °C. The “normal” heating mode was used with high absorption level. Temperature, magnetron power and pressure were recorded during the whole reaction process (Fig. S1 in the supporting information). The reaction products consisting of small particles (<20 μ m) were isolated by centrifugation and dried at 60 °C. All yields are based on the amount of H_3L . For each rare earth ion the identical reaction mixtures as described in Section 2.3 were used. The entire series of title compounds $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ has been successfully synthesized by microwave heating (2 h) with a stirring rate of 450 min^{-1} (yields: $Ln = Ho$ (56%), Er (30%), Tm (42%), Yb (39%), Lu (25%), Y (32%)). Elemental analyses: (1), $M = 352.02$ g/mol: found: C, 6.91; H, 1.19; S, 8.91. Calcd: C, 6.82; H, 1.15; S, 8.80. (2), $M = 354.35$ g/mol: found: C, 6.87; H, 1.20; S, 8.93. Calcd: C, 6.78; H, 1.14; S, 8.74. (3), $M = 356.02$ g/mol: found: C, 6.80; H, 1.19; S, 9.17. Calcd: C, 6.75; H, 1.13; S, 9.01. (4), $M = 360.13$ g/mol: found: C, 6.83; H, 1.21; S, 9.12. Calcd: C, 6.67;

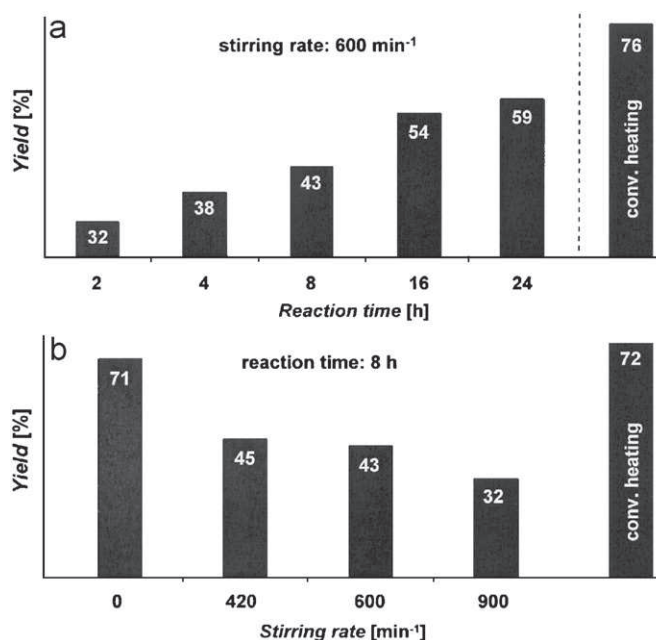


Fig. 2. Influence of reaction time (top) and stirring rate (bottom) at constant reaction temperature of 170 °C on the yield of $Y(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (6). (a) Indicates the conventional heating in glass tubes at 170 °C for 24 h and (b) for 8 h.

$Ln^{3+} : H_3L : NaOH$	1:1:0	1:1:1	1:1:2	1:1:3	1:1:4	1:1:5	1:1:6	1:1:7
$Ho(CH_3CO_2)_3$	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●
$Er(NO_3)_3$	○	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗
$Tm(NO_3)_3$	○	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗
$YbCl_3$	○	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗
$LuCl_3$	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
$Y(NO_3)_3$	○	○	●	●	○	○	⊗	●

● $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ● $Ln(OH)_3$
 ⊗ unidentified product ⊗ X-ray amorphous ○ no precipitate

Fig. 1. Crystallization diagram of the system $LnX_3/H_3L/NaOH/H_2O$ ($LnX_3 = Ho(CH_3COO)_3, Er(NO_3)_3, Tm(NO_3)_3, YbCl_3, LuCl_3, Y(NO_3)_3$). Results are based on powder XRD measurements.

H, 1.12; S 8.90. (5), $M = 362.06$ g/mol: found: C, 6.75; H, 1.17; S, 8.84. Calcd: C, 6.63; H, 1.11; S, 8.86. (6), $M = 275.99$ g/mol: found: C, 8.71; H, 1.46; S, 11.62. Calcd: C, 8.67; H, 1.41; S, 11.59. To investigate the influence of reaction time and stirring rate on the yield, further experiments were performed for the yttrium compound (Fig. 2). The influence of the reaction time on the yields was investigated by five syntheses 2 h (32%), 4 h (38%), 8 h (43%), 16 h (54%) and 24 h (59%) with a stirring rate of 600 min^{-1} . The effect of the stirring rate on the yield was investigated in four steps with a constant reaction time of 8 h (stirring rate and yields: 0 min^{-1} (71%), 420 min^{-1} (45%), 600 min^{-1} (43%) and 900 min^{-1} (32%)). For a better comparison with the conventional reaction in a glass tube the synthesis of the yttrium compound was performed without stirring for 8 h at 170°C (yield: 72%).

3. Crystallography

3.1. X-ray structure analysis

Although many experiments were performed to grow single crystals of the title compounds only for compound **2** crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction were obtained. Crystals of $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**2**) were carefully selected from the HT experiment using a polarizing microscope. Single-crystal X-ray diffraction was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode (Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the program XRED was used [27]. The crystal structure was solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL [28]. All tested crystals were racemically twinned. Therefore a refinement with the TWIN and BASF commands in SHELXTL was necessary. The crystal structure could only be refined in the chiral space group Pn (no. 7). PLATON [29] suggests a change to space group $P2_1/c$ (no. 14). However, a refinement in this space group was not possible. The structure is pseudo-centro-symmetric and therefore the atoms C1, C2 and O6 were refined using isotropic displacement parameters. All hydrogen atoms of the $-\text{CH}_2-$

Table 1
Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**2**)

Compound	2
Empirical formula	$\text{ErC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS}$
Formula weight	354.35
Crystal system	Monoclinic
Space group	Pn
a (pm)	547.02(11)
b (pm)	862.67(17)
c (pm)	773.68(15)
α (deg)	90
β (deg)	97.408(3)
γ (deg)	90
V ($\times 10^6 \text{ pm}^3$)	362.05(12)
Z	2
T (K)	293(2)
ρ_{calc} (g cm^{-3})	3.250
μ (mm^{-1})	12.08
$F(000)$	326
Abs. corr.	Spherical
$T_{\text{min.}}/T_{\text{max.}}$	0.6889/1.0000
Total data collect.	6725
Unique/obs. data ($I > 2\sigma(I)$)	1559/1523
$R(\text{int})$	0.0420
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0273, 0.0708
$R1, wR2$ (all data)	0.0287, 0.0719
Goodness of fit	1.047
No. of variables	86
Δe min/max ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	-1.712/0.893

Table 2

Selected bond lengths (pm) for $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**2**)

Er1–O1	215.4(9)	P1–O1	148.5(7)
Er1–O2	215.9(8)	P1–O2	149.6(8)
Er1–O3	221.3(7)	P1–O3	150.2(7)
Er1–O4	233.6(8)	S1–O4	146.1(7)
Er1–O5	223.7(7)	S1–O5	146.5(8)
Er1–O6	226.7(10)	S1–O6	146.2(9)
S1–C2	177.4(13)	C1–C2	152.7(12)
P1–C1	176.9(16)		

groups were placed onto calculated positions. Experimental data and results of the structure determination are given in Table 1. Selected bond lengths are summarized in Table 2.

3.2. Powder XRD pattern indexing and refinement

While for compound **2** a suitable crystal for X-ray structure analysis was obtained, compounds **1**, **3**, **4** and **5** were only isolated as microcrystalline products and characterized thoroughly by powder X-ray diffraction (XRD) (Fig. S2) and elemental analysis. The powder XRD patterns were indexed and the lattice parameters refined with the STOE WinXPOW program. The indexing was carried out using the Louer's algorithm (DICVOL) [30]. The refined cell parameters are summarized in Table 3.

4. Results and discussion

4.1. High-throughput and microwave syntheses

The high-throughput methodology allows a fast and systematic investigation of a large part of the parameter space while employing identical reaction conditions such as time, temperature, heating rate, etc. for all 48 reaction vessels. By using this method a fast screening of the reaction system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{LnX}_3 = \text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, YbCl_3 , LuCl_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) was possible and a series of isotopic rare earth compounds was obtained. The results of the HT-investigation based on powder XRD data are given in Fig. 1. Acidic starting conditions ($\text{pH} = 1.5\text{--}5$) lead to the formation of the title compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. Higher pH values lead to $\text{Ln}(\text{OH})_3$ or to unidentified products depending on the rare earth salt employed (Fig. 1). The unidentified products are either of low crystallinity or contain no sulfur or phosphorus (EDX-analyses). Thus, no further characterization was carried out. The change of the counter ions of the rare earth salts has only a minor influence on the product formation. Starting from the acetate salt a shift ($\Delta\text{pH} = 1\text{--}1.5$) to higher pH values of the reaction solution was observed in respect to the chloride and nitrate salts. Thus the formation of $\text{Ho}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ starting from $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{OO})_3$ was observed using a lower NaOH content (0 and 1 mol equivalent). Based on the established formation conditions from the HT-investigation, the synthesis scale-up was achieved (for Er-, Tm-, Yb-, Lu- and Y-compound $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_3\text{L}:\text{NaOH} = 1:1:2$, and for Ho-compound 1:1:0).

Microwave heating is often chosen to speed up the synthesis of compounds. This is due to the effective and uniform heating of the reaction mixture. Furthermore, modern instruments allow a good control of parameters such as temperature, pressure, and stirring rate during the synthesis. Recently, microwave heating has been applied to the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds [31–33]. Our microwave system allows a fast heating of the reaction mixture in 2 min to 170°C as well as fast cooling to room temperature in less than 4 min. We have investigated the influence of microwave heating, i.e. (a) the transferability of the synthesis

Table 3
Results of the indexed XRD powder patterns for **1**, **3**, **4**, **5** and **6**.

Compound	1	3	4	5	6
Empirical formula	HoC ₂ H ₄ O ₆ PS	TmC ₂ H ₄ O ₆ PS	YbC ₂ H ₄ O ₆ PS	LuC ₂ H ₄ O ₆ PS	YC ₂ H ₄ O ₆ PS
Formula weight	352.02	356.02	360.13	362.06	275.99
<i>a</i> (pm)	549.5(2)	546.6(1)	544.9(1)	543.4(1)	549.1(1)
<i>b</i> (pm)	866.5(2)	861.2(2)	858.1(3)	856.9(2)	864.6(2)
<i>c</i> (pm)	777.8(2)	773.6(2)	771.1(2)	769.2(2)	776.6(1)
β (deg)	97.23(2)	97.36(2)	97.30(2)	97.07(1)	97.23(1)
<i>V</i> ($\times 10^6$ pm ³)	367.4(2)	361.1(2)	358.1(3)	355.5(2)	365.7(2)
Figure of merit	<i>F</i> (30) = 43.8 (0.014, 48)	<i>F</i> (30) = 52.2 (0.012, 46)	<i>F</i> (30) = 38.2 (0.015, 54)	<i>F</i> (30) = 49.4 (0.012, 50)	<i>F</i> (30) = 70.4 (0.009, 45)

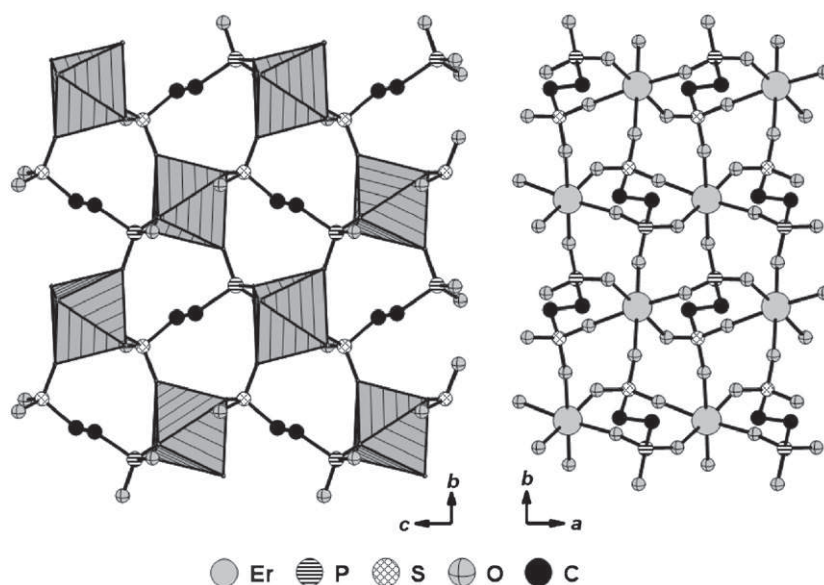


Fig. 3. Three-dimensional structure of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ and Y . The isolated LnO_6 polyhedra are shaded in gray. H-atoms have been omitted for the sake of clarity.

procedures form conventional heating, (b) the influence of reaction time and (c) the influence of the stirring rate during the reaction.

The first experiments using identical reaction conditions as applied in the conventional reactions yielded the entire series $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ($Ln = Ho-Lu, Y$) as phase pure compounds. To investigate the influence of stirring rate and reaction time the yttrium compound was studied in detail. The results are given in Fig. 2. Without stirring the microwave reaction as well as the conventionally heated synthesis mixture lead in 8 h to a yield of 71% and 72%, respectively. Thus under identical reaction conditions, microwave heating has in our case no influence on the yield. Under stirring at identical reaction times a decrease of the yields is observed down to 32% at 900 min^{-1} . Under a constant stirring rate of 600 min^{-1} the increase of the reaction time leads to an increase of the yield. These results cannot be easily explained, but could be due to kinetic phenomena. On the other hand short reaction times or high stirring rates could lead to smaller particles (nanoparticles) that are not isolated in the work-up procedure. This could explain the influence of the reaction time at constant stirring rate. Ostwald-ripening leads to larger particles that are isolated by centrifugation.

4.2. X-ray diffraction and structure

Since the title compounds are isotypic the crystal structure of $Er(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (**2**) is representative. Due to the similar

scattering factor of phosphorus and sulfur a differentiation based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data given in the literature. While in the rare earth phosphonates containing Er^{3+} [34–36], Y^{3+} [35] and Ho^{3+} [35] P–O bond lengths in the range 148.6(4)–157.2(8) are observed, the corresponding S–O bond lengths in similar rare earth sulfonates containing Yb^{3+} [37–39] and Ho^{3+} [40] are significantly shorter 144.2(5)–147.7(5) pm. These values compare well with the bond lengths observed in our study where P–O and S–O distances of 148.5(7)–150.2(7) pm and 146.1(7)–146.5(8) pm, respectively, are observed. The dense three-dimensional structure is composed of Er^{3+} and 2-phosphonatoethanesulfonate $(O_3P-C_2H_4-SO_3)^{3-}$ ions. The erbium ions are surrounded by six oxygen atoms from six $(O_3P-C_2H_4-SO_3)^{3-}$ ions through three P–O–Er and three S–O–Er bonds. All oxygen atoms coordinate end on, thus isolated slightly distorted ErO_6 octahedra are observed. The octahedra are linked by the ligand into a three-dimensional structure as shown in Fig. 3.

As expected, the lanthanide contraction leads to a linear decrease of the lattice parameters in the isotypic series, whereas the monoclinic angle remains almost constant (Fig. 4). The reduction of the cell parameters is also well observed in the powder X-ray diffractions, in which the reflections positions shift to higher 2-theta values with smaller lattice parameters (Fig. S2).

The structural chemistry of metal phosphonatesulfonates is strongly determined by the flexibility of the ligand and the presence of additional co-ligands during the synthesis. The use of

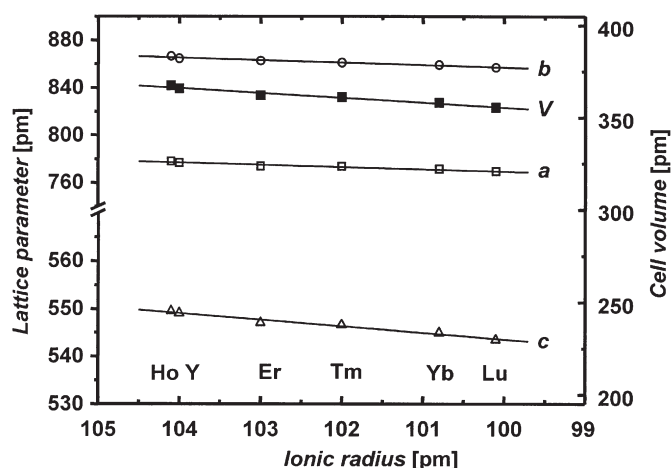


Fig. 4. Correlation between lattice parameters/cell volume and ionic radii as observed for $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$.

phosphonosulfonic acids with rigid organic linker molecules, i.e. phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy ligands lead to di-, tetra- or hexanuclear metal-phosphonoarylsulfonate clusters ($M = \text{Ln}^{3+}$ [16], Zn^{2+} [17], Mn^{2+} [20], Cd^{2+} [21]). The flexible phosphonoethanesulfonic acid has yielded compounds with a large variety of M–O–M structures such as extended layers in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})$ [24], infinite chains in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ [24], $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [22], $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ [23] and trimeric cluster in $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [24]. In this study metal phosphonatosulfonates containing isolated slightly distorted LnO_6 octahedra are reported, which can be categorized by the recently proposed classification as a 3-D coordination polymer (1^0O^3) [2]. To the best of our knowledge only one analogue rare earth ethyl-diphosphate structure $\text{LnH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3)$ [41] with the entire rare earth metal series is reported in the literature. The structure is composed of eight coordinated lanthanide ions, which are connected by a $\mu\text{-O}$ to form M–O–M chains. These M–O–M chains are interconnected by the phosphonate group and form inorganic $\text{Ln}-\text{O}-\text{P}$ layers which are further interconnected by the alkyl chains to a three-dimensional framework. The proton for charge neutrality was not located. Similar structures were obtained by reducing and increasing the length of the alkyl chain to one or three $-\text{CH}_2-$ groups, respectively [41]. Thus, the inter-layer distance can be tuned by the length of the alkyl chain. The previously reported structure of the rare earth phosphonatosulfonate $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [22] with larger eight coordinated ions $\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$ show also these similar pillared structure. However, this structure contains an uncoordinated oxygen atom from the sulfonate group, which is involved in hydrogen bonds. A decrease of the rare earth ion size investigated in this work (series: Ho–Lu, Y) lead to a reduction of the coordination number to six and isolated slightly distorted MO_6 octahedra are formed in $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. Thus, the series of rare earth phosphonatoethanesulfonates (La–Dy and Ho–Lu, Y) are split into two different structural regions depending on the ionic radii and consequently the coordination number.

4.3. Spectroscopic and thermal studies

The title compounds were studied by IR spectroscopy (Fig. S3). All compounds exhibit typical bands in the region between 1250 and 950 cm^{-1} that are due to the stretching vibrations of the CPO_3 and the CSO_3 groups; however, the individual bands cannot be

assigned unambiguously. Bands in the region from 2960 to 2920 cm^{-1} are due to C–H stretching vibrations. The corresponding CH_2 deformation vibrations appear in the region between 1405 and 1420 cm^{-1} . The broad weak band in the region $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ is due to traces of water in KBr.

Since all title compounds are isotopic only for compounds **2** and **6** TG measurements were performed (Fig. S4). The water-free compounds show a high thermal stability up to 460°C without significant weight loss. At higher temperatures a weight loss between 460 and 600°C is observed (21.1% (**2**), 19.9% (**6**)). This weight loss could be due to the decomposition of the sulfonate group, presumably under release of SO_2 or SO_3 (calcd. **2**: SO_2 18.1% SO_3 22.6%; calcd. **6**: SO_2 17.7, SO_3 22.1%). Above this temperature a continuous weight loss up to 900°C was observed. This could be due to the decomposition of the remaining organic part (total weight loss: 24.9% (**2**), 22.4% (**6**)).

5. Conclusion

Employing our high-throughput methodology we have investigated the system $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{LnX}_3 = \text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, YbCl_3 , LuCl_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) under hydrothermal conditions at 170°C . Under acidic reaction conditions six new isotopic compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho}-\text{Lu}$, Y) were obtained. The used counter ions of the rare earth salts have no significant influence on the product formation; however the pH of the reaction solution is changed. The syntheses were scaled-up for the entire series and all compounds were also obtained employing microwave heating. The microwave synthesis of $\text{Y}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ was investigated in more detail. While stirring during the synthesis lead to smaller yields, the increase of reaction time at constant stirring rate lead to an increase of the yield. The overall yield using conventional or microwave heating (170°C) for 8 h is identical. The structure of the isotopic series $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ contains isolated slightly distorted LnO_6 octahedra, which are linked by the organic part of the linker molecule to a dense three-dimensional structure. The flexible bifunctional 2-phosphonoethanesulfonic acid has been shown to be a versatile ligand for the synthesis of crystalline inorganic–organic hybrid compounds with a great structural diversity. To investigate the influence of an extension of the alkyl chain of the final structure, 4-phosphonbutanesulfonic ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$) acid was recently synthesized. HT investigations and crystal structures based on the extended ligand will be reported soon.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Peter Mayer (Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians-University, Munich) for the acquisition of the crystal data of $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**2**) and Inke Jess (Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Kiel) for the thermogravimetric measurements. This work is supported by the DFG Project STO 643/2-2.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2008.08.006.

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, *Micropor. Mesopor. Mater.* 73 (2004) 47.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 402 (1999) 276.
- [6] M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 8227.
- [7] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, *Solid State Sci.* 8 (2006) 363.
- [8] C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1451.
- [9] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9464.
- [10] E. Brunet, M. José de la Mata, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 619.
- [11] E. Brunet, M. José de la Mata, H.M.H. Alhendawi, C. Cerro, M. Alonso, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1424.
- [12] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 145.
- [13] N. Stock, N. Guillou, J. Senker, G. Férey, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 575.
- [14] P. Kaempfe, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 714.
- [15] A.F. Benedetto, P.J. Squattrito, F. Adani, E. Montoneri, *Inorg. Chim. Acta* 260 (1997) 207.
- [16] Z.-Y. Du, H.B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9780.
- [17] Z.-Y. Du, H.B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6424.
- [18] F. Adani, M. Casciola, D.J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 961.
- [19] G.B. Deacon, R. Harika, P.C. Junk, B.W. Skelton, A.H. White, *New J. Chem.* 31 (2007) 634.
- [20] Z.-Y. Du, A.V. Prosvirin, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9884.
- [21] Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1501.
- [22] A. Sonnauer, C. Näther, H.A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9968.
- [23] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 473.
- [24] A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008), accepted.
- [25] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 749.
- [26] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1207.
- [27] XRED version 1.19 and X-Shape version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 1999.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- [29] A.L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Netherlands, 2007.
- [30] STOE WinXPow version 2.11, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2005.
- [31] S.H. Jhung, J.-H. Lee, P.M. Forster, G. Férey, A.K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7899.
- [32] S.H. Jhung, J.-H. Lee, J.W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* 19 (2007) 121.
- [33] Z. Lin, D.S. Wragg, R.E. Morris, *Chem. Commun.* (2006) 2021.
- [34] S.-F. Tang, J.-L. Song, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2011.
- [35] L.V. Meervelt, P. Martello, J.-P. Silvestre, R. Rochdaoui, M.-R. Lee, Q.D. Nguyen, G.Z. Walrand, *Kristallography* 217 (2002) 27.
- [36] S.F. Tang, J.-L. Song, X.-L. Li, J.G. Mao, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 360.
- [37] T.N. Parac-Vogt, S. Pachini, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 4560.
- [38] A. Rohde, W. Urland, *Acta Crystallogr. E* 62 (2006) m1210.
- [39] Z. Lu, L. Wen, J. Yao, H. Zhu, Q. Meng, *Cryst. Eng. Comm.* 8 (2006) 847.
- [40] Q.-Y. Liu, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3458.
- [41] F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2749.

4.2.3 Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dierbium(III)]-monohydrate] - $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Der Beitrag wurde in „Acta Crystallographica Section E“ im Jahr 2008 online veröffentlicht und beschreibt die Synthese und strukturelle Charakterisierung von $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 3.

Kristalle von $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden während eines Hochdurchsatz-Experimentes erhalten, in dem Verdünnungsreihen untersucht wurden. Eine gezielte phasenreine Reproduktion der Verbindung ist jedoch nicht möglich gewesen. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Er^{3+} -Ionen, ein vollständig deprotoniertes $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ -Anion, drei Hydroxid-Ionen und zwei Wassermoleküle. Die Erbium-Ionen sind je achtfach koordiniert und bilden ErO_8 -Polyeder. Diese Polyeder sind ecken- und flächenverknüpft und bilden Er-O-Er Schichten. Sehr oft sind solche Schichten in Metall-Phosphonatosulfonaten über den Liganden verknüpft. In diesem Fall ist der Ligand jedoch in der Schicht lokalisiert und die Schichtverknüpfung wird über Wasserstoffbrückenbindungen realisiert. Die unkoordinierten Wassermoleküle befinden sich zwischen den Schichten.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

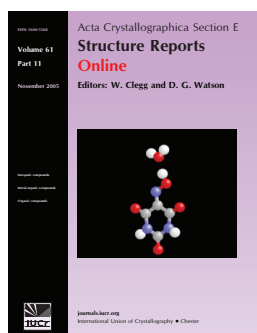
Editors: W.T.A. Harrison, J. Simpson and
M. Weil

Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethane-sulfonato)dierbium(III)] monohydrate]

Andreas Sonnauer and Norbert Stock

Acta Cryst. (2008). E64, m1433

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. In 2007, the journal published over 5000 structures. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)dierbium(III)] monohydrate]

Andreas Sonnauer and Norbert Stock*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Max-Eyth-Strasse 2, D 24118 Kiel, Germany

Correspondence e-mail: stock@ac.uni-kiel.de

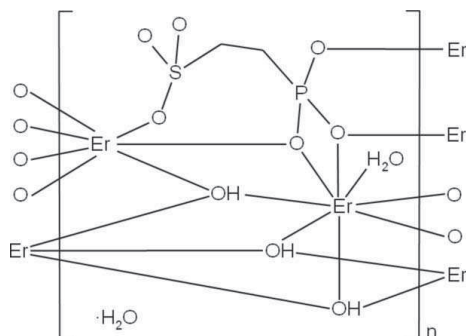
Received 29 September 2008; accepted 13 October 2008

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.012$ Å; H-atom completeness 37%; R factor = 0.031; wR factor = 0.082; data-to-parameter ratio = 17.2.

The crystal structure of the title compound, $\{[\text{Er}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, consists of two Er^{3+} ions, one $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})^{3-}$ ion, three OH^- ions, and two water molecule. The Er^{3+} ions form ErO_8 polyhedra, which are connected by μ - and μ_3 -O atoms. Thus, inorganic Er–O–Er layers of edge- and face-sharing polyhedra are observed. Whereas most often in metal phosphonosulfonates the organic linker bridges adjacent layers, in the title compound, the $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ anion is only connected to one Er–O–Er layer. Short interatomic O...O distances [2.898 (8), 2.997 (14) and 2.768 (10) Å] indicate hydrogen bonding between the layers. The noncoordinated water molecules are located between the layers.

Related literature

For related structures, see: Sonnauer *et al.* (2007); Sonnauer & Stock (2008*a,b*); Benedetto *et al.* (1997); Adani *et al.* (1998); Du *et al.* (2006*a,b*); Du, Li *et al.* (2007); Du, Prosvirin & Mao (2007); Du, Xu *et al.* (2007).



Experimental

Crystal data

$[\text{Er}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\gamma = 101.885$ (11) $^\circ$
$M_r = 608.65$	$V = 558.81$ (10) Å ³
Triclinic, $P\bar{1}$	$Z = 2$
$a = 5.8621$ (6) Å	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 9.0443$ (9) Å	$\mu = 15.29$ mm ⁻¹
$c = 11.6240$ (11) Å	$T = 293$ (2) K
$\alpha = 105.543$ (12) $^\circ$	$0.08 \times 0.07 \times 0.06$ mm
$\beta = 101.713$ (11) $^\circ$	

Data collection

Stoe IPDS-1 diffractometer	4731 measured reflections
Absorption correction: ψ scan	2664 independent reflections
(<i>X-RED</i> and <i>X-SHAPE</i> ; Stoe & Cie, 1999)	2207 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$T_{\text{min}} = 0.293$, $T_{\text{max}} = 0.399$	$R_{\text{int}} = 0.041$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.031$	155 parameters
$wR(F^2) = 0.082$	H-atom parameters constrained
$S = 0.97$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.61$ e Å ⁻³
2664 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.07$ e Å ⁻³

Data collection: *IPDS Program Package* (Stoe & Cie, 1998); cell refinement: *IPDS Program Package*; data reduction: *IPDS Program Package*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 1999); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2008).

The authors thank PD Dr Christian Näther for the acquisition of the single-crystal data. This work was supported by the DFG-Project STO 643/2-2.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BT2804).

References

- Adani, F., Casciola, M., Jones, D. J., Massinelli, L., Montoneri, E., Rozière, J. & Vivani, R. (1998). *J. Mater. Chem.* **8**, 961–964.
- Benedetto, A. F., Squattrito, P. J., Adani, F. & Montoneri, E. (1997). *Inorg. Chim. Acta*, **260**, 207–216.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Du, Z.-Y., Li, X.-L., Liu, Q.-Y. & Mao, J.-G. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 1501–1507.
- Du, Z.-Y., Prosvirin, V. A. & Mao, J.-G. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 9884–9894.
- Du, Z.-Y., Xu, H.-B., Li, X.-L. & Mao, J.-G. (2007). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4520–4529.
- Du, Z.-Y., Xu, H.-B. & Mao, J.-G. (2006*a*). *Inorg. Chem.* **45**, 6424–6430.
- Du, Z.-Y., Xu, H.-B. & Mao, J.-G. (2006*b*). *Inorg. Chem.* **45**, 9780–9788.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sonnauer, A., Näther, C., Höpfe, H. A., Senker, J. & Stock, N. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 9968–9974.
- Sonnauer, A. & Stock, N. (2008*a*). *Eur. J. Inorg. Chem.* doi:10.1002/ejic.200800315.
- Sonnauer, A. & Stock, N. (2008*b*). *J. Solid State Chem.* **181**, 473–479.
- Stoe & Cie (1998). *IPDS Program Package*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1999). *X-RED* and *X-SHAPE*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Westrip, S. P. (2008). *publCIF*. In preparation.

4.2.4 Synthesis and Characterization of 2-Phosphonoethanesulfonic Acid and a Barium-Hydrogenphosphonatoethanesulfonate - $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$

Der Artikel wurde in „Journal of Solid State Chemistry“ im Jahr 2008 veröffentlicht und beschreibt zum einen die Synthese und Charakterisierung eines Barium-Phosphonatosulfonates und zum anderen die detaillierte Synthese von 2-Phosphonoethansulfonsäure. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 4.

2-Phosphonoethansulfonsäure $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ wurde in zwei nucleophilen Substitutionsreaktionen aus 1,2-Dibrommethan ($\text{Br-CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$) mit Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$) und Natriumsulfit (Na_2SO_3) hergestellt (Schema 4.1). Der Ligand wurde mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Einkristallstrukturanalyse ausführlich charakterisiert.



Schema 4.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen zur Herstellung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$.

Die Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{BaCl}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ lieferte die neue Verbindung $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$. Im Experiment wurden systematisch kompositionelle Parameter untersucht, die sich in einer Änderung des pH-Werte äußern (Zugabe von NaOH). Aus dieser Untersuchung konnte ein ternäres Kristallisationsdiagramm erstellt werden, das zwei Phasenstabilitätsbereiche aufweist. Schwach saure bis neutrale Reaktionsbedingungen führen zur Bildung von $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$; hingegen führen stark alkalische Bedingungen zur Bildung von BaCO_3 . Dies ist auf die hohe Affinität von NaOH auf CO_2 der Umgebungsluft und des äußerst niedrigen Löslichkeitsproduktes von BaCO_3 zurückzuführen. Im Bereich stark saurer Reaktionsmischungen ($\text{pH} < 4$) wurden keine Präzipitate erhalten.

Für weitere Charakterisierungen von $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ wurde ein pH-abhängiges Präzipitationsverfahren angewandt, was die Synthese im Gramm-Maßstab ermöglicht. Die Verbindung wurde mit Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert. Hervorzuheben ist die hohe thermische Stabilität bis $400\text{ }^\circ\text{C}$. Aus der Hochdurchsatz-Untersuchung konnten geeignete Einkristalle der Verbindung isoliert und die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Eine kristallographische Unterscheidung von Phosphon- und Sulfonsäuregruppe kann nicht getroffen werden, da beide ein gleiches Koordinationsverhalten aufweisen. Das Gerüst ist aus eindimensionalen, kantenverknüpften BaO_8 -Polyedern aufgebaut, welche über die organischen Reste des Liganden zu einem dichtem 3D-Netzwerk verknüpft sind.



Synthesis and characterization of 2-phosphonoethanesulfonic acid and a barium-hydrogenphosphonatoethanesulfonate — $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany

Received 17 October 2007; received in revised form 7 December 2007; accepted 7 December 2007

Available online 15 December 2007

Abstract

Following the strategy of using polyfunctional phosphonic acids for the synthesis of new metal phosphonates, the organic linker molecule 2-phosphonoethanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (**1**) (H_3L), was synthesized and characterized in detail. The acid was used in a high-throughput (HT) investigation of the system $\text{BaCl}_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. The HT experiments comprising 48 individual hydrothermal reactions were performed to systematically investigate the influence of pH of the starting mixture as well as the molar ratio $\text{Ba}^{2+}:\text{H}_3\text{L}$. Only two reaction products were observed: small amounts of BaCO_3 under basic conditions and $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**2**). For compounds **1** and **2** the crystal structures were determined from single-crystal X-ray diffraction data ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$: trigonal, $P3_2$, $a = 814.58(1)$, $c = 861.20(2)$ pm, $Z = 3$, $R1 = 0.0254$, $wR2 = 0.0758$ for $I > 2\sigma(I)$; $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$: orthorhombic, $Ibam$, $a = 953.39(19)$, $b = 855.55(17)$, $c = 867.82(17)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0162$, $wR2 = 0.0417$ for $I > 2\sigma(I)$). The structure of H_3L (**1**) is stabilized exclusively by strong hydrogen bonds. Compound **2** is built up by chains of edge sharing BaO_8 polyhedra. These chains are connected to a three-dimensional network by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ linker of the ligand. Thermogravimetric investigation of compound **2**, as well as IR spectra of **1** and **2** are presented.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Metal phosphonates; 2-Phosphonoethanesulfonic acid; Inorganic–organic hybrid compounds; Crystal structure; Barium

1. Introduction

Many inorganic–organic hybrid compounds are well known. They can be classified according to interactions and arrangement of the inorganic and organic building units [1]. The classes of inorganic–organic hybrids range from amorphous nanocomposites such as self-assembled mesoporous, to crystalline hybrid materials. These compounds are mostly based on metal carboxylates, sulfonates and phosphonates and are intensively investigated due to their potential applications as sorbents, ion exchangers, catalysts, or charge-storage materials [2,3]. Porous hybrid compounds based on metal carboxylates [4–7] and phosphonates [8] have attracted widespread interest in the past few years. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups

for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds or bimetallic hybrid systems. So far our focus has been on the use of phosphonocarboxylic [8], iminobis (methylphosphonic) ($(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) [9] as well as tetraphosphonic acids (1,2,4,5 ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2$)₄ C_6H_4) [10]. Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic as well as a sulfonic acid group have only been recently investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids [11–15]. To the best of our knowledge only one investigation by our group using the flexible linker 2-phosphonethanesulfonic acid has been reported in the literature [16]. In course of our systematic investigation on the synthesis of inorganic–organic hybrid compounds based on $\text{H}_2\text{PO}_3-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L) and di- as well as trivalent metal ions nine isotopic lanthanide phosphonosulfonates $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [16] with

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

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

$Ln = La-Dy$ have been obtained. Here we report the synthesis and structural characterization of the ligand $H_2PO_3-C_2H_4-SO_3H$ and the high-throughput (HT) study of the system $BaCl_2/H_3L/NaOH/H_2O$ that led to the compound $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$. For additional information a thermogravimetric (TG)-analysis for compound **2** was carried out as well as IR spectroscopy for compounds **1** and **2**.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H$ (H_3L)

H_3L was synthesized based on the methods reported in the literature [17,18]. In the first step, diethyl-2-bromoethylphosphonate was synthesized. Therefore, 1, 2-dibromoethane (80.0 ml, 920 mmol) was added drop wise at $160^\circ C$ to triethylphosphite (26.7 ml, 153 mmol) over a period of 20 min. After the addition had been completed, the reaction mixture was heated for 3 h under reflux. Unreacted 1,2-dibromoethane was removed under reduced pressure and diethyl-2-bromoethylphosphonate was distilled off under vacuum (200 Pa) at $81-82^\circ C$. The colorless liquid (30.6 g) was identified as $Br-C_2H_4-PO_3Et_2$, IR (neat): 2981, 2930, 2908, 1478, 1443, 1393, 1368, 1288 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.22$ (t, 6H, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, $-CH_3$), 2.27 (m, 2H, $-CH_2-PO_3Et_2$), 3.42 (m, 2H, $-CH_2Br$), 4.01 (m, 4H, $-CH_2CH_3$) ppm; ^{13}C NMR: $\delta = 16.35$ (d, $^3J_{C,P} = 6$ Hz, $-CH_3$), 23.74 (s, $Br-CH_2$), 30.73 (d, $^1J_{C,P} = 134.7$ Hz, $-CH_2PO_3Et_2$), 61.95 (d, $^2J_{C,P} = 6$ Hz, $P-O-CH_2-$) ppm; ^{31}P NMR: $\delta = 26.25$ (s) ppm. For the sulfonation $Br-C_2H_4-PO_3Et_2$ was added to a boiling solution containing 20.7 g anhydrous sodium sulfite in 60 ml distilled water for 30 min. The sodium ions were exchanged in an ion exchange column with DOWEX[®] 50WX8-200 until the solution was free of Na^+ ions. The solution was concentrated by H_2O evaporation at reduced pressure to approximately 150 and 100 ml concentrated HCl were added and the solution was refluxed for 48 h. After the hydrolysis of the phosphonic acid ester the solvent was evaporated in a rotary evaporator to dryness and a white solid was obtained. The solid was dissolved in distilled water and evaporated several times until no HCl could be detected. The final product 21.3 g was identified as 2-phosphonoethanesulfonic acid, IR (neat): 3022, 2969, 2318, 1633, 1425 cm^{-1} ; 1H NMR (D_2O): $\delta = 2.00$ (m, 2H, CH_2), 2.88 (m, 2H, CH_2) ppm; ^{13}C NMR: $\delta = 22.44$ (d, $^1J_{C,P} = 136$ Hz, CH_2), 44.68 (d, $^2J_{C,P} = 3$ Hz, CH_2) ppm; ^{31}P NMR: $\delta = 27.64$ (s) ppm. The strongly hygroscopic acid was dried and stored under vacuum. For the following experiments aqueous solutions were prepared. The concentration and water content were determined by titration with NaOH ($H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H \cdot xH_2O$, $x = 1.8$). The prepared H_3L -solutions were stored at $4^\circ C$ to prevent decomposition of the sulfonic acid group. Suitable single crystals for the crystal structure determination were isolated during the evaporating procedure.

2.2. High-throughput investigation

The system $BaCl_2/H_3L/NaOH/H_2O$ was investigated using HT methods. The reactions were performed under hydrothermal conditions at $150^\circ C$ for 48 h in a custom made HT reactor system containing 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μl [19,20]. In the HT set up seven molar ratios $Ba^{2+} : H_3L$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1 and 4:1) were used and the NaOH content was increased in different steps from 0 to 10 mol equivalents based on the amount of H_3L . The results of the HT experiment, based on powder X-ray diffraction (XRD) pattern, are given in Fig. 1. Exact amounts of starting materials are given in Table S1 in the supporting information. Single crystals for XRD were isolated from the reaction vessel with the molar ratio $Ba^{2+} : H_3L : NaOH$ (1:1:3).

2.3. Synthesis scale up of $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$

Larger amounts of microcrystalline product were synthesized in an open flask at $100^\circ C$. 3.2 g $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H \cdot xH_2O$ with $x = 1.8$ were dissolved in 200 ml boiling water and $Ba(OH)_2$ was added to adjust the pH to 6. During the addition of $Ba(OH)_2$ a white precipitate was observed. The solid (3.8 g) was filtered and washed with water and ethanol (yield: 69% based on H_3L). The powder XRD pattern compares well with the one simulated from the single-crystal structure determination (Fig. S1, Supporting Information). Elemental analysis $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$, $M = 325.44$ g/mol: found: C, 7.30; H, 1.17; S, 9.99. Calc. C, 7.37; H, 1.24; S, 9.84.

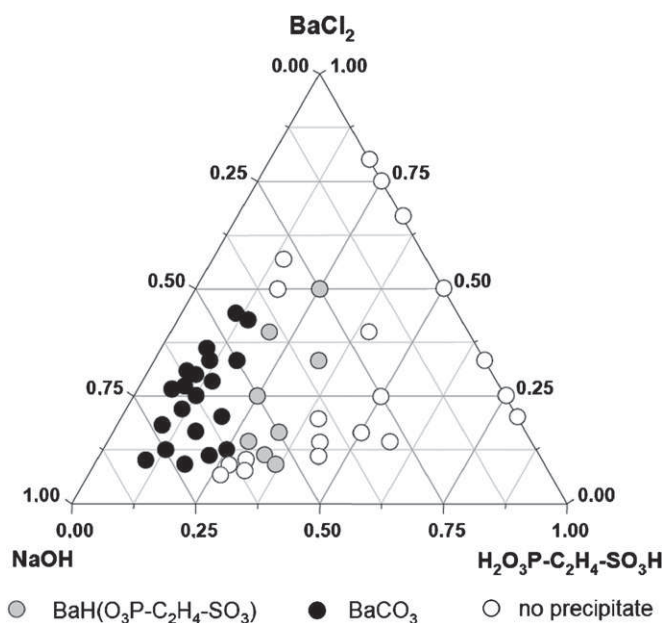


Fig. 1. Crystallization diagram of the system $BaCl_2/H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H/NaOH/H_2O$. Results are based on powder XRD measurements. Small amounts of $BaCO_3$ are due to the affinity of NaOH towards CO_2 from air during dispensing and traces of carbonate in the NaOH employed in the synthesis.

2.4. Materials and methods

The phosphonoethanesulfonic acid was synthesized as described in 2.1. All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. HT X-ray analysis was carried out in transmission geometry using a STOE HT powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system [20]. MIR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis in the spectral range 4000–400 cm⁻¹ using the KBr disk method. TG analyses were carried out in nitrogen (75 ml/min, 30–800 °C, 4 °C/min) using a NETSCH STA 409 CD analyzer. ¹H, ³¹P and ¹³C solution NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 pulse Fourier transform spectrometer at 300 MHz using CDCl₃ and D₂O as solvents. Elemental analyses were performed on an Eurovektor EuroEA elemental analyzer. The semi-quantitative elemental analyses were performed using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis.

3. Crystallography

Suitable single crystals of compounds **1** and **2** were carefully selected using a polarizing microscope. Single-crystal XRD for compound **1** was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode (Mo K α radiation, $\lambda = 71.073$ pm). The data collections for compound **2** were performed on a STOE AED II diffractometer (298 K) and for low-temperature data collection (170 K) on a STOE IPDS diffractometer. Both instruments are equipped with a fine-focus sealed tube (Mo K α radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the program XRED was used [21]. The single-crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL [22]. All hydrogen atoms of the –CH₂– groups were placed onto calculated positions. The hydrogen atoms of the protonated phosphonate- and sulfonate group in compound **1** as well as the phosphonate group in compound **2** could not be located in the difference Fourier map. Experimental data and results of **1** and **2** are given in Table 1. Selected bond lengths and bond angles of both compounds are summarized in Table 2.

4. Results and discussion

4.1. High-throughput investigation

Our HT methodology allows a fast and systematic investigation of a large part of the parameter space while employing identical reaction conditions such as time, temperature, heating rate, etc. for all 48 reaction vessels [19,20]. The evaluation of the system BaCl₂/H₃L/NaOH/H₂O is based on the powder XRD measurements and is summarized in Fig. 1. Seven different molar ratios

Table 1

Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for H₂O₃P–C₂H₄–SO₃H (H₃L) (**1**) and BaH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**2**)

Compound	1	2
Crystal system	Trigonal	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 3 ₂	<i>Ibam</i>
<i>a</i> (pm)	814.58(1)	953.39(19)
<i>b</i> (pm)	814.58(1)	855.55(17)
<i>c</i> (pm)	861.20(2)	867.82(17)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	90
γ (deg)	120	90
Volume (10 ⁶ pm ³)	494.88(1)	707.9(2)
Temperature (K)	298	298
<i>Z</i>	3	4
Formula mass (g/mol)	190.11	325.43
ρ (g/cm ³)	1.914	3.044
<i>F</i> (000)	294	604
μ (mm ⁻¹)	0.706	6.110
Absorption correction	Numerical	Numerical
<i>T</i> _{min.} / <i>T</i> _{max}	0.8282/0.9283	0.3846/0.4806
θ range (deg)	3.73–27.46	3.20–30.02
Range in <i>hkl</i>	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 10	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 3
Total data collect.	8926	2747
Unique/obs. data (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	1508/1467	550/481
Extinction coeff.	0.187(10)	None
<i>R</i> (int)	0.0437	0.0322
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0254, 0.0758	0.0162, 0.0417
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0262, 0.0765	0.0216, 0.0429
Goodness of fit	1.067	1.065
No. of variables	104	35
Δe Min/max (e Å ⁻³)	–0.374/0.329	–0.741/0.577

Table 2

Selected bond lengths (pm) and angles (deg) for H₂PO₃–C₂H₄–SO₃H (**1**) and BaH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**2**)

Bond distances (1)		Bond angles (1)	
P1–O1	152.7(2)	O–P–C	104.5(3)–110.1(3)
P1–O2	152.3(2)	O–P–O	109.0(3)–114.2(3)
P1–O3	151.7(4)	O–S–C	106.4(2)–108.6(3)
S1–O4	146.9(2)	O–S–O	111.6(1)–111.6(1)
S1–O5	146.5(2)	P1–C1–C2	112.4(1)
S1–O6	148.5(4)	S1–C2–C1	111.7(1)
Bond distances (2)		Bond angles (2)	
Ba1–O1	277.0(2)	O2–P1/S1–O1	112.0(1)
Ba1–O2	281.7(2)	O2–P1/S1–C1	107.4(1)
P1/S1–O1	150.8(2)	O1–P1/S1–C1	107.2(1)
P1/S1–O2	149.8(2)		

M:H₃L = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1 and 4:1 were investigated in one experiment in parallel and the amount of NaOH was increased in different steps from 0 to 10 mol equivalents. Under acidic conditions (pH < 4) no precipitate is obtained. BaH(O₃P–C₂H₄–SO₃) is formed at molar ratios of H₃L: NaOH = 0.5–1 and low molar ratios Ba²⁺: H₃L = 1 or 2. Highly alkaline conditions led to small amounts of BaCO₃ due to the affinity of NaOH toward

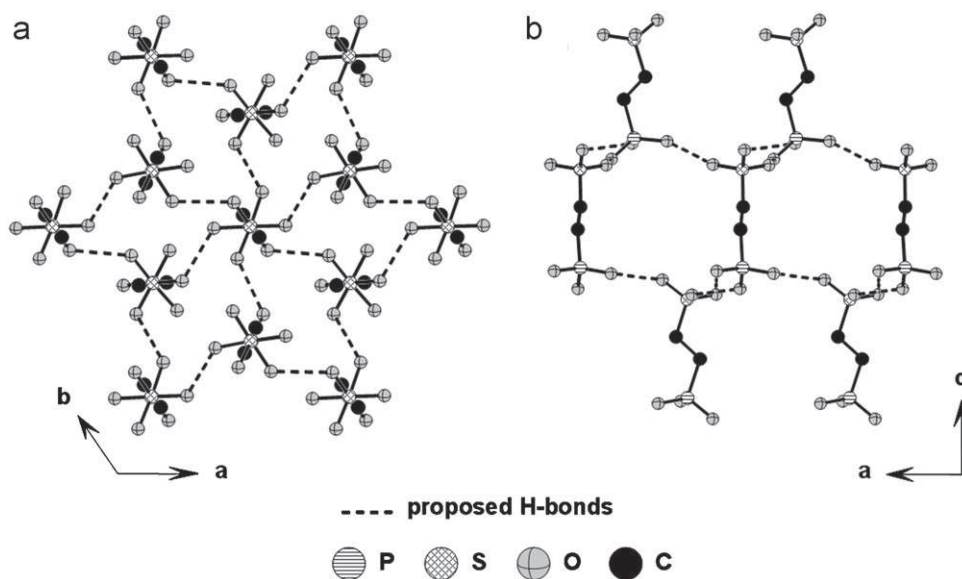


Fig. 2. Three-dimensional H-bonding network of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ molecules: (a) along the c -axis and (b) along the b -axis. Hydrogen bonds are presented by dashed lines. H-atoms connected to C-atoms have been omitted for sake of clarity.

CO_2 from air during dispensing and traces of carbonate in the NaOH employed in the synthesis ($K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$ at 20°C [23]).

4.2. Crystal structures

4.2.1. Crystal structure of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L)

The asymmetric unit of H_3L is shown in Fig. S2. Due to the similar scattering factor of phosphorus and sulfur a differentiation based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data given in the literature. While in the barium phosphonates $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ [24] and $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8] P–O bond lengths in the range of 149.8(4)–158(4) pm are observed, the corresponding S–O bond lengths in the barium sulfonates $[\text{Ba}((\text{O}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [25] and $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ [26] are significantly shorter 143.7(2)–147.2(3) pm. These values compare well with the bond lengths observed in our study, where P–O and S–O distances of 151.7(4)–152.7(2) and 146.5(2)–148.5(4) pm, respectively, are observed. For charge neutrality the acid molecules have to be fully protonated. The hydrogen atoms could not be located in the difference Fourier map. However, the observed interatomic distances O2–O4 (250.9(4) pm), O3–O5 (256.6(2) pm) and O1–O6 (255.4(2) pm) indicate strong hydrogen bonds. The proposed H-bonding scheme is given in Fig. S3 and shows that all oxygen atoms of the sulfonate — and the phosphonate group are involved in hydrogen bonding. Thus, a three-dimensional network is formed as shown in Fig. 2.

4.2.2. Crystal structure of $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$

The asymmetric unit of $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ is shown in Fig. 3. The crystal structure was solved and refined in the

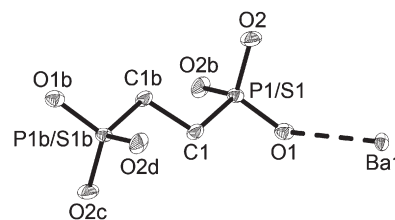


Fig. 3. Asymmetric unit of $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. For clarity, symmetry equivalent atoms are shown. Phosphorus and sulfur could not be distinguished. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability.

space group $Ibam$ (No. 72). In this space group, the anion $\text{H}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)^{2-}$ lays on a center of inversion and therefore P and S occupy the same crystallographic position. Thus, an averaged structure of the anion can be expected. The P and S atoms were refined at identical sites with an occupation factor of 0.5 each. Therefore, the commands EXYZ and EADP in SHELXL-97 were used [22]. To verify the disorder of the $\text{H}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)^{2-}$ anion, several structure refinements in space groups with lower symmetry were performed in which the anion is located in a general position. The results show no significant differences in P–O and S–O bond lengths which excludes an ordered arrangement of the anion as observed in $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (1) and $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [16]. Furthermore, a single-crystal XRD experiment at 170 K was performed. The data show no additional reflections due to the presence of a superlattice or the change of space group symmetry. For charge neutrality the anion has to be singly protonated. This is supported by the interatomic distances O2–O2 (270.1(2) pm) that indicate the presence of a hydrogen bond (Fig. 4). The Ba^{2+} ions are surrounded by eight oxygen atoms ($4 \times \text{O1}$ and $4 \times \text{O2}$). Each Ba^{2+} ion is connected to eight

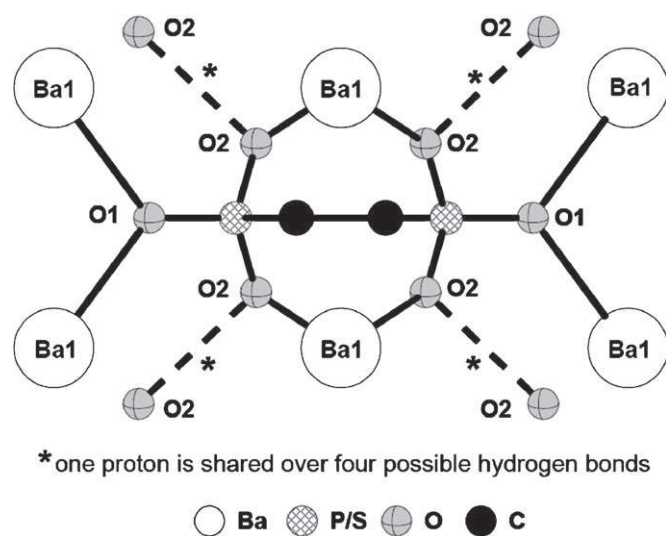


Fig. 4. Coordination sphere of the anion $[H(O_3P-C_2H_4-SO_3)]^{2-}$ in compound **2**. H-atoms connected to C-atoms have been omitted for sake of clarity.

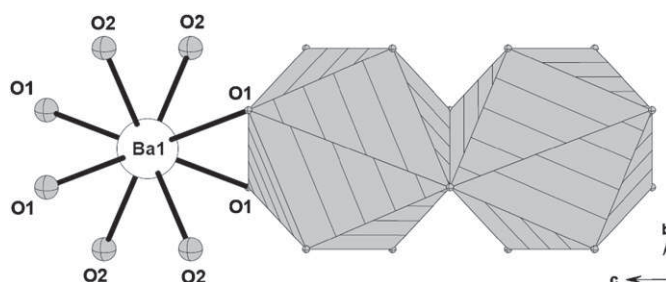


Fig. 5. Edge sharing BaO_8 polyhedra form chains along the c -axis in $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (**2**). The BaO_8 polyhedra are shaded in grey.

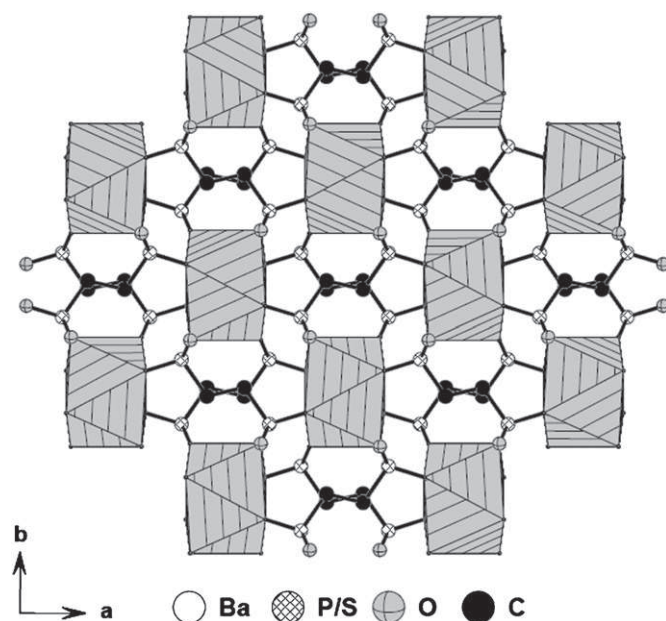


Fig. 6. The chains of edge sharing BaO_8 polyhedra (shaded in grey) along the c -axis in $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (**2**) are connected to a three-dimensional framework by the $-CH_2CH_2-$ linker of the ligand.

$H(O_3P-C_2H_4-SO_3)^{2-}$ ions through eight P/S–O–Ba bonds. The oxygen atoms act as bridging (O1) as well as end on monodentate (O2) ligands. Thus, edge sharing BaO_8 polyhedra are observed, that form chains along the c -axis (Fig. 5). These chains are connected to a three-dimensional framework by the $-CH_2-CH_2-$ linker of the ligand (Fig. 6).

The structural chemistry of metal phosphonosulfonates is strongly determined by the flexibility of the ligand and the presence of additional co-ligands during the synthesis. While the use of phosphonosulfonic acids with rigid organic linker molecules, i.e. phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy ligand lead to tetra- or hexanuclear metal-phosphonoarylsulfonate clusters ($M = Zn^{2+}$ [13], Ln^{3+} [12]) the flexible phosphonoethanesulfonic acid has exclusively yielded compounds with extended M–O–M structures up to now. The formation of such extended M–O–M structures was also observed with flexible as well as rigid phosphonic acids in barium phosphonates. Thus, the barium hydrogenphosphonates, $Ba(HO_3PC_6H_5)_2$ [24], $Ba(HO_3PC_6H_4PO_3H)$ [27] and $Ba(HO_3PC_6H_4C_6H_4PO_3H)$ [27], contain layers of eight-coordinate Ba^{2+} ions and phosphonate groups. These compounds are structurally related and exhibit the same Ba–O–P topology. Whereas, in the monophosphonate a layered structure is formed, the two bisphosphonates crystallize in a pillared structure. The barium phosphonates containing flexible linker molecules, $[Ba_3(O_3PCH_2NH_2CH_2PO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ [8], $Ba[HN(CH_2PO_3H)_3] \cdot H_2O$ [28] and $[(H_2O)_2Ba\{Cl_2C(PO_3Et)_2\}_2Ba(H_2O)_2]_n$ [29] show a larger structural variability. For example, in $[Ba_3(O_3PCH_2NH_2CH_2PO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ [8] a porous three-dimensional M–O–M framework is observed with the phosphonic acid molecules lining the inner wall of the pores. This M–O–M dimensionality is reduced in the other two structures by using the amino-tris(methylenephosphonic) acid $N(CH_2PO_3H)_3$ [28] or blocking one of the phosphonate oxygen atoms through the use of a phosphonic acid ester [29].

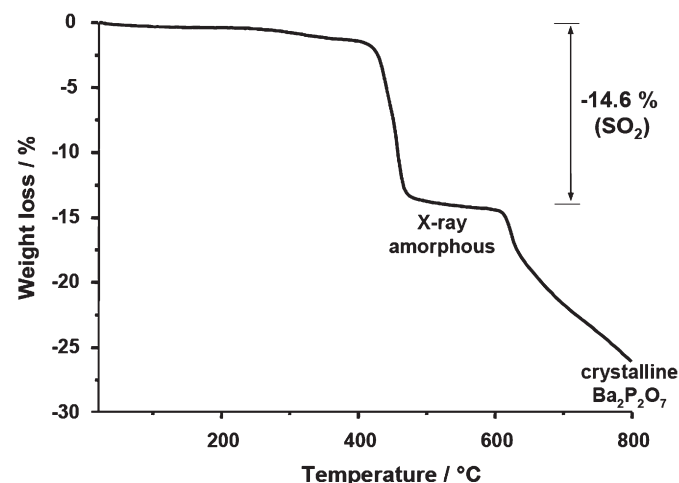


Fig. 7. Thermogravimetric investigation of $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (**2**).

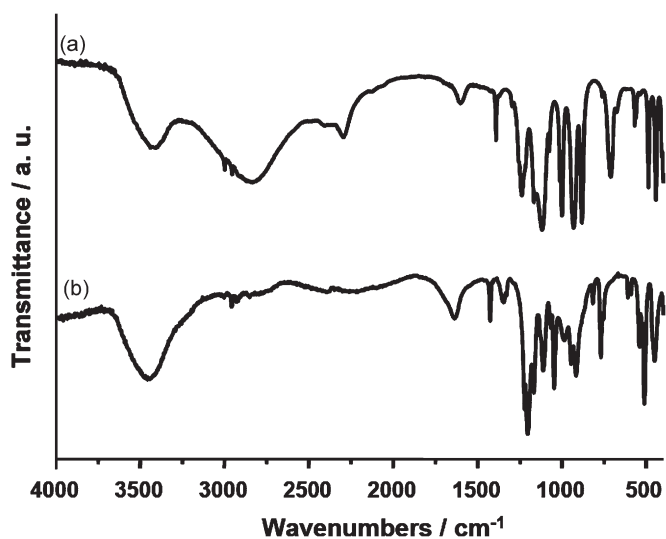


Fig. 8. IR spectra: (a) $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $x = 1.8$ (1) and (b) $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ (2).

4.3. Thermal study

In order to learn more about the thermal stability of compound **2** a TG investigation (Fig. 7) was performed. Up to 400 °C no significant weight loss is observed. From 400 to 520 °C a weight loss of 14.6% is observed, which cannot be easily explained. Therefore, in a second TG experiment the measurement was stopped at 520 °C and a XRD amorphous powder was obtained. The EDX elemental analysis shows the absence of sulfur. Thus, we assume that the decomposition of the sulfonate — group takes place and SO_2 (calcd. 14.8%) is released. Upon further heating a continuous weight loss due to decomposition of the organic part is observed. At the final temperature of 800 °C the powder XRD pattern shows formation of crystalline $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4.4. IR spectroscopy study

The hygroscopic powder of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ (1) could only be investigated in a hydrated form $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $x = 1.8$ (calculated by titration with NaOH). The IR spectra of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.8$) (1) and $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ (2) are shown in Fig. 8. They exhibit typical bands in the region between 1300 and 950 cm^{-1} that are due to the stretching vibrations of the CPO_3^- and the CSO_3^- -group; however, the individual bands cannot be assigned unambiguously. Bands in the region from 2960 to 2919 cm^{-1} are due to C–H stretching vibrations. The corresponding CH_2 deformation vibration appears at 1422 cm^{-1} . Furthermore, the spectrum of H_3L (1) shows several broad bands in the range from 3200 to 2100 cm^{-1} that are typical for the presence of $\text{P-O-H}\cdots\text{O}$ and $\text{S-O-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds [30].

5. Conclusion

The flexible bi-functional 2-phosphonoethanesulfonic acid is a versatile ligand for the synthesis of crystalline inorganic–organic hybrid compounds. The synthesized compounds $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ and $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La-Dy}$ [16] are both built up from M–O–M chains of MO_8 polyhedra of different connectivity. While in $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ disorder of the anion is observed ($\text{S/P-O} = 149.8(2)\text{--}150.8(2)\text{ pm}$) in the series $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La-Dy}$ the $-\text{CSO}_3$ and $-\text{CPO}_3$ groups can be clearly distinguished ($\text{S-O} = 145.5(4)\text{--}147.2(4)\text{ pm}$; $\text{P-O} = 149.1(4)\text{--}154.0(4)\text{ pm}$). We are currently investigating the use of other metal ions that may lead to compounds with interesting optical and magnetic properties [31]. Thus, based on additional HT-experiments crystalline rare earth (series Ho–Lu, Y) and transition metal phosphonatoethanesulfonates were investigated and characterized. These compounds exhibit isolated M–O polyhedra, M–O–M cluster as well as M–O–M chains and layers. These results will be reported soon.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Peter Mayer and Priv.-Doz. Dr. Christian Näther for the acquisition of the single-crystal data of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ (1) and $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ (2), respectively. This work is supported by the DFG-Project STO 643/2-2.

Appendix A. Supporting Information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2007.12.003.

Detailed reaction parameters of the HT investigation. This material is available free of charge via the Internet at <http://www.pubs.acs.org>. CCDC 664308 and 664309 for **1** and **2**, respectively, contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via the Internet at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax, +44 1223 336033; e-mail, deposit@ccdc.cam.ac.uk).

References

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3559.
- [2] A. Clearfield, Metal Phosphonate Chemistry in Progress in Inorganic Chemistry, vol. 47, Wiley, New York, 1998, p.371.
- [3] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 3268.
- [4] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Nature 402 (1999) 276.
- [5] M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 8227.
- [6] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, Solid State Sci. 8 (2006) 363.

- [7] C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1451.
- [8] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9464.
- [9] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 145.
- [10] N. Stock, N. Guillou, J. Senker, G. Férey, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 575.
- [11] A.F. Benedetto, P.J. Squattrito, F. Adani, E. Montoneri, *Inorg. Chim. Acta* 260 (1997) 207.
- [12] Z.Y. Du, H.B. Xu, J.G. Mao, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9780.
- [13] Z.Y. Du, H.B. Xu, J.G. Mao, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6424.
- [14] F. Adani, M. Casciola, D.J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 961.
- [15] G.B. Deacon, R. Harika, P.C. Junk, B.W. Skelton, A.H. White, *New J. Chem.* 31 (2007) 634.
- [16] A. Sonnauer, C. Näther, H.A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9968.
- [17] A.H. Ford-Moore, J. Howarth Williams, *J. Chem. Soc.* (1947) 1465.
- [18] E. Montoneri, G. Ricca, *Phosphor, Sulfur Silicon* 55 (1991) 111.
- [19] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1207.
- [20] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* 116 (2004) 767; N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 749.
- [21] XRED version 119, X-Shape Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 1999.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- [23] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- [24] D.M. Poojary, B. Zhang, A. Cabeza, M.A.G. Aranda, S. Bruque, A. Clearfield, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 639.
- [25] A.P. Côté, G.K.H. Shimizu, *Chem. Commun.* (2001) 251.
- [26] J. Cai, C. Chen, C. Liao, X. Feng, X. Chen, *Acta Crystallogr. B* 57 (2001) 520.
- [27] D.M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *Anal. Quim. Int. Ed.* 94 (1998) 401.
- [28] K.D. Dermandis, S.D. Katarachia, R.G. Raptis, H. Zhao, P. Baran, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 836.
- [29] M. Kontturi, E. Vuokila-Laine, S. Peräniemi, T.T. Pakkanen, J.J. Vepsäläinen, M. Ahlgren, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 1969.
- [30] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, vol. 3, Wiley, New York, 2001, p. 220.
- [31] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Science* 318 (2007) 58.

4.2.5 High-Throughput Investigation and Characterization of Strontium-Phosphonatoethanesulfonates

Der Artikel wurde in „Solid State Sciences“ im Jahr 2008 zur Publikation angenommen und beschreibt die Hochdurchsatzuntersuchung und Charakterisierung von Strontium-Phosphonatosulfonaten. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 5.

Das System $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H/SrCl}_2\text{/NaOH/H}_2\text{O}$ wurde systematisch mit Hochdurchsatz-Methoden untersucht. Zwei neue Verbindungen $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ und $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ wurden im Rahmen dieser Arbeit erhalten. Anhand der Ergebnisse der Hochdurchsatzuntersuchung konnte ein ternäres Kristallisationsdiagramm erstellt werden, das die Phasenstabilitätsbereiche beschreibt. Die Auswertung ergab außerdem, dass immer Spuren von SrSO_4 in den Proben enthalten waren. Diese Verunreinigung lässt sich auf die Zersetzung eines geringen Teiles des Liganden zurückführen, welche zur Bildung von SO_4^{2-} führt. Aufgrund des niedrigen Löslichkeitsproduktes von SrSO_4 fällt dieses als Feststoff während der Reaktion an und lässt sich nicht separieren. Da zur vollständigen Charakterisierung deutlich größere Substanzmengen erforderlich waren, wurden Upscale-Versuche durchgeführt. Hydrothermale Bedingungen führten dabei immer zur Bildung kleiner Mengen von SrSO_4 . Aus diesem Grund wurde erfolgreich ein pH-abhängiges Präzipitationsverfahren bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ angewandt, was allerdings auf die Synthese von $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ beschränkt ist. Die so hergestellte phasenreine Verbindung $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ wurde mittels Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie weiter untersucht; hervorzuheben ist hierbei die hohe thermische Stabilität bis zu $430\text{ }^\circ\text{C}$. Aus der Hochdurchsatzuntersuchung konnten geeignete Einkristalle der Verbindungen $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ und $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ isoliert und die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. In $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ kann eine kristallographische Unterscheidung von Phosphon- und Sulfonsäuregruppe nicht getroffen werden, da beide ein gleiches Koordinationsverhalten aufweisen und das Molekül auf einem Inversionszentrum positioniert ist. Das Gerüst ist aus eindimensionalen, kantenverknüpften SrO_8 -Polyedern aufgebaut, welche über die organischen Rest zu einem dichtem 3D-Netzwerk verknüpft sind. Die Struktur von $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ besteht aus hoch kondensierten SrO_8 -Polyedern die ecken- kanten- und flächenverknüpft sind, was zur Ausbildung einer Sr-O-Sr Schicht führt. Weiter befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Ligandmoleküle $(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{3-}$ in der Struktur. Das erste ist direkt in der Schicht lokalisiert, hingegen verbindet das zweite Molekül die Schichten untereinander, so dass ein dreidimensionales Gerüst gebildet wird.



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssscie

High-throughput investigation and characterization of strontium-phosphonatoethanesulfonates

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2008

Accepted 1 September 2008

Available online xxx

Keywords:

Metal phosphonates

2-Phosphonoethanesulfonic acid

Inorganic–organic hybrid compounds

Crystal structure

Strontium

ABSTRACT

Using the polyfunctional ligand 2-phosphonethanesulfonic acid (H_3L) a high-throughput (HT) study was started for the systematic investigation of the system $SrCl_2/H_3L/NaOH/H_2O$. The HT experiment comprising 48 individual reactions were performed to systematically investigate the influence of pH of the starting mixture as well as the molar ratio $Sr^{2+}:H_3L$. Two new compounds $SrH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ (**1**) and $Sr_3(O_3P-C_2H_4-SO_3)_2(H_2O)_2$ (**2**) were obtained and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The reaction products synthesized under hydrothermal conditions always contain traces of $SrSO_4$, which are due to the decomposition of small amounts of the ligand. While compound **2** could only be obtained under hydrothermal conditions, the synthesis of **1** could be accomplished under milder reaction conditions and a reaction scale-up could be performed. Compound **1** crystallizes in a monoclinic system with space group $C2/c$ (no. 15), $a = 534.73(11)$ pm, $b = 1648.7(3)$ pm, $c = 825.43(17)$ pm, $\beta = 105.34(3)^\circ$, $V = 701.8(2) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $R1 = 0.0268$, and $wR_2 = 0.0642$ for $I > 2\sigma(I)$. Compound **2** crystallizes in a triclinic system with space group $P-1$ (no. 2), $a = 700.97(14)$ pm, $b = 1008.5(2)$ pm, $c = 1274.8(3)$ pm, $\alpha = 97.63(3)^\circ$, $\beta = 92.03(3)^\circ$, $\gamma = 92.03(3)^\circ$, $V = 843.7(3) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $R1 = 0.0360$, and $wR_2 = 0.0896$ for $I > 2\sigma(I)$. In the structure of compound **1** the phosphorous and sulfur atoms cannot be distinguished due to identical crystallographic positions. Thus, an averaged structure was obtained which is built up by edge-sharing SrO_8 polyhedra that form infinite M–O–M chains. Compound **2** contains corner-, edge-, and face-sharing SrO_8 polyhedra which form inorganic M–O–M layers. These M–O–M chains (**1**) and layers (**2**) are connected to a three-dimensional network by the $-CH_2CH_2-$ group of the ligand, respectively. Additional characterization by thermogravimetric analysis and IR-spectroscopy for compound **1** is also presented.

© 2008 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

The number of inorganic–organic hybrid compounds is rapidly increasing. Referring to the arrangement of the inorganic and organic moieties these hybrid compounds can be classified from amorphous nanocomposites to crystalline hybrid materials [1]. Crystalline hybrid materials are mostly based on metal carboxylates, sulfonates and phosphonates. They are intensively investigated due to their potential applications i.e. in the fields of gas separation, storage, as well as catalysis [2–5]. Especially porous hybrid compounds based on metal carboxylates [6–8] and phosphonates [9–12], have attracted widespread interest in the past few years. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds or bimetallic hybrid systems. So far our focus has been on the use of phosphonocarboxylic [9,13,14], imino-bis(methylphosphonic) ($(H_2O_3P-CH_2)_2N-CH_2C_6H_4-COOH$) [15] as

well as tetraphosphonic acids ($1,2,4,5-(H_2O_3PCH_2)_4C_6H_4$) [16,17]. Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic as well as a sulfonic acid group have only recently been investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids [18–23]. The use of flexible phosphono-alkyl-sulfonic acids for the synthesis of metal phosphonosulfonates was only recently reported by our group [24–28]. Here we present the systematic high-throughput study of the system $SrCl_2/H_3L/NaOH/H_2O$ that led to the two new compounds $SrH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ and $Sr_3(O_3P-C_2H_4-SO_3)_2(H_2O)_2$. The scale-up reaction by precipitation at 100 °C for **1** was successfully performed.

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

The ligand 2-phosphonoethanesulfonic acid (H_3L) was synthesized as previously reported starting from 1,2-dibromoethane [25].

* Corresponding author. Tel.: +49 431 880 1675; fax: +49 431 880 1775.

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

All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. High-throughput X-ray analysis was carried out in transmission geometry using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system [29]. MIR 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 in nitrogen (75 ml/min, 30–900 °C, 4 °C/min) using a NETSCH STA 409 CD Analyzer. CHNS analyses were performed on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The semi quantitative elemental analyses were performed using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis.

2.2. High-throughput investigation

Applying our high-throughput methodology the system $\text{SrCl}_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ was investigated under hydrothermal conditions at 150 °C. The reactions were performed with a time ramp profile of 10 h (heating up to 150 °C)/48 h (hold temperature)/10 h (cooling to room temperature) in a custom made high-throughput reactor system containing 48 PTFE inserts with a maximum volume of 300 μl each [29,30]. Seven molar ratios $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L}$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1 and 4:1) were investigated and the NaOH content was increased in different steps from 0 to 10 mol equivalents based on the amount of H_3L . Exact amounts of starting materials are given in Table S1 in Supplementary information. The reaction products were characterized by powder X-ray diffraction. The crystallization diagram of the system $\text{SrCl}_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ is given in Fig. 1. Suitable single-crystals for X-ray diffraction of compounds **1** and **2** were obtained from the reactions with the molar ratio $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L}:\text{NaOH} = 1:2:1$ and $1:2:3$, respectively. The hydrothermal treatment always led to small amounts of SrSO_4 in the reaction products. For the characterization of the compounds larger amounts of pure phase reaction products were needed. Therefore, an alternative synthesis pathway was investigated to scale-up the synthesis of both compounds.

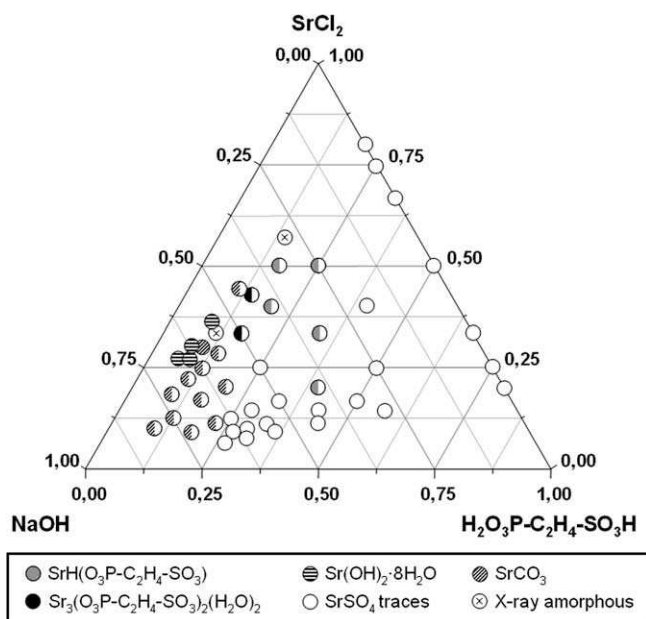


Fig. 1. Crystallization diagram of system $\text{SrCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Results are based on powder X-ray diffraction measurements. All reaction products are contaminated by traces of SrSO_4 . Pure phase product of **1** was only obtained under milder reaction conditions. Compound **2** was only obtained in phase mixtures.

Table 1

Summary of crystal data, intensity measurement, and structure refinement parameters for $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**1**) and $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**)

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{SrC}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{PS}$	$\text{Sr}_3\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$\text{C}2/c$	$P-1$
a (pm)	534.73(11)	700.97(14)
b (pm)	1648.7(3)	1008.5(2)
c (pm)	825.43(17)	1274.8(3)
α (deg)	90	108.59(3)
β (deg)	105.34(3)	97.63(3)
γ (deg)	90	92.03(3)
Volume (10^6 pm^3)	701.8(2)	843.7(3)
Temperature (K)	293(2)	293(2)
Z	4	2
Formula mass (g/mol)	275.71	673.07
ρ (g/cm^3)	2.610	2.641
$F(000)$	536	644
μ (mm^{-1})	8.187	9.954
Absorption correction	Numerical	Numerical
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.1630/0.6849	0.1511/0.2927
θ Range (deg)	2.47–30.06	2.94–28.06
Range in hkl	$-2 \leq h \leq 7$ $-22 \leq k \leq 22$ $-11 \leq l \leq 11$	$-9 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
Total data collect.	2987	10,252
Unique/obs. data ($I > 2\sigma(I)$)	1033/963	4050/3440
Extinction coeff.	None	0.0198
R (int)	0.0365	0.0483
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0268/0.0642	0.0360/0.0896
$R1, wR2$ (all data)	0.0303/0.0654	0.0448/0.0939
Goodness of fit	1.185	0.996
No. of variables	51	243
Δe min/max ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	-0.712/0.520	-1.823/0.926

2.3. Synthesis scale-up of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$

Larger amounts of microcrystalline product of compound **1** were synthesized in an open flask at 100 °C. Therefore, 2.0 g (9.0 mmol) $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 120 ml boiling water and 4.8 g (18 mmol) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ were added. During the addition of $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a white precipitate was observed. The solid (1.6 g) was filtered and washed with water and ethanol (yield: 64%

Table 2

Selected bond lengths (pm) and angles (deg) for $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**1**)

Bond distances (1)			
Sr1–O1 (2 \times)	266.8(2)	P1/S1–O1	149.0(2)
Sr1–O1 ^a (2 \times)	255.3(2)	P1/S1–O2	153.6(2)
Sr1–O2 (2 \times)	273.3(2)	P1/S1–O3	147.6(2)
Sr1–O3 (2 \times)	253.7(2)	P1/S1–C1	178.7(2)
Bond angles (1)			
O–P1/S1–C	106.2(1)–110.1(1)	O–P1/S1–O	106.2(1)–115.4(1)
Bond distances (2)			
Sr1–O (8 \times)	249.2(4)–272.0(3)	P2–C3	182.0(4)
Sr2–O (8 \times)	243.5(3)–278.6(4)	S1–O4	146.5(3)
Sr3–O (8 \times)	246.5(3)–283.5(3)	S1–O5	145.3(3)
P1–O1	151.7(3)	S1–O6	145.8(3)
P1–O2	154.7(3)	S1–C2	177.9(5)
P1–O3	152.7(3)	S2–O10	149.1(3)
P1–C1	181.3(4)	S2–O11	145.2(3)
P2–O7	152.1(3)	S2–O12	145.4(4)
P2–O8	154.2(3)	S2–C4	178.1(5)
P2–O9	152.2(3)		
Bond angles (2)			
O–P1–O	108.8(2)–114.3(2)	O–S1–O	111.1(2)–112.8(2)
O–P2–O	108.2(2)–114.9(2)	O–S2–O	109.0(2)–114.5(2)
O–P1–C	105.8(2)–110.9(2)	O–S1–C	105.9(2)–108.4(2)
O–P2–C	107.2(2)–109.9(2)	O–S2–C	106.1(2)–108.9(2)

^a $-x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$.

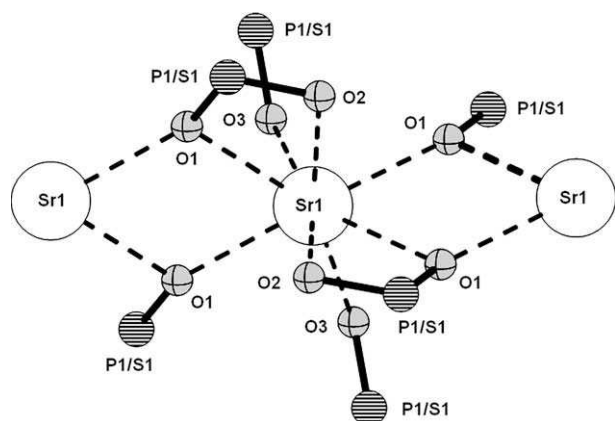


Fig. 2. Coordination modes of $\text{H}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)^{2-}$ anion in compound **1**.

based on H_3L). The powder X-ray diffraction pattern compares well with the one simulated from the single-crystal structure determination (Fig. S1 in Supplementary information). Elemental analysis $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$, $M = 275.72$ g/mol: Found: C 8.67, H 1.77, S 11.69 (Calcd. C 8.71, H 1.83, S 11.63).

3. Crystallography

Suitable single-crystals of compounds **1** and **2** were carefully selected using a polarizing microscope. Single-crystal X-ray diffraction for compound **1** was performed on a STOE AED II diffractometer (298 K) and for compound **2** on a STOE IPDS diffractometer (298 K). Both instruments are equipped with a fine-focus sealed tube (Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the programs XRED and X-SHAPE were used [31]. The single-crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL [32]. All hydrogen atoms of the $-\text{CH}_2-$ groups were placed onto calculated positions. The hydrogen atom of the protonated phosphonate or sulfonate groups in compound **1** could not be located in the difference Fourier map. For compound **2** all hydrogen atoms of the water molecules were located from the difference Fourier map and refined isotropically. Experimental data and results of the structure refinement of **1** and **2** are given in Table 1. Selected bond lengths and bond angles of both compounds are summarized in Table 2. Hydrogen bond distances and angles are given in Table S2.

4. Results

4.1. High-throughput investigation

Our high-throughput methodology allows a fast and systematic investigation of a large part of the parameter space while employing identical reaction conditions such as time, temperature, heating rate, etc. for all 48 reaction vessels [29,30]. In this work, the methodology was used to establish the fields of formation of new compounds in the system $\text{SrCl}_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. To investigate compositional parameters seven different molar ratios $M:\text{H}_3\text{L} = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1$ and $4:1$ were set-up in one experiment in parallel and the amount of NaOH was increased in different steps from 0–10 mol equivalents based on H_3L . The starting and ending pH of the individual reaction solutions were identical within the error margins. The evaluation of the system is shown in a ternary diagram in Fig. 1. Two new strontium phosphonosulfonates were obtained $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**1**) and $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**). The formation of compound **1** was observed at molar ratios $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L}:\text{NaOH} = 1:1:1, 1:2:2, 2:1:1-2$ and $3:1:2$ which correlates with pH values from acidic to neutral conditions (pH = 2–7). Compound **2** was formed only at two molar ratios $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L}:\text{NaOH} = 2:1:3$ and $3:1:3$ at basic conditions (pH = 11–12). Compositions with high mol equivalents NaOH and low molar ratios $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L} = 1-2:1-2$ show the formation of small amounts of SrCO_3 . This is due to the affinity of NaOH toward CO_2 from air during dispensing and traces of carbonate in the NaOH employed in the synthesis ($K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3) = 5.29 \times 10^{-10}$ at 20°C [33]). Highly alkaline conditions with high molar ratios $\text{Sr}^{2+}:\text{H}_3\text{L} = 3:1$ and $4:1$ led to the formation of $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Obviously a small part of the ligand H_3L decomposes during the hydrothermal treatment and SO_4^{2-} is formed. Thus, small traces of SrSO_4 ($K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 5.40 \cdot 10^{-7}$ at 25°C [33]) contaminate all reaction products. To get pure phase products of **1** and **2** several hydrothermal experiments using lower temperatures down to 110°C were performed. Only **1** was observed, which was always contaminated by small amounts of SrSO_4 .

4.2. Synthesis scale-up of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$

For pure phase products an alternative synthesis pathway was tested using an open flask system with a boiling H_3L solution to which $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was added. The pure phase and scale-up synthesis of compound **1** was successfully accomplished starting

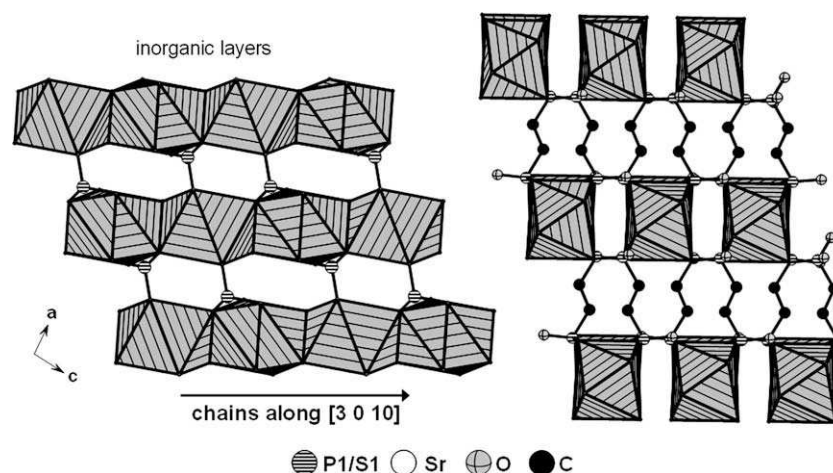


Fig. 3. M–O–M chains in $[3\ 0\ 10]$ direction are connected by O–P/S–O bonds to inorganic layers in the ac -plane (left). These layers are connected into a three-dimensional structure by the $-\text{CH}_2-$ groups of the ligand (right). SrO_8 polyhedra are shaded in grey.

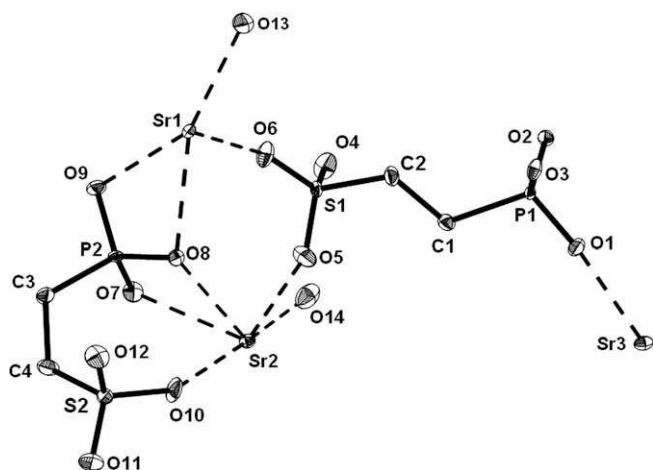


Fig. 4. The asymmetric unit of $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**) shows three independent Sr^{2+} (Sr1, Sr2, Sr3) and two $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3^{3-}$ ions (L_1 : O1–O6, L_2 : O7–O12). O13 and O14 represent coordinated water molecules. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability. H-atoms are omitted for the sake of clarity.

from the molar ratio: $\text{H}_3\text{L}:\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 1:2$ (end pH ~ 6). We were not able to scale-up the synthesis of the title compound **2** by this method. Therefore a detailed characterization of **1** could only be performed.

4.3. Crystal structures

4.3.1. Crystal structure of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**1**)

The asymmetric unit of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ is shown in Fig. S2. The crystal structure could be only solved in the non-centrosymmetric space group *Cc* (no. 9). After the isotropic refinement of the atomic positions the structure was transformed with PLATON [34] into space group *C2/c* (no. 15) and finally refined. In this space group the anion $[\text{H}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3)]^{2-}$ lies on a center of inversion and therefore P and S occupy the same crystallographic position. Thus, an averaged structure of the anion can be expected. The P and S atoms were refined at identical sites with an occupation factor of 0.5 each. Therefore, the commands EXYZ and EADP in SHELXL-97 were used [32]. For charge neutrality the anion has to be singly protonated, however the proton could not be located in the difference Fourier map. The protonation of the O-atom O2 is supported by the short interatomic distance O2–O2 (264.4(4) pm) that indicates the presence of a hydrogen bond (Fig. S3). A similar disorder and protonation of the anion $[\text{H}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3)]^{2-}$ was observed in $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ [25].

The compound contains one crystallographically independent Sr^{2+} ion, which is surrounded by eight oxygen atoms ($4 \times \text{O}1$,

$2 \times \text{O}2$ and $2 \times \text{O}3$). Each Sr^{2+} ion is connected to six $[\text{H}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)]^{2-}$ ions. The anion acts as monodentate ($2 \times \text{P/S}-\text{O}3$) as well as bidentate ($2 \times \text{P/S}-\text{O}1$ and $\text{P/S}-\text{O}2$) ligand, whereas the O1 atoms act simultaneously as bridging atoms between the Sr^{2+} ions (Fig. 2). Thus, edge-sharing SrO_8 polyhedra are observed, that form chains along the $[3\ 0\ 10]$ direction. These M–O–M chains are interconnected by the phosphonate/sulfonate group, respectively, and form inorganic Sr–O–P layers which are further interconnected by the alkyl chains to a three-dimensional framework (Fig. 3).

4.3.2. Crystal structure of $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**)

The asymmetric unit of **2** is shown in Fig. 4. Due to the similar scattering factor of phosphorus and sulfur a differentiation based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data given in the literature. While in the strontium phosphonates $\text{Sr}(\text{HO}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [35] and $\text{Sr}[\{(\text{HO}_3\text{P})(\text{CH}_2)_3-\text{NH}\}]$ [36] P–O bond lengths in the range of 148.8(2)–157.3(2) pm are observed, the corresponding S–O bond lengths in the strontium sulfonates $\text{Sr}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ [37] and $\{[\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [38] are significantly shorter 144.1(2)–146.8(2) pm. These values compare well with the bond lengths observed in our study, where P–O and S–O distances of 151.7(3)–154.7(3) pm, and 144.2(3)–149.1(3) pm, respectively, are observed.

The framework includes three crystallographically independent Sr^{2+} ions (Sr1, Sr2, Sr3), and two 2-phosphonatoethanesulfonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$) $^{3-}$ ions (denoted L_1 and L_2 , respectively) as well as two coordinating water molecules (O13, O14). The coordination modes of the anions L_1 and L_2 are given in Fig. 5. The eight fold coordinated strontium ions are connected to five ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$) $^{3-}$ anions. The oxygen atoms of the phosphonate and sulfonate groups as well as the water molecules act as end on (O5, O6, O11, O12) as well as bridging ligand atoms (μ -O1, μ -O2, μ -O3, μ -O7, μ -O8, μ -O9, μ -O10, μ -O13, μ -O14). Thus, corner-, edge- and face-sharing SrO_8 polyhedra are observed which form an extended M–O–M layer. One of the two anions ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$) $^{3-}$ (L_2) is located within the M–O–M layer (Fig. 6). These layers are further connected through the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups of the other anion L_1 into a three-dimensional pillared framework (Fig. 7). All hydrogen atoms of the water molecules O13 and O14 were located in the difference Fourier map and are involved in hydrogen bonding. O4 of is exclusively stabilized through hydrogen bonds with both water molecules ($\text{O}4 \cdots \text{O}13 = 284.3(5)$ pm, $\text{O}4 \cdots \text{O}14 = 293.5(5)$). Furthermore hydrogen bonds are observed between O3 of the phosphonate group of L_1 and the water molecule O14 ($\text{O}3 \cdots \text{O}14 = 273.3(5)$ pm) and O9 of the phosphonate group L_2 and O13 ($\text{O}9 \cdots \text{O}13 = 275.5(5)$ pm). In all hydrogen bonds the water molecules act as H-donor. The H-bonding scheme and data are given in Fig. S4 and Table S2, respectively.

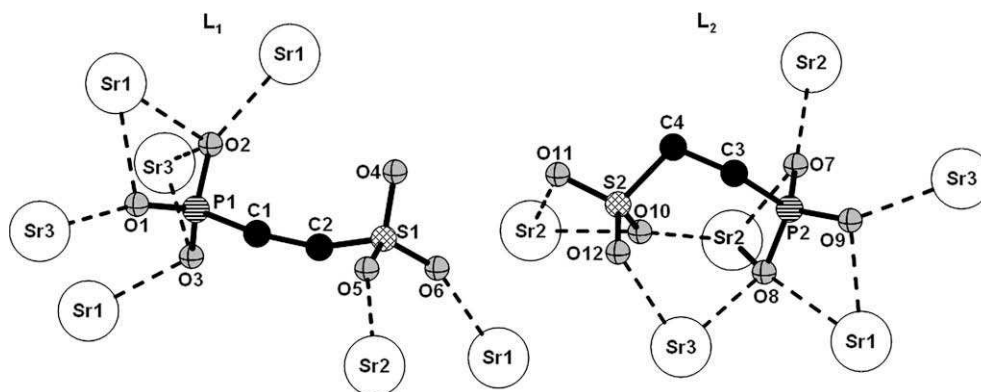


Fig. 5. M–O coordination modes of the anions L_1 and L_2 of compound **2**.

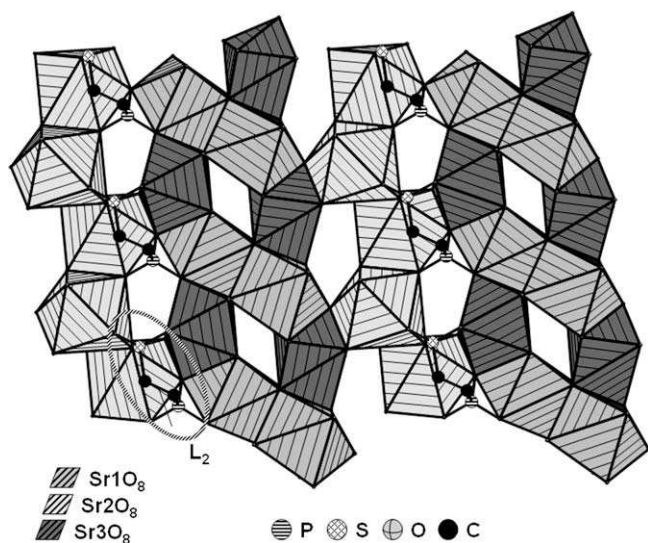


Fig. 6. Sr1-, Sr2-, and Sr3O₈ polyhedra (shaded in grey scale) in **2** form M–O–M layers. The anion L₂ is connected within the inorganic layer and forms an inorganic–organic layer (view along [0 1 -1]).

4.4. Thermal study

To get an insight into the thermal stability a thermogravimetric (TG) investigation under nitrogen atmosphere was performed. Compound **2** was only obtained in small quantities and always contaminated with SrSO₄. Thus, only compound **1** was investigated (Fig. S5). SrH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**1**) shows no significant weight loss up to 430 °C. Higher temperatures led to the decomposition of the organic moiety in one step (430–510 °C, 19.2%) followed by a continuous weight loss above 510 °C. Up to 800 °C a total weight loss of 33.5% is observed.

4.5. IR-spectroscopy study

The IR spectrum of SrH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**1**) is shown in Fig. S6. It exhibits typical bands in the region between 1300 and 950 cm⁻¹ that are due to the stretching vibrations of the CPO₃⁻ and the CSO₃⁻ group; however, the individual bands cannot be assigned unambiguously. Bands in the region from 2960 to 2919 cm⁻¹ are due to C–H stretching vibrations. The corresponding CH₂ deformation

vibration appears at 1422 cm⁻¹. Furthermore, the spectrum shows several broad bands in the range from 3000 to 2100 cm⁻¹ that are typical for the presence of P–O–H...O and S–O–H...O hydrogen bonds [39]. The broad band at 3420 and 1632 cm⁻¹ results from traces of water in the used KBr.

5. Discussion

Up to now only few metal phosphonatosulfonates are known. These compounds can be divided into different classes based on flexible (i.e. H₂O₃P–C_nH_{2n}–SO₃H) and rigid (i.e. phosphonoarylsulfonic acids) ligands as well as compounds prepared in the presence or absence of co-ligands. The structural chemistry of these metal phosphonatosulfonates is strongly determined by the flexibility of the ligands and the presence of co-ligands during the synthesis. The use of phosphonosulfonic acids with rigid organic linker molecules, i.e. phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy ligands lead to di-, tetra- or hexanuclear metal-phosphonoarylsulfonate clusters [18–21]. In contrast the flexible phosphonoethanesulfonic acids has yielded compounds with a large variety of M–O–M structures such as extended layers in Sr₃(O₃P–C₂H₄–SO₃)₂(H₂O)₂ (**2**), Cu_{2.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH) [26] and Cu_{2.5}(O₃P–C₄H₈–SO₃)(OH)₂ [28], infinite chains in SrH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**1**), Cu₂[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)(H₂O)](H₂O) [26], Ln(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) [24], and BaH(O₃P–C₂H₄–SO₃) [25], isolated trimeric M–O cluster in Cu_{1.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) [26] and [Cu_{1.5}(O₃P–C₄H₈–SO₃)(H₂O)]·1.15H₂O [28] as well as isolated LnO₆ polyhedra in Ln(O₃P–C₂H₄–SO₃) [27].

The structure of compound **1** is related to the one of BaH(O₃P–C₂H₄–SO₃) [25]. In these two structures the P and the S atoms occupy the same crystallographic position, respectively. They both contain the singly protonated H(O₃P–C₂H₄–SO₃)²⁻ anions and infinite M–O–M chains are observed in the structure. However, the connection of the M–O–M chains is different. Compound **2** containing the fully deprotonated anion exhibits a pillared structure similar to the two isorecticular copper phosphonatosulfonates Cu_{2.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)₂ [26] and Cu_{2.5}(O₃P–C₄H₈–SO₃)(OH)₂ [28]. These structures contain corner-, edge-, and face-sharing M–O–M polyhedra that form inorganic layers, which are pillared by the organic –CH₂CH₂– groups.

In general the coordination properties of the sulfonate and phosphonate groups of the flexible ligands H₂O₃P–C_nH_{2n}–SO₃H (*n* = 2, 4) can be summarized as follows. In few cases both

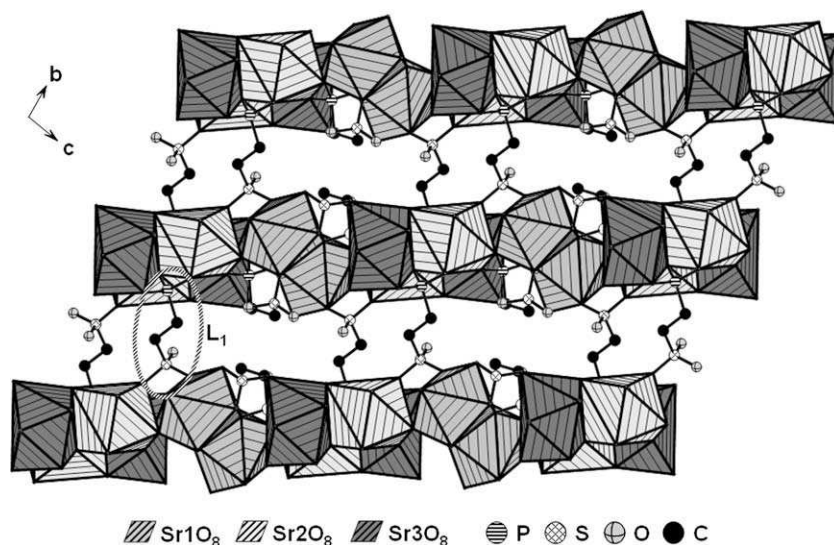


Fig. 7. The inorganic–organic layers are connected through the –CH₂–CH₂– groups of L₁ into a three-dimensional pillared framework. SrO₈ polyhedra are shaded in grey scale.

functional groups (C–PO₃H₂, C–SO₃H) have the same coordination mode (**1**, [25,27]), however most often different coordination modes are observed (Figs. S7 and S8). Only in two cases as previously described a single protonation of the ligand was observed (**1**, [25]) in all other compounds fully deprotonated C–SO₃[−] and C–PO₃^{2−} groups were obtained. Due to the reduced charge of the sulfonate group in respect to the phosphonate group frequently only two oxygen atoms of the sulfonate groups are coordinated to metal ions. The third oxygen is often involved in hydrogen bonds. This reduced coordination of the sulfonate group is observed in Sr₃(O₃P–C₂H₄–SO₃)₂(H₂O)₂ (**2**), Cu_{2.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)₂ [26], Cu_{2.5}(O₃P–C₄H₈–SO₃)(OH)₂ [27], Cu_{1.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) [26] and Ln(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) [24]. A summary of the coordination modes is given in Figs. S7 and S8 for phosphonate and sulfonate groups, respectively.

6. Conclusion

Two new compounds SrH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**1**) and Sr₃(O₃P–C₂H₄–SO₃)₂(H₂O)₂ (**2**) were discovered in the high-throughput investigation of the system SrCl₂/H₃L/NaOH/H₂O. Their fields of formation were determined and the synthesis of compound **1** was successfully scaled-up by an alternative synthesis route. The synthesized compounds exhibit infinite M–O–M chains of SrO₈ polyhedra (**1**) and extended M–O–M layers of corner-, edge- and face-sharing SrO₈ polyhedra (**2**), respectively, that are further connected by the alkyl groups to form three-dimensional framework structures. Our high-throughput methodology is an excellent tool for detailed investigations of solvothermal reaction systems and allows the fast and efficient determination of the fields of formation, as well as reaction and structural trends.

Acknowledgments

The authors thank Priv.-Doz. Dr. Christian Näther (Christian-Albrechts-University, Kiel) for the acquisition of the single-crystal data of SrH(O₃P–C₂H₄–SO₃) (**1**) and Sr₃(O₃P–C₂H₄–SO₃)₂(H₂O)₂ (**2**). This work is supported by the DFG-Project STO 643/2-2.

Appendix. Supplementary information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.002.

References

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3559.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 2338.
- [3] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, Chem. Commun. (2006) 4780.
- [4] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, J. Mater. Chem. 16 (2006) 626.
- [5] K. Maeda, Microporous Mesoporous Mater. 73 (2004) 47.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M.M. O’Keeffe, M. Yagi, Nature 402 (1999) 276.
- [7] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, Science 283 (1999) 1148.
- [8] G. Férey, C. Mellot-Drazniewski, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, Science 309 (2005) 2040.
- [9] C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, Chem. Mater. 18 (2006) 1451.
- [10] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, Inorg. Chem. 44 (2005) 9464.
- [11] E. Brunet, M. José de la Mata, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 619.
- [12] E. Brunet, M. José de la Mata, H.M.H. Alhendawi, C. Cerro, M. Alonso, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, Chem. Mater. 17 (2005) 1424.
- [13] N. Stock, T. Bein, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1384.
- [14] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, Inorg. Chem. 44 (2005) 5882.
- [15] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, J. Solid State Chem. 179 (2006) 145.
- [16] P. Kaempfe, N. Stock, Z. Anorg. Allg. Chem. 634 (2008) 714.
- [17] N. Stock, N. Guillo, J. Senker, G. Férey, T. Bein, Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 575.
- [18] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, Inorg. Chem. 45 (2006) 6424.
- [19] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, Inorg. Chem. 45 (2006) 9780.
- [20] Z.-Y. Du, A.V. Prosvirin, J.-G. Mao, Inorg. Chem. 46 (2007) 9884.
- [21] Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, Cryst. Growth Des. 7 (2007) 1501.
- [22] F. Adani, M. Casciola, D.J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, J. Mater. Chem. 8 (1998) 961.
- [23] G.B. Deacon, R. Harika, P.C. Junk, B.W. Skelton, A.H. White, New J. Chem. 31 (2007) 634.
- [24] A. Sonnauer, C. Näther, H.A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, Inorg. Chem. 46 (2007) 9968.
- [25] A. Sonnauer, N. Stock, Solid State Chem. 181 (2008) 473.
- [26] A. Sonnauer, N. Stock, Eur. J. Inorg. Chem., in press, doi: 10.1002/ejic.200800315.
- [27] A. Sonnauer, N. Stock, J. Solid State Chem., in press, doi: 10.1016/j.jssc.2008.08.006.
- [28] A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, Cryst. Growth Des., in press
- [29] N. Stock, T. Bein, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 749.
- [30] N. Stock, T. Bein, Solid State Sci. 5 (2003) 1207.
- [31] XRED Version 1.19, X-SHAPE Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 1999.
- [32] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- [33] CRC Press, CRC Handbook of Chemistry and Physics, eighty third ed. CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [34] A.L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Netherlands, 2007.
- [35] J.W. Stone, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, J. Chem. Cryst. 37 (2007) 103.
- [36] K.D. Demadis, S.D. Katarachia, R.G. Raptis, H. Zhao, P. Baran, Cryst. Growth Des. 6 (2006) 836.
- [37] J. Cai, C. Chen, C. Liao, X. Feng, X. Chen, Acta Crystallogr. B57 (2001) 520.
- [38] S. Gao, L.-H. Huo, Z.-B. Zhu, J.-R. Li, Acta Crystallogr. E61 (2005) m417.
- [39] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, vol. 3, John Wiley, New York, 2001, 220.

4.2.6 Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods

Der Artikel wurde in „European Journal of Inorganic Chemistry“ im Jahr 2008 veröffentlicht und beschreibt die umfangreiche Hochdurchsatz-Untersuchung an Kupfer-Phosphonatosulfonaten. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 3.

Der polyfunktionelle Ligand 2-Phosphonoethanesulfonsäure $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ wurde zur systematischen Untersuchung im System $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H/Cu(NO}_3)_2/\text{NaOH/H}_2\text{O/T}$ eingesetzt. Die Hochdurchsatz-Experimente bestanden aus sechs kompositionell identischen Versuchen mit je 48 individuellen Reaktionen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen von 90 bis 190 °C untersucht wurden. Insgesamt wurden 288 Einzelreaktionen durchgeführt, deren Auswertung den Einfluss von Temperatur, Metall/Ligand-Verhältnis und pH-Wert im System geben. Fünf neue Verbindungen konnten identifiziert und charakterisiert werden $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (**1**), $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) und $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**). Eine strukturelle Charakterisierung mit Hilfe von Einkristallstrukturanalyse war für die Verbindungen **1** und **2** möglich. Die Identifizierung und Bestimmung der Zusammensetzung von **3**, **4** und **5** wurden über Pulverdiffraktometrie (Indizierung), Elementaranalyse und Thermogravimetrie vorgenommen. Alle Verbindungen ausschließlich **2** wurden phasenrein hergestellt und mittels Infrarotspektroskopie sowie Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Basierend auf den Ergebnissen der röntgenographischen Auswertung durch Pulverbeugung wurde ein umfassendes Kristallisationsdiagramm erstellt. Aus diesen Daten konnten stark vereinfachte Reaktionstrends für die jeweilige Verbindung in Abhängigkeit der Temperatur und pH-Wert gewonnen werden.

In Anlehnung an das Hochdurchsatzexperiment wurden erfolgreich Upscale-Versuche für die Verbindungen **1** und **4** durchgeführt. Diese Untersuchungen führten zu einem weiteren neuen Kupfer-Phosphonatosulfonat $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**), welches ausschließlich in Glasreaktoren hergestellt werden konnte. Die Struktur der Verbindung wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Ein struktureller Vergleich der Kristallstrukturen zeigt, dass unterschiedliche M-O Verknüpfungsmuster und Dimensionalitäten zu beobachten sind. M-O-M Zickzack-Ketten sind in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$, M-O-M Schichten in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ und trimere Clustereinheiten in $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ zu beobachten.

Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods

Andreas Sonnauer^[a] and Norbert Stock^{*[a]}

Keywords: Metal phosphonosulfonates / Inorganic-organic hybrid compounds / High-throughput methodology

The polyfunctional ligand 2-phosphonoethanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L), was used in a high-throughput (HT) investigation of a new class of compounds, the copper phosphonosulfonates. An extensive HT study comprising 288 individual hydrothermal reactions was performed to systematically investigate the influence of temperature, pH, and molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3\text{L}$ in the reaction system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{temperature}$. The HT investigation led to five new compounds $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**1**), $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**), and $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**). Their fields of formation were established unequivocally and from the large amount of data reaction trends were extracted. Furthermore,

a new compound $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**) was synthesized under hydrothermal reaction conditions in a glass reactor. For compounds **1**, **2**, and **6** crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. The compounds exhibit a large structural variety. Thus, CuO_4 , CuO_5 , and CuO_6 units are observed. Corner-, edge- as well as face-sharing polyhedra form chains, layers, or Cu_3O_{12} clusters that are connected by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ group of the ligand. Thermogravimetric investigations, magnetic measurements, IR spectra as well as chemical analyses of compounds **1**, **3**, **4**, **5**, and **6** are also presented.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2008)

Introduction

The number of new inorganic-organic hybrid compounds is continuously increasing. These hybrid compounds can be classified depending on interactions and arrangement of the inorganic and organic building units.^[1] The classes of inorganic-organic hybrids range from amorphous nanocomposites such as self-assembled mesoporous nanocomposites to crystalline hybrid materials. These compounds are mostly based on metal carboxylates, sulfonates, and phosphonates and are intensively investigated due to their potential applications as sorbents, ion exchangers, catalysts, or charge-storage materials.^[2,3] Porous hybrid compounds based on metal carboxylates^[4-6] and phosphonates^[7-10] have attracted widespread interest in the past few years. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds or bimetallic hybrid systems. Our focus lies on the investigation of the influence of geometry, coordination properties, charge, and acidity of the functional groups. In this respect, carboxylic acids differ strongly from functional groups such as phosphonic and sulfonic acids. Especially

the presence of the third oxygen atom in phosphonic and sulfonic acids leads to a larger variety of coordination modes and very often pillared layered structures are obtained. So far our focus has been on the use of phosphonocarboxylic,^[8] iminobis(methylphosphonic) $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{-N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]$ ^[11] as well as tetra-phosphonic acids $[1,2,4,5-(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4]$.^[12,13] Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic and a sulfonic acid group have only recently been investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids.^[14-20] To the best of our knowledge only two investigations by our group using the flexible linker 2-phosphonethanesulfonic acid have been reported in the literature.^[21,22] In the course of our systematic investigation on the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds based on $\text{H}_2\text{PO}_3-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L) and di- as well as trivalent metal ions two series of isotopic lanthanide phosphonosulfonates $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ^[21] ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Dy}$) and $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ^[23] ($\text{Ln} = \text{Ho}-\text{Lu}, \text{Y}$), as well as a barium phosphonosulfonate $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ^[22] have been obtained. We have now focused on the investigation of inorganic-organic hybrid compounds containing Cu^{2+} ions since these often exhibit interesting coordination geometries due to Jahn-Teller distortion. Furthermore, compounds containing uncoordinated copper sites, for example in water-free HKUST-1^[24], are interesting for

[a] Institute of Inorganic Chemistry, Christian Albrechts University, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118 Kiel, Germany
Fax: +49-431-880-1775
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

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

catalytic or sensor applications. Therefore, a study on copper phosphonosulfonates was started. Here we report the high-throughput study of the reaction system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{temperature}$ ($T = 90$ to 190 °C in steps of 20 °C, $t = 48$ h). The solvothermal investigation led to six new copper phosphonosulfonates which were characterized in detail.

Results and Discussion

High-Throughput Investigation

The system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{temperature}$ was investigated using high-throughput methods. In the study five new compounds were identified. While **1** and **2** were obtained as single-crystalline products, compounds **3**, **4**, and **5** were isolated as microcrystalline products, which were characterized in detail using elemental and thermogravimetric analyses as well as IR spectroscopy. The results of the high-throughput experiment are based on powder XRD patterns and are shown in Figure 1. The following trends were observed focusing on reaction temperature and pH. The starting and ending pH of the individual reaction solutions were identical within the error margins. $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**1**) is mainly formed at temperatures from 130 – 190 °C. The compound is formed over a large region of molar ratios $\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:3$, $2:1:4$ – 5 , $3:1:6$ – 7 , $1:2:4$ – 5 , $1:3:3$ – 6 , and $1:4:4$ – 8 which correlates with the pH from approximately 3 – 7 .

Decreasing the temperature to 110 and 90 °C, compound **4** $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was formed under very similar compositional parameters ($\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:3$, $2:1:5$, $3:1:7$, $4:1:10$, $1:2:3$ – 5 , $1:3:3$ – 7 , $1:4:4$ – 8). Compound **2** $\text{Cu}_{2.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2]$ is obtained in the temperature range 130 – 190 °C and the reaction product is always contaminated with a microcrystalline by-product. This phase is only formed in the small pH range of $\text{pH } 6$ – 8 , which corresponds to the molar ratios ($\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:3$ – 4 , $2:1:5$ – 6 , $4:1:10$, $1:2:5$ – 6 , $1:3:7$, $1:4:10$). Decreasing the temperature to 110 and 90 °C, compound **5** $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ is formed in approximately the same field of formation ($\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:4$, $2:1:5$, $4:1:10$, $1:2:6$, $1:4:10$) as compound **2**. Only $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) was observed over the full temperature range from 90 – 190 °C but at more acidic conditions than previously described ($\text{pH} = 2$ – 3).

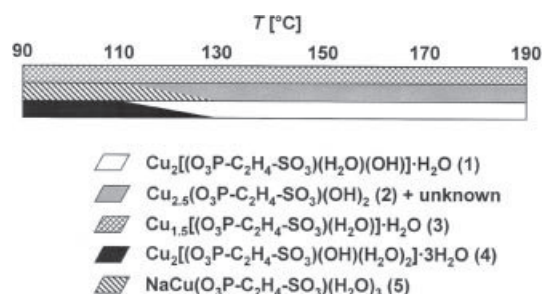


Figure 2. Extracted temperature-dependent fields of formation out of the high-throughput evaluation.

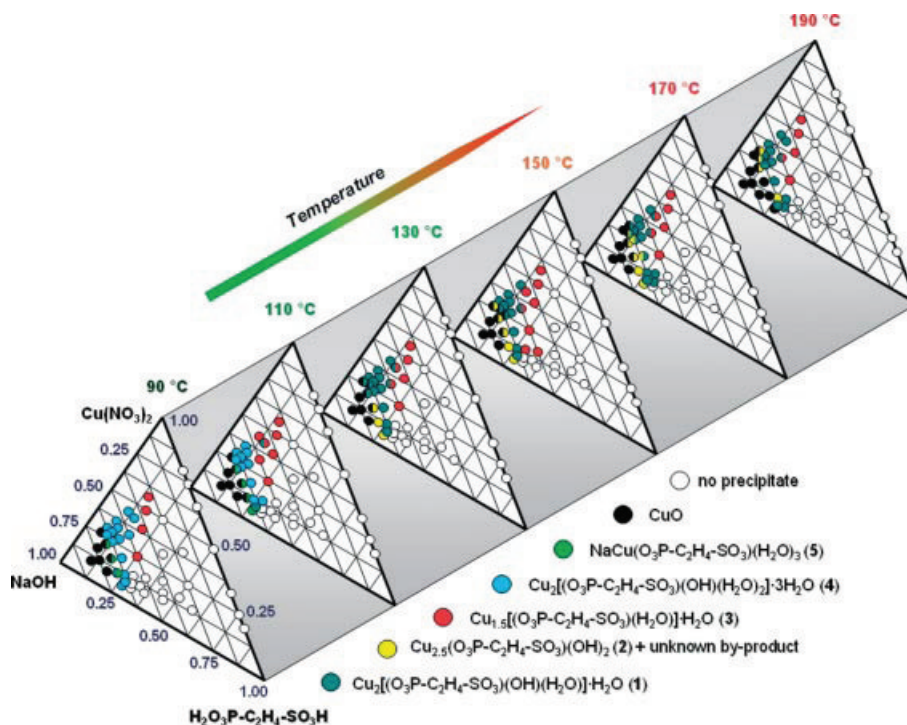


Figure 1. Crystallization diagram of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{temperature}$. Results are based on powder XRD patterns. Phase-mixtures are indicated by dots with two or three colors.

This pH is observed at molar ratios $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH} = 1:1:2, 2:1:3-5, 1:2:2-3, 1:3:2-3,$ and $1:4:2-3$. Basic conditions ($\text{pH} \approx 8$) lead to the formation of traces of CuO in the mixtures. Stronger basic conditions with $\text{pH} > 8$ led always to the formation of CuO. These reaction trends are summarized in Figures 2 and 3, and show the formation of the title compounds in correlation with temperature and pH.

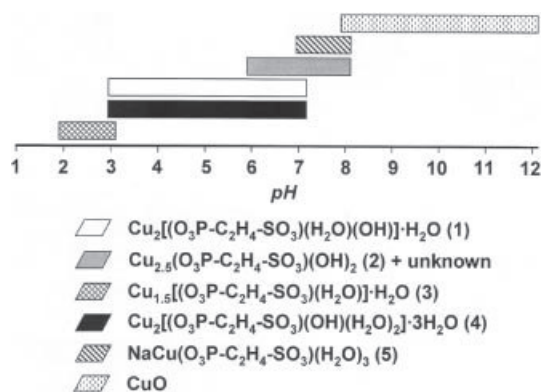


Figure 3. Extracted pH-dependent fields of formation. The starting and ending pH of the reactions were identical within the error margins.

Crystal Structure Determination

Because of the similar scattering factor of phosphorus and sulfur a distinction based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data reported in the literature. While in the copper phosphonates $\text{Cu}[\text{HO}_3\text{PCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[25] and $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\} \{\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}\}]_n$ ^[26] P–O bond lengths in the range 151.2(2)–156.3(5) pm are observed, the corresponding S–O bond lengths in the copper sulfonates $\text{Cu}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ ^[27] and $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[28] are significantly shorter 144.3(2)–146.6(1) pm. These values compare well with the bond lengths observed in our study where P–O and S–O distances of 151.9(3)–156.9(2) pm and 144.9(3)–148.7(2) pm, respectively, are observed. The simulated and measured powder XRD patterns for **1**, **2**, and **6** compare well (Figure S1 in the Supporting Information).

Crystal Structure of $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The structure is composed of three Cu^{2+} ions (Cu1, Cu2, Cu3) and one 2-phosphonatoethanesulfonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$)³⁻ ion, as well as water molecules (O8 coordinated, O9 uncoordinated) and one hydroxide ion (O7). Each copper ion is surrounded by six oxygen atoms. The copper ions Cu1 and Cu3 are coordinated by four $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$ ³⁻ ions each through two S–O–Cu and P–O–Cu bonds. The full coordination spheres are completed by two hydroxide ions O7. The surrounding of Cu2 is formed through three P–O–Cu bonds and one S–O–Cu bond from the 2-phos-

phonatoethanesulfonate ion, as well as one hydroxide O7 and one water molecule O9. The oxygen atoms act as end on (O3, O4, O5, O6, O8) as well as bridging ligand atoms (μ -O1, μ -O2, μ_3 -O7). Thus, edge-sharing CuO_6 polyhedra are observed, that lead to the formation of zigzag chains along the *a* axis (Figure 4). These chains are connected to layers by the phosphonate and sulfonate groups. The interconnection of the layers is accomplished through the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups of the ligand and a three-dimensional framework is formed (Figure 5). The resulting small pores are occupied by noncoordinating water molecules. The structure collapses irreversibly upon the removal of the water molecules. The hydrogen atoms of the hydroxide ion O7 and the water molecules O8 and O9 could not be located in the difference Fourier map. However, the interatomic distances $\text{O}8\cdots\text{O}5$ [2.824(6)], $\text{O}8\cdots\text{O}6$ [2.806(7)], $\text{O}9\cdots\text{O}2$ [2.995(6)], and $\text{O}9\cdots\text{O}8$ [2.673(7)] indicate the presence of hydrogen bonds. The proposed hydrogen bonding scheme is given in Figure 6.

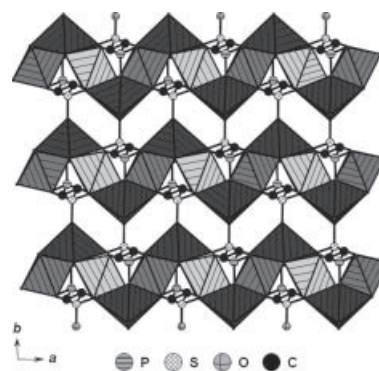


Figure 4. Infinite zigzag chains of edge-sharing CuO_6 polyhedra along the *a* axis in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**). CuO_6 polyhedra are shaded in gray (Cu1 middle, Cu2 dark, Cu3 light). For sake of clarity H-atoms connected to C-atoms are omitted.

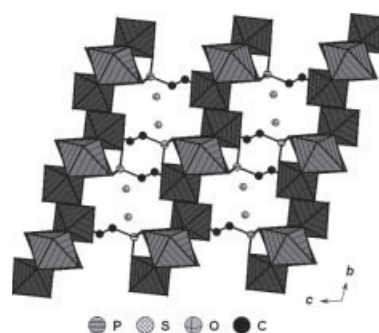


Figure 5. The zigzag chains of edge-sharing CuO_6 polyhedra in compound **1** are connected to layers by the phosphonate and sulfonate groups. The interconnection of the layers is accomplished through the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups of the ligand into a three-dimensional framework. CuO_6 polyhedra are shaded in gray (Cu1 middle, Cu2 dark, Cu3 light). The resulting small pores are occupied by uncoordinating water molecules. For sake of clarity H-atoms connected to C-atoms are omitted.

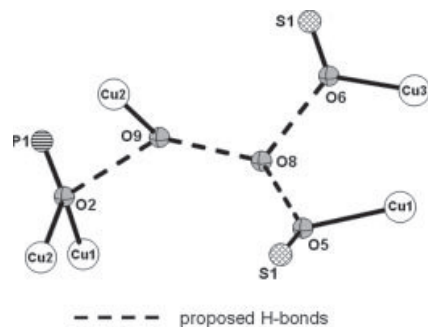


Figure 6. Proposed H-bonding scheme in the structure of compound 1. The hydrogen atoms could not be located in the difference Fourier map.

Crystal Structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2)

The framework includes four crystallographically independent Cu^{2+} ions (Cu1, Cu2, Cu3, Cu4), and one 2-phosphonatoethanesulfonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$)³⁻ ion, as well as two hydroxide ions (O7, O8). Each copper ion is surrounded by six oxygen atoms. The copper ions Cu2, Cu3, and Cu4 are coordinated by four $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$ ³⁻ ions each through two P–O–Cu and S–O–Cu bonds. Each coordination sphere is completed by two hydroxide ions for Cu2 ($2 \times \text{O8}$) and for Cu3 as well as Cu4 ($2 \times \text{O7}$). The oxygen atoms act as end on (O3) as well as bridging ligand atoms ($\mu\text{-O1}$, $\mu\text{-O2}$, $\mu\text{-O5}$, $\mu\text{-O6}$, $\mu_3\text{-O7}$, $\mu_3\text{-O8}$). Thus, corner-, edge-, and face-sharing CuO_6 polyhedra are observed which form an extended M–O–M layer in the *ac* plane (Figure 7, a). These layers are connected through the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups into a three-dimensional pillared framework (Figure 7, b). Only the hydrogen atom for the hydroxide ion O8 could be unequivocally located in the difference Fourier map. It acts as an H-donor in the hydrogen bond with the uncoordinated oxygen atom O4 of the sulfonate group [$\text{O8} \cdots \text{O4}$ distance: 274.2(4) pm]. The short interatomic distance $\text{O7} \cdots \text{O4}$ of 284.3(4) pm indicates a second hydrogen

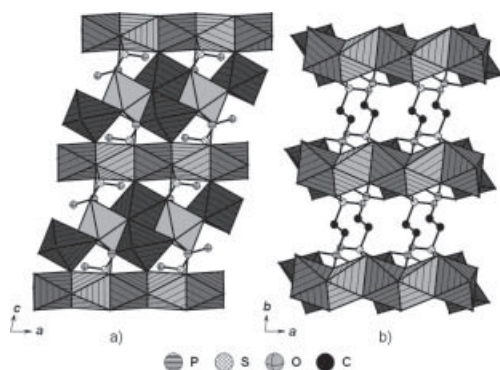


Figure 7. a) Corner-, edge-, and face-sharing CuO_6 polyhedra in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2) form M–O–M layers in the *ac* plane. b) These M–O–M layers are connected by the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups to a three-dimensional framework. CuO_6 polyhedra are shaded in gray (Cu1 dark, Cu2 no hatching, Cu3 middle, Cu4 light). For sake of clarity H-atoms are omitted.

bond of O4 as H-acceptor with O7 as H-donor (Figure 8). A short Cu–Cu distance of 275.4(1) pm is observed between the face sharing Cu_3O_6 and Cu_4O_6 polyhedra. These polyhedra form a one-dimensional chain along the *a* axis (Figure 9).

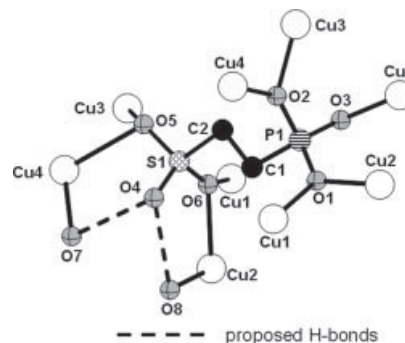


Figure 8. Proposed H-bonding scheme in the structure of compound 2.

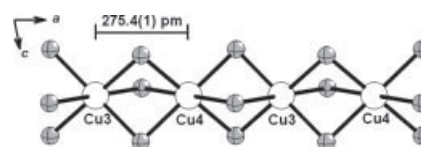


Figure 9. In $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2) short interatomic distances between Cu3 and Cu4 of 275.4(1) pm are observed. In the corresponding M–O–M network Cu3 and Cu4 form one-dimensional chains along the *a* axis.

Crystal Structure of $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6)

The compound is composed of two Cu^{2+} ions (Cu1, Cu2), and one 2-phosphonatoethanesulfonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3$)³⁻ ion, as well as one water molecule (O7). The copper ion Cu1 is coordinated through four P–O–Cu bonds and forms a square-planar CuO_4 unit. The Cu2 ion is surrounded by two P–O–Cu and S–O–Cu bonds each. The co-

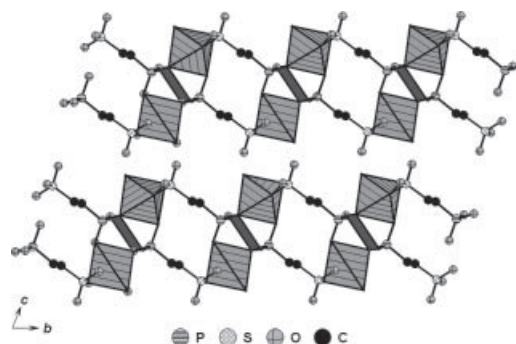


Figure 10. Compound 6 contains CuO_4 and CuO_5 units which form Cu_3O_{12} clusters. These trimeric clusters are interconnected by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ groups to double layers, which form a three-dimensional framework by hydrogen bonds. CuO_4 planes and CuO_5 polyhedra are shaded in gray. For sake of clarity H-atoms are omitted.

Table 1. Refined cell parameters^[29] of the powder XRD patterns of compounds **3**, **4**, and **5**.

Parameter	3	4	5
Chemical formula	C ₂ H ₈ Cu _{1.5} O ₈ PS	C ₂ H ₁₅ Cu ₂ O ₁₂ PS	C ₂ H ₁₀ CuNaO ₉ PS
Formula weight	318.44	421.27	327.67
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
<i>a</i> [pm]	1074.7(2)	1579.7(6)	1625.2(5)
<i>b</i> [pm]	849.1(2)	715.8(2)	767.9(2)
<i>c</i> [pm]	509.6(1)	1057.0(3)	748.9(2)
<i>α</i> [°]	78.67(1)	90	90
<i>β</i> [°]	101.95(1)	105.03(2)	114.86(1)
<i>γ</i> [°]	115.02(1)	90	90
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)	409.1(2)	1154(1)	848.0(5)
Figure of merit	<i>F</i> (30) = 73.9 (0.007, 61)	<i>F</i> (30) = 45.3 (0.007, 97)	<i>F</i> (30) = 39.3 (0.008, 107)

ordination sphere is completed by the water molecule O7. The oxygen atoms act as end on (O2, O3, O4, O5, O6, O7) as well as bridging ligand atoms (μ -O1). One CuO₄ unit is linked to two CuO₅ units and trimeric Cu₃O₁₂ clusters are formed. These clusters are interconnected by the –CH₂CH₂– groups to double layers in the *ab* plane, which are further connected by hydrogen bonds between the water molecule O7 and oxygen atoms (O4, O5) of the sulfonate group (Figure 10). The hydrogen atoms of the water molecule could be unequivocally located in the difference Fourier map and act as H-donors. H-acceptors are the O4 and O5 atoms of the sulfonate group.

Characterization of Compounds **3**, **4**, and **5**

While compounds **1**, **2**, and **6** were obtained as coarse crystalline products, **3**, **4**, and **5** were only isolated as microcrystalline compounds. Therefore, **3**, **4**, and **5** were characterized thoroughly by powder XRD (Figure S2). The powder XRD patterns were indexed and refined with the STOE WinXPOW program using the Louer's algorithm (DICVOL).^[29] The refined cell parameters are summarized in Table 1. The compositions were determined based on thermogravimetric (TG), CHNS, and Energy Dispersive X-ray (EDX) analyses. Cu_{1.5}[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O)]·H₂O (**3**), *M* = 318.44 g mol^{–1}; EDX measurement: atomic ratio P/S/Cu = 1:1:1.6; found C 7.68, H 2.47, S 9.76; calcd. C 7.55, H 2.53, S 10.07. Cu₂[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)(H₂O)₂·

3H₂O (**4**), *M* = 421.27 g mol^{–1}; EDX measurement: atomic ratio P/S/Cu = 1:1:2.1; found C 5.74, H 3.47, S 7.72; calcd. C 5.70, H 3.59, S 7.61. NaCu(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O)₃ (**5**), *M* = 327.67 g mol^{–1}; EDX measurement: atomic ratio P/S/Cu/Na = 1:1:1:1; found C 7.87, H 2.51, S 9.94; calcd. C 7.53, H 2.76, S 9.73.

IR Spectroscopy

The title compounds were studied by IR spectroscopy (Figure S3). All compounds exhibit typical bands in the region between 1300 and 950 cm^{–1} that are due to the stretching vibrations of the CPO₃[–] and the CSO₃[–] groups; however, the individual bands cannot be assigned unambiguously. Bands in the region from 2960 to 2920 cm^{–1} are due to C–H stretching vibrations. The corresponding CH₂ deformation vibrations appear in the region between 1405 and 1420 cm^{–1}. All compounds exhibit several broad bands in the region between 3600 and 3070 cm^{–1}, due to extensive hydrogen bonding.

Thermal Study

For information on the thermal stability of the compounds **1**, **3**, **4**, **5**, and **6** thermogravimetric measurements (Figure S4) were performed and the results are summarized in Table 2. All investigated compounds contain H₂O molecules. On the basis of the dehydration temperature coordi-

Table 2. Summary of the results of the thermogravimetric investigations for Cu₂[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)(H₂O)](H₂O) (**1**), Cu_{1.5}[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O)]·H₂O (**3**), Cu₂[(O₃P–C₂H₄–SO₃)(OH)(H₂O)₂]·3H₂O (**4**), NaCu(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O)₃ (**5**), and Cu_{1.5}(O₃P–C₂H₄–SO₃)(H₂O) (**6**). The TG curves are shown in Figure S4 in the Supporting Information.

Compound	1	3	4	5	6
Total number of H ₂ O molecules	2	2	5	3	1
Number of uncoordinated H ₂ O	1 ^[b]	1	3	^[a]	–
Temperature range [°C]	30–300	30–90	30–95	30–190	–
Weight loss: obsd./calcd. [wt.-%]	^[a]	–5.7/–5.7	–12.1/–12.8	^[a]	–
Number of coordinated H ₂ O	1 ^[b]	1	2	3	1 ^[b]
Temperature-range [°C]	30–300	140–240	250–320	30–190	150–250
Weight loss: obsd./calcd. [wt.-%]	–8.8 ^[c] /–9.8 ^[c]	–5.5/–5.7	–9.4/–8.6	–17.5/–16.5	–6.2/–6.0
Decomposition temperature [°C]	>320	>400	>320	>320	>350

[a] Coordinated and uncoordinated water molecules could not be clearly distinguished. [b] Number of water molecules based on the results of the single-crystal structure determination. [c] The difference between the observed and calculated water content results from the loss of uncoordinated water at room temperature.

nated and uncoordinated water molecules can be distinguished. The decomposition temperature of the organic linker depends on the structure of the copper phosphonato-sulfonates and values between 320 and 400 °C are observed.

Magnetic Property Study

All compounds except for **2** were studied by magnetic measurement (Figure S5 shows the magnetic susceptibility χ , inverse susceptibility χ^{-1} and $\chi \cdot T$ plotted as a function of temperature from 2–300 K). The compounds **1**, **3**, **4**, **5**, and **6** exhibit Curie–Weiss behavior in the ranges 80–300 K, 140–300 K, 140–300 K, 10–300 K, and 6–300 K, respectively. The data of **1**, **3**, **4**, and **6** were least-square fitted by the Curie–Weiss equation $\chi_M = C/(T - \theta)$ (**1**: $C = 0.73 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -22.4 \text{ K}$; **3**: $C = 0.73 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -21.0 \text{ K}$; **4**: $C = 0.69 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\theta = 17.0 \text{ K}$; **6**: $C = 0.58 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -9.8 \text{ K}$). The data of compound **5** were nonlinear fitted with the equation $\chi_M = C/(T - \theta) + \chi_0$, which includes the temperature-independent paramagnetic factor χ_0 (**5**: $C = 0.35 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -0.7 \text{ K}$, $\chi_0 = 5.94 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). The effective magnetic moments (**1**: 1.7 B.M.; **3**: 1.7 B.M.; **4**: 1.7 B.M.; **5**: 1.7 B.M.; **6**: 1.8 B.M.) compare well with values observed for Cu^{2+} ions (1.7–2.2 B.M.). The $\chi \cdot T$ vs. T plots of the compounds **1** and **4** show similar temperature dependence. For **1** at temperatures above 25 K antiferromagnetic interactions dominate, which change to ferro/ferrimagnetic and finally at low temperatures (<6 K) again to antiferromagnetic interactions. In compound **4** ferro/ferrimagnetic interactions dominate down to 100 K, which change to antiferromagnetic and then to ferro/ferrimagnetic interactions. At low temperatures (<4 K) a change to antiferromagnetic interactions is observed as in **1**. Compound **1** contains zigzag chains of Cu–O–Cu edge-sharing polyhedra. Because of the similarity of the $\chi \cdot T$ vs. T plots compound **4** may also contain this M–O–M motif. This unusual behavior could be due to slight temperature-dependent anisotropic structural changes. The $\chi \cdot T$ vs. T plots of the compounds **3**, **5**, and **6** indicate antiferromagnetic interactions at low temperatures (<50 K).

Discussion

The structural chemistry of metal phosphonosulfonates is strongly determined by the flexibility of the ligand and the presence of additional co-ligands during the synthesis. The use of rigid phosphonosulfonic acids, i.e. phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy ligands leads to di-, tetra-, or hexanuclear metal-phosphonoarylsulfonate clusters. Up to now, only the chemistry of $M = \text{Ln}^{3+}$,^[15] Zn^{2+} ,^[16] Mn^{2+} ,^[19] and Cd^{2+} ,^[20] have been investigated in these systems. In contrast to the rigid systems, the flexible phosphonoethanesulfonic acid has yielded compounds with extended M–O–M structures. Layers (**2**), chains [**1**, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$,^[21] $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$,^[22]], and a trimeric cluster (compound **6**), as well as isolated

M–O polyhedra in $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$,^[23] have been observed. The formation of extended M–O–M structures has also been reported with flexible di-phosphonic acids. Thus, $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ contain extended M–O–M chains of $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ octahedra, which are bridged by the phosphonate groups to layers and cross-linked by the alkyl chains into a three-dimensional framework.^[30] Pillared layered structures were found in the copper phosphonates $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ where chains of edge- and corner-sharing polyhedra, respectively, are linked by the phosphonate groups to layers, which are connected by the alkyl chains into three-dimensional frameworks.^[31] Infinite M–O–M zigzag chains of CuO_5 polyhedra were observed in $\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3)$.^[32] These compounds based on flexible alkyl ligands are structurally related to the copper phosphonoethanesulfonates of this study due to the pillared construction of the frameworks. In all these copper phosphonates each oxygen atom of the phosphonate group coordinates at least to one copper ion. Because of the reduced ionic charge of the phosphonosulfonic acid in comparison to the di-phosphonic acid in our metal phosphonosulfonates frequently only two oxygen atoms of the sulfonate groups are coordinated to metal ions. The third oxygen is involved in the formation of hydrogen bonds. This reduced coordination of the sulfonate group is observed in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**), and $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$.^[21]

Conclusions

Five new compounds $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**1**), $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**), and $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**) were synthesized in the high-throughput investigation of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{temperature}$ ($T = 90$ to 190 °C in steps of 20 °C, $t = 48$ h). The evaluation of the HT experiment led to the determination of the fields of formation. On the basis of these results, temperature- and pH-dependent reaction trends were extracted. Thus, the outcome of a reaction can be “predicted” with a high probability within the investigated parameter space based on temperature and pH. This was proven in additional experiments several times with high reproducibility. Furthermore, structural trends were determined. Higher reaction temperatures lead to compounds with lower water content and higher reaction pH results in the formation of higher condensed M–O structures. The synthesized compounds exhibit infinite M–O–M zigzag chains of CuO_6 polyhedra in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**1**) and extended M–O–M layers of corner-, edge-, and face-sharing CuO_6 polyhedra in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**). Our high-throughput methodology is an excellent tool for detailed investigations of solvothermal reaction systems and allows the determination of the fields of formation, as well as reaction and structural trends.

Experimental Section

Materials and Methods: 2-Phosphonoethanesulfonic acid (H_3L) was synthesized as previously reported in a two-step nucleophilic substitution reaction with triethylphosphite and sodium sulfite starting from 1,2-dibromoethane.^[22] All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. High-throughput X-ray analyses were carried out in transmission geometry using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position-sensitive detector (PSD) system.^[33] MIR spectra were recorded with an ATI Matheson Genesis in the spectral range 4000–400 cm^{-1} using the KBr disk method. Thermogravimetric analyses were carried out in nitrogen (75 mL min^{-1} , 30–700 °C, 4 °C min^{-1}) using a NETSCH STA 409 CD Analyzer. CHNS analyses were performed with a Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The semiquantitative elemental analyses were performed with a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis. Magnetic measurements for compounds **1**, **3**, and **4** were performed with a Lake Shore Cryomatic AC-susceptometer 7000 at 10 kOe (DC-field) in the temperature range from 2–300 K (ZFC). For compounds **5** and **6** the magnetic measurements were performed with a SQUID magnetometer MPMS-XL5 from Quantum Design Inc. using identical field and temperature parameters as for **1**, **3**, and **4**.

High-Throughput Experiments: The reaction system $Cu(NO_3)_2/H_3L/NaOH/H_2O/temperature$ was investigated at six temperatures (90, 110, 130, 150, 170, and 190 °C) using high-throughput methods (reaction time: 48 h). Each HT experiment was performed under hydrothermal conditions in a custom-made high-throughput reactor system containing 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μL .^[21,34] The process parameters, except for the temperature, were identical for all HT experiments and seven molar ratios $Cu^{2+}:H_3L$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1, and 4:1) were used. The NaOH content was increased in different steps from 0–10 mol equivalents based on the amount of H_3L . Each reaction contained the identical amount of H_3L (0.053 mmol). The evaluation of the HT experiments based on powder XRD patterns is given in Figure 1. Exact amounts of starting materials are given in Table S1 in the Supporting Information.

Scale-Up Synthesis of $Cu_2[(O_3P-C_2H_4-SO_3)(OH)(H_2O)](H_2O)$ (1**):** Larger amounts of compound **1** were obtained using a glass reactor (DURAN culture tubes 12 × 100 mm D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). Aqueous solutions of 2.0 M H_3L (263 μL , 0.53 mmol), 2.0 M $Cu(NO_3)_2$ (536 μL , 1.06 mmol), and 2.0 M NaOH (1053 μL , 2.12 mmol) were combined and H_2O was added to give the final volume (2500 μL). The mixture was heated at 150 °C for 16 h. The yielded greenish solid (158 mg, 81 % based on H_3L) was identified by powder X-ray diffraction.

Synthesis of $Cu_{1.5}[(O_3P-C_2H_4-SO_3)(H_2O)] \cdot H_2O$ (3**):** The synthesis of compound **3** could not be scaled-up in glass or Teflon[®] reactors. Pure phase product was collected from Teflon[®] reactors of a separate high-throughput experiment. The HT experiment contained 48 identical reaction mixtures with the molar ratio $H_3L/Cu^{2+}/NaOH = 1:2:2$. Each reactor was filled with aqueous solutions of 2.0-M H_3L (26.3 μL), 2.0-M $Cu(NO_3)_2$ (52.6 μL), 2.0-M NaOH (52.6 μL), and H_2O (68 μL). The mixtures were heated at 110 °C for 48 h. The reaction products were characterized by powder X-ray diffraction [yield: 60 mg (%) based on H_3L].

Scale-Up Synthesis of $Cu_2[(O_3P-C_2H_4-SO_3)(OH)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (4**):** The synthesis of compound **4** was scaled-up in a glass reactor (DURAN culture tubes 12 × 100 mm D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). 2.0 M H_3L (263 μL , 0.53 mmol), 2.0 M $Cu(NO_3)_2$ (536 μL , 1.06 mmol), and 2.0 M NaOH (789 μL , 1.59 mmol) were combined and H_2O was added to give the final volume (2500 μL). The mixture was heated at 90 °C for 16 h. The yielded white-blue solid (83 mg, 37% based on H_3L) was identified by powder X-ray diffraction.

Synthesis of $NaCu(O_3P-C_2H_4-SO_3)(H_2O)_3$ (5**):** As observed for compound **3** the synthesis of **5** could not be scaled-up in glass or Teflon[®] reactors. Pure phase product was also collected from a separate high-throughput experiment. The HT experiment contains 48 identical reaction mixtures with the molar ratio $H_3L/Cu^{2+}/NaOH = 4:1:10$. Each reactor was filled with aqueous solutions of 2.0 M H_3L (26.3 μL), 2.0 M $Cu(NO_3)_2$ (13.2 μL), 1.0 M NaOH (65.8 μL), and H_2O (95 μL). The mixtures were heated at 110 °C for 48 h. The reaction products were characterized by powder X-ray diffraction. Because of the small field of formation (Figure 1), the synthesis is very sensitive to the reaction conditions and the

Table 3. Crystal data for compounds **1**, **2**, and **6**.

Parameter	1 ^[a]	2	6
Chemical formula	$C_2H_9Cu_2O_9PS$	$C_2H_6Cu_{2.5}O_8PS$	$C_2H_6Cu_{1.5}O_7PS$
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [pm]	711.54(14)	550.89(11)	510.72(10)
<i>b</i> [pm]	742.40(15)	831.29(17)	784.85(16)
<i>c</i> [pm]	882.17(18)	955.76(19)	1028.5(2)
α [°]	109.36(3)	75.62(3)	71.40(3)
β [°]	95.13(3)	78.01(3)	87.38(3)
γ [°]	90.52(3)	83.88(3)	80.58(3)
<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]	437.52(15)	414.03(14)	385.46(13)
<i>Z</i>	2	2	2
Formula weight	367.20	379.95	300.41
Total number of data collected	3241	4452	4497
Unique/obsd. data [$I > 2\sigma(I)$]	1306/1075	1926/1585	2226/1919
<i>R</i> (int.)	0.0514	0.0369	0.0668
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0346, 0.0902	0.0314, 0.0832	0.0304, 0.0772
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0441, 0.0941	0.0419, 0.0866	0.0364, 0.0799
GOF	1.024	0.998	1.033
$\Delta_{min./max.}$ [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	−0.640/0.783	−1.125/1.146	−0.823/0.585

[a] Compound **1** is nonmerohedral twinned.

pre-treatment of the Teflon[®] reactors. Pure phase product with a total mass of 20 mg (yield: 14% based on H₃L) was obtained.

Synthesis of Cu_{1.5}(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (6): The synthesis of **6** is very sensitive to small parameter variations. Pure phase material of **6** was only obtained using a glass reactor (DURAN culture tubes 12 × 100 mm D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). A mixture of 2.0 M H₃L (394 μL, 0.79 mmol), 2.0 M Cu(NO₃)₂ (789 μL, 1.58 mmol), 2.0 M NaOH (170 μL, 0.34 mmol), and H₂O (1500 μL) was filled into the culture tube. The mixture was homogenized by shaking for two minutes and heated at 170 °C for 36 h under hydrothermal conditions. Light blue rod-shaped crystals were collected with 15% yield based on H₃L.

X-ray Crystallography: Suitable crystals of the compounds Cu₂[(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)(H₂O)]·H₂O (**1**), Cu_{2.5}(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)₂ (**2**), and Cu_{1.5}(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (**6**) were carefully selected from the HT experiments using a polarizing microscope. Single-crystal X-ray diffraction experiments were performed with a STOE IPDS-1 diffractometer equipped with a fine-focus sealed tube (Mo-K_α radiation, λ = 71.073 pm). For data reduction and absorption correction the program XRED was used.^[35]

The single crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.^[36] The crystal of compound **1** is nonmerohedral twinned. The reflections of both individuals were indexed separately using RECIPE and integration of the intensities was performed using TWIN.^[35] By this procedure, overlapping reflections are omitted. All hydrogen atoms of the -CH₂- groups were placed onto calculated positions. For compounds **2** and **6**, hydrogen atoms of hydroxide ions and water molecules could be unequivocally localized from the difference Fourier map, the hydrogen bond lengths and angles are given in Table S2 (see Supporting Information). Experimental data and results of the structure determination of compounds **1**, **2**, and **6** are given in Table 3. Selected bond lengths are summarized in the Table S3.

CCDC-680739 (for **1**), -680741 (for **2**), and -680740 (for **6**) 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.

Supporting Information (see also the footnote on the first page of this article): Detailed reaction parameters of the high-throughput investigation, powder X-ray diffraction patterns for all compounds, IR spectra, magnetic measurement plots, and TG measurements for **1**, **3**, **4**, **5**, and **6** as well as X-ray crystallographic files in CIF format of **1**, **2**, and **6**. Additionally a comparison of the measured and simulated XRD pattern of **1**, **2**, and **6** are given.

Acknowledgments

The authors thank Priv.-Doz. Dr. Christian Näther for the acquisition of the single-crystal data, Inke Jess for TG measurements, Daniel Bichler, Maren Rassmusen, and Henning Lühmann for magnetic measurements. This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (STO 643/2-2).

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
 [2] A. Clearfield, “Metal Phosphonate Chemistry” in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed. K. D. Karlin), Wiley, New York, **1998**, vol. 47, pp. 371.
 [3] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.

- [4] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
 [5] M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227–8231.
 [6] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 363–370.
 [7] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451–1457.
 [8] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464–9470.
 [9] E. Brunet, M. José de la Mata, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 619–621.
 [10] E. Brunet, M. José de la Mata, H. M. H. Alhendawi, C. Cerro, M. Alonso, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1424–1433.
 [11] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145–155.
 [12] N. Stock, N. Guillou, J. Senker, G. Férey, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 575–581.
 [13] P. Kaempfe, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 714–717.
 [14] A. F. Benedetto, P. J. Squattrito, F. Adani, E. Montoneri, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 207–216.
 [15] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9780–9788.
 [16] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424–6430.
 [17] F. Adani, M. Casciola, D. J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 961–964.
 [18] G. B. Deacon, R. Harika, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 634–645.
 [19] Z.-Y. Du, V. A. Prosvirin, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9884–9894.
 [20] Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1501–1507.
 [21] A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968–9974.
 [22] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473–479.
 [23] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**; DOI: 10.1016/j.jssc.2008.09.006.
 [24] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
 [25] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384–1391.
 [26] R.-B. Fu, X.-T. Wu, S.-M. Hu, J.-J. Zhang, Z. Fu, W.-X. Du, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2739–2744.
 [27] P. F. Charbonnier, R. F. H. Loiseau, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 3759–3761.
 [28] S.-R. Fan, H.-P. Xiao, L.-P. Zhang, L.-G. Zhu, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2004**, *60*, m1833–1835.
 [29] *STOE WinXPOW version 2.11*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2005**.
 [30] D. I. Arnold, X. Ouyang, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2020–2027.
 [31] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12550–12559.
 [32] K. Barthelet, M. Nogués, D. Riou, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4910–4918.
 [33] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749–752.
 [34] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207–1210.
 [35] *XRED version 1.19*, *X-Shape version 1.06*, *RECIPE*, *TWIN*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1999**.
 [36] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS* Crystallographic System, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, **1992**.

Received: March 28, 2008
 Published Online: September 30, 2008

4.2.7 Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dicopper(II)]trihydrate] - $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Der Artikel wurde in „Acta Crystallographica Section E“ im Jahr 2008 online veröffentlicht und beschreibt die strukturelle Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dies entspricht der Verbindung **4** aus Abschnitt 4.2.6

Die Verbindung enthält zwei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} Ionen, ein vollständig deprotoniertes $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ Anion, ein Hydroxid-Ion und fünf Wassermoleküle. Die Kupfer-Ionen sind je sechsfach koordiniert und bilden verzerrte CuO_6 -Oktaeder. Diese Oktaeder sind über μ -O und μ_3 -O Atome zu kantenverknüpften Cu-O-Cu Zickzack-Ketten verbunden. Die Ketten werden über den Liganden zu Schichten verknüpft, welche dann über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Es bildet sich so ein dreidimensionales Gerüst aus, welches kleine Kanäle enthält, in denen nicht-koordinierte Wassermoleküle eingelagert sind. Eine thermische Entfernung dieser Moleküle führt zur Zerstörung des Gerüsts.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

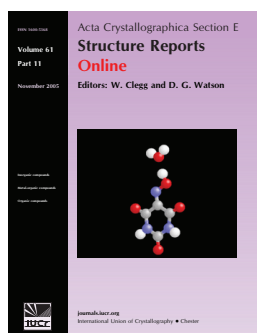
Editors: W.T.A. Harrison, J. Simpson and
M. Weil

Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethane-sulfonato)dicopper(II)] trihydrate]

Andreas Sonnauer, Alexandra Lieb and Norbert Stock

Acta Cryst. (2008). E64, m1417–m1418

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. In 2007, the journal published over 5000 structures. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)dicopper(II)] trihydrate]

Andreas Sonnauer,^a Alexandra Lieb^b and Norbert Stock^{a*}

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Max-Eyth-Strasse 2, D 24118 Kiel, Germany, and ^bSchool of Chemistry, University of Southampton, Highfield, Southampton SO17 1BJ, England
Correspondence e-mail: stock@ac.uni-kiel.de

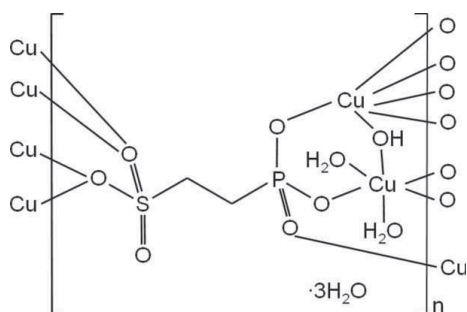
Received 29 September 2008; accepted 13 October 2008

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 120$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$ Å; R factor = 0.047; wR factor = 0.089; data-to-parameter ratio = 26.7.

The crystal structure of the title compound, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, consists of two Cu^{2+} ions, one $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ ion and one OH^- ion, as well as five water molecules, two of which are coordinated to Cu^{2+} . The Cu^{2+} ions are coordinated by six O atoms. The CuO_6 polyhedra are connected by μ - and μ_3 -O atoms into zigzag chains along the b axis. These chains are further connected by $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ groups to form layers, in turn building a three-dimensional framework via hydrogen bonding.

Related literature

For related structures, see: Sonnauer *et al.* (2007); Sonnauer & Stock (2008*a,b*); Benedetto *et al.* (1997); Adani *et al.* (1998); Du *et al.* (2006*a,b*); Du, Li *et al.* (2007); Du, Prosvirin & Mao (2007); Du, Xu *et al.* (2007).



Experimental

Crystal data

$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 421.25$
Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 10.553$ (2) Å

$b = 7.1312$ (14) Å
 $c = 15.791$ (3) Å
 $\beta = 105.07$ (3)°
 $V = 1147.5$ (4) Å³
 $Z = 4$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 4.09$ mm⁻¹

$T = 120$ (2) K
 $0.16 \times 0.05 \times 0.02$ mm

Data collection

Bruker Nonius APEXII CCD diffractometer
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2007)
 $T_{\text{min}} = 0.783$, $T_{\text{max}} = 0.922$

20855 measured reflections
4352 independent reflections
3542 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.061$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$
 $wR(F^2) = 0.089$
 $S = 1.11$
4352 reflections

163 parameters
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.75$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.78$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
OW1—H2O1 ⁱ ···OW3 ⁱ	0.82	1.90	2.709 (3)	168
OW1—H1O1 ⁱ ···O6 ⁱⁱ	0.82	2.10	2.802 (3)	144
OW2—H1O2 ⁱ ···O6 ⁱⁱ	0.82	1.90	2.689 (3)	162
OW2—H2O2 ⁱ ···OW4 ⁱⁱ	0.82	1.85	2.634 (3)	159
OW3—H1O3 ⁱ ···O1	0.82	1.89	2.692 (3)	166
OW3—H2O3 ⁱ ···OW5 ⁱⁱⁱ	0.82	2.16	2.967 (4)	170
OW4—H2O4 ⁱ ···O2 ⁱⁱⁱ	0.82	1.89	2.707 (3)	174
OW4—H1O4 ⁱ ···OW5 ⁱⁱⁱ	0.82	1.97	2.677 (4)	144
OW5—H1O5 ⁱ ···OW2 ^{iv}	0.82	2.32	2.912 (4)	130
OW5—H2O5 ⁱ ···OW4 ^v	0.82	1.93	2.735 (4)	168

Symmetry codes: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (ii) $x + 1, y, z$; (iii) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x, y + 1, z$.

Data collection: COLLECT (Nonius, 1998); cell refinement: DENZO (Otwinowski & Minor, 1997) and COLLECT; data reduction: DENZO and COLLECT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg & Putz, 1999); software used to prepare material for publication: publCIF (Westrip, 2008).

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Project No. STO 643/2-2).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BT2803).

References

- Adani, F., Casciola, M., Jones, D. J., Massinelli, L., Montoneri, E., Rozière, J. & Vivani, R. (1998). *J. Mater. Chem.* **8**, 961–964.
Benedetto, A. F., Squattrito, P. J., Adani, F. & Montoneri, E. (1997). *Inorg. Chim. Acta*, **260**, 207–216.
Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Du, Z.-Y., Li, X.-L., Liu, Q.-Y. & Mao, J.-G. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 1501–1507.
Du, Z.-Y., Prosvirin, V. A. & Mao, J.-G. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 9884–9894.
Du, Z.-Y., Xu, H.-B., Li, X.-L. & Mao, J.-G. (2007). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4520–4529.
Du, Z.-Y., Xu, H.-B. & Mao, J.-G. (2006*a*). *Inorg. Chem.* **45**, 6424–6430.
Du, Z.-Y., Xu, H.-B. & Mao, J.-G. (2006*b*). *Inorg. Chem.* **45**, 9780–9788.
Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.

metal-organic compounds

Sheldrick, G. M. (2007). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.

Sonnauer, A., Näther, C., Höpfe, H. A., Senker, J. & Stock, N. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 9968–9974.

Sonnauer, A. & Stock, N. (2008a). *Eur. J. Inorg. Chem.*, doi:10.1002/ejic.200800315.

Sonnauer, A. & Stock, N. (2008b). *J. Solid State Chem.* **181**, 473–479.

Westrip, S. P. (2008). *publCIF*. In preparation.

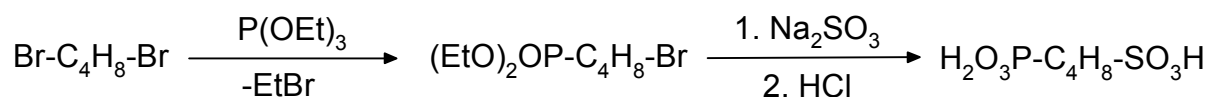
4.3 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf 4-Phosphonobutansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$)

Aufbauend auf den Kenntnissen von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ als Linkermolekül in der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen sollte die Auswirkung der Änderung der aliphatischen Kettenlänge auf die Strukturchemie untersucht werden. Da sehr häufig schichtartige Verbindungen angetroffen werden, deren Verknüpfung über die organischen Reste stattfindet, war es von Interesse ob der Schichtabstand durch längere organische Reste vergrößert werden kann. Außerdem sollte untersucht werden, wie sich das größere flexiblere Linkermolekül auf die Reaktion und die strukturelle Vielfalt der Produkte auswirkt.

4.3.1 Synthesis of 4-Phosphonobutanesulfonic Acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods

Der Artikel wurde in „Crystal Growth & Design“ im Jahr 2008 zur Veröffentlichung angenommen und behandelt die Synthese und Charakterisierung von Metall-Phosphonatosulfonaten unter der Verwendung von 4-Phosphonbutansulfonsäure und Cu^{2+} . Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 8.

4-Phosphonobutansulfonsäure $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ wurde in zwei nucleophilen Substitutionsreaktionen aus 1,4-Dibrombutan ($\text{Br-C}_4\text{H}_8\text{-Br}$) mit Triethylphosphit (P(OEt)_3) und Natriumsulfit (Na_2SO_3) hergestellt (Schema 4.2). Der Ligand wurde mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Infrarotspektroskopie ausführlich charakterisiert.



Schema 4.2 Nucleophile Substitutionsreaktionen zur Herstellung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$.

Die Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte zwei neue Verbindungen: $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$. Im Experiment wurden systematisch kompositionelle Parameter, die sich in einer Änderung des pH-Wertes äußern (Zugabe von NaOH) untersucht. Basierend auf den Röntgenpulverdiffraktogrammen der jeweiligen Reaktionsprodukte konnte ein Kristallisationsdiagramm erstellt werden. Licht- und Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen der kristallinen Produkte erlaubten es, Trends hinsichtlich Kristallgröße in Korrelation mit den Reaktionsparametern zu etablieren. Die Synthese beider Verbindungen konnte erfolgreich in Kulturröhrchen aus Glas in größerem Maßstab durchgeführt werden. Von $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ wurden geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. Hingegen konnten von $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ nur mehrfach verzwilligte Kristalle isoliert werden. Die Strukturanalyse dieser Zwillinge war jedoch ausreichend, um ein Strukturmodell zu erhalten, welches mit Rietveld-Methoden zufrieden stellend verfeinert wurde. In $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ finden sich dreikernige Cluster (Cu_3O_{12}) bestehend aus CuO_5 - und CuO_6 -Polyedern. Die Cluster sind über die organischen Reste zu Schichten verknüpft, welche untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ weist die gleiche Topologie wie die in Kapitel 4.2.6 beschriebene Verbindung $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ auf. Es ist eine Aufweitung des Schichtabstandes zu beobachten. Beide Verbindungen wurden mittels Infrarotspektroskopie, Thermogravimetrie und Suszeptibilitätsmessung charakterisiert.

Synthesis of 4-Phosphonobutanesulfonic Acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods

Andreas Sonnauer, Mark Feyand, and Norbert Stock*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany

Received August 11, 2008; Revised Manuscript Received September 22, 2008

ABSTRACT: The bifunctional linker 4-phosphonobutanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L), was synthesized and characterized in detail and its use in the synthesis of new copper phosphonates was investigated. Thus, a high-throughput (HT) study was started for the systematic investigation of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. An HT experiment comprising 48 individual hydrothermal reactions was performed to systematically investigate the influence of pH of the starting mixture as well as the molar ratio $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_3\text{L}$. Two new compounds $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**) were obtained. On the basis of scanning electron microscope images, the crystal sizes of both compounds were determined and a trend of the crystal size was established. The synthesis of both compounds was up-scaled in glass reactors by a factor of 10. While for **1** suitable single crystals for single-crystal diffraction measurement could be obtained, for **2** only multiple twinned crystals could be found. A structural model could be extracted, which was refined using Rietveld methods. Compound **1** contains a trimeric Cu_3O_{12} cluster composed of two CuO_5 and one CuO_6 polyhedra. These trimers are connected by the $-\text{C}_4\text{H}_8-$ group of the ligand to double layers, which are interconnected via hydrogen bonds to a three-dimensional framework. Compound **2** is built up from CuO_6 polyhedra forming M-O-M layers. These layers are connected by the $-\text{C}_4\text{H}_8-$ groups to a three-dimensional pillared framework. This leads to antiferromagnetic and ferromagnetic interactions at low temperatures for **1** and **2**, respectively. In addition, the results of thermogravimetric investigations and IR spectra are also presented.

Introduction

Inorganic–organic hybrid compounds are an ongoing field of research, due to their potential applications, i.e., in the fields of gas separation, storage, as well as catalysis.^{1–4} In particular, porous hybrid compounds based on metal carboxylates^{5–8} and phosphonates^{9–14} have attracted widespread interest in the past few years. Mixed linker molecules containing two or more different functional groups have been less extensively explored. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds. So far, our focus has been on the use of phosphonocarboxylic acids,^{10,15,16} as well as acids containing iminobis(methylphosphonic) groups, e.g., $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.^{10,16–19} Recently, we have extended our investigations to the use of phosphonosulfonic acids for the synthesis of hybrid compounds. Compared to metal phosphonates and sulfonates, only a very limited amount of data is available for these systems, which are based on rigid phosphonoarylsulfonic acids^{20–26} and the flexible phosphonoethanesulfonic acid.^{27–30} We have extended our work to a larger flexible phosphonosulfonic acid. For the first investigations, we have chosen Cu as the metal, since it often exhibits interesting coordination geometries due to Jahn–Teller distortion, and in some cases, compounds containing uncoordinated copper sites are obtained, e.g., activated HKUST-1,⁶ which are interesting for catalytic applications.^{31,32}

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.^{18,33–35} They permit rapid investigation of a large

parameter space while consuming only a minimum amount of reagents. By 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.³⁶

Here, we report the synthesis and structural characterization of the ligand $\text{H}_2\text{PO}_3-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$ and the high-throughput study of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ that led to the inorganic–organic hybrid compounds $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**). Due to the use of HT methods, the fields of formation are established, which allow scaleup of both syntheses and extraction of trends for crystal growth. The crystal structures are discussed in detail, and TG, IR, and magnetic data are presented.

Experimental Section

Materials and Methods. 4-Phosphonatobutanesulfonic acid was synthesized as described below. All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. The HT X-ray analysis was performed in transmission geometry using a STOE HT powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system.³⁵ MIR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis spectrometer in the spectral range 4000–400 cm^{-1} using the KBr disk method.¹ ^1H , ^{31}P , and ^{13}C solution NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 pulse Fourier transform spectrometer at 300 MHz using CDCl_3 and D_2O as solvents. The magnetic measurements were performed on a Lake Shore Cryomatic AC-susceptometer 7000 at 20 kOe (dc field) in the temperature range 5–300 K. The thermogravimetric analyses were recorded using an NETSCH STA 409 CD analyzer under nitrogen atmosphere (75 mL/min, 30–900 °C, 4 °C/min). CHNS analyses were carried out using an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The semiquantitative elemental analyses were performed using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis.

* 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. stock@ac.uni-kiel.de.

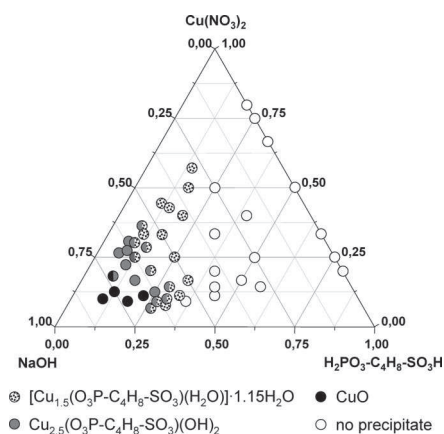


Figure 1. Crystallization diagram of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Results are based on powder XRD measurements.

Synthesis of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$ (H_3L). 4-Phosphonobutane-sulfonic acid was synthesized on the basis of methods previously reported in the literature.^{37,38} Triethylphosphite (101.1 mL, 0.58 mol) was added dropwise to 1,4-dibromobutane (276.6 mL, 2.32 mol) and heated for 1.5 h under nitrogen atmosphere at 100 °C. Unreacted 1,4-dibromobutane and triethylphosphite were removed under reduced pressure (10 mbar) at 80 °C. The colorless residue was identified as diethyl-4-bromobutanephosphonate, $\text{Br}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{PO}_3\text{Et}_2$: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$), 1.90 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.05 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 16.43$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 21.17 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 24.75 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 142$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 32.67 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 33.08 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 16$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 61.35 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}$) ppm; ^{31}P NMR: 32.01 (s) ppm. For the sulfonation, $\text{Br}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{PO}_3\text{Et}_2$ (80.00 g, 293.2 mmol) was added to a solution of anhydrous sodium sulfite (88.46 g, 702.1 mmol) in 200 mL water and heated for 1.5 h under reflux. The sodium ions were exchanged in an ion exchange column with Dowex 50WX8-200 until the solution was sodium-free. The ester groups of the product were hydrolyzed using concentrated HCl. Therefore, 80 mL HCl was added, and the mixture was heated for 48 h under reflux. The solution was evaporated to dryness and the solid dissolved in deionized water. This procedure was repeated several times until no HCl could be detected. The lightly yellow product 63.5 g (yield: 50% based on triethylphosphite) was identified as 4-phosphonobutanesulfonic acid. ^1H NMR (D_2O): $\delta = 1.59$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 1.73 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}$) ppm. ^{13}C NMR (D_2O): $\delta = 21.05$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 25.02 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 25.60 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 158$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 50.40 (s, $-\text{CH}_2-\text{S}$) ppm. ^{31}P NMR: $\delta = 32.8$ (s) ppm. Since the acid is strongly hygroscopic, for the following experiments aqueous solutions were prepared. The concentration and water content were determined by titration with NaOH ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 2.2$). The H_3L -solutions were stored at 4 °C to prevent decomposition.

High-Throughput Experiment. The system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ was investigated by using high-throughput (HT) methods. The multiclave reactor contained 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μL .^{34,35} The hydrothermal reactions were realized at 170 °C for 24 h with a heating and cooling ramp of 5 h. Seven molar ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3\text{L} = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1,$ and $4:1$ were used, and the NaOH content was increased from 0 to 10 mol equiv (based on H_3L). The reaction products of the HT experiment were characterized by powder X-ray diffraction measurements, and the results are given in Figure 1. Exact amounts of starting materials are given in Table S1 in the Supporting Information. A suitable single crystal for the X-ray diffraction measurement of compound **1** and multiple twinned crystals of **2** were obtained from the reaction mixtures with the molar ratio $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_3\text{L}:\text{NaOH} = 1:1:2$ and $2:1:4$, respectively.

Syntheses Scaleup of **1 and **2**.** Larger amounts of compounds **1** and **2** were synthesized in culture tubes with temperature-stable caps (Duran culture tubes 12 × 100 mm D50 FL 14 m.kap, Schott 261351155). For the synthesis of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 265 μL (0.53 mmol) 2 M H_3L , 1060 μL (2.12 mmol) 2

Table 1. Summary of Crystal Data, Intensity Measurement, and Structure Refinement Parameters for $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (1**)**

crystal system	triclinic
space group	<i>P1</i>
<i>a</i> (pm)	511.97(5)
<i>b</i> (pm)	1053.3(1)
<i>c</i> (pm)	1080.0(1)
α (deg)	108.39(1)
β (deg)	95.66(1)
γ (deg)	93.52(1)
volume (10^6 pm ³)	547.3 (1)
<i>Z</i>	2
formula mass (g/mol)	349.09
ρ (g/cm ³)	2.117
μ (mm ⁻¹)	3.300
absorption correction	numerical
total data collect.	5965
unique/obs. data ($I > 2\sigma(I)$)	2531/2103
extinction coeff.	0.0114
<i>R</i> (int)	0.0347
<i>R1</i> , <i>wR2</i> ($I > 2\sigma(I)$)	0.0286/0.0718
<i>R1</i> , <i>wR2</i> (all data)	0.0380/0.0750
GO F	0.994
Δe min/max (e \AA^{-3})	-0.756/0.515

M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 530 μL (1.06 mmol) 2.0 M NaOH, and 680 μL H_2O were combined (final pH of reaction mixture pH = 3). For compound $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), 265 μL (0.53 mmol) 2 M H_3L , 76.8 mg (2.12 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 795 μL (3.18 mmol) 4 M NaOH, and 940 μL H_2O were mixed (final pH of reaction mixture pH = 6). Both mixtures were homogenized by shaking for 2 min and heated at 170 °C for 24 h with a heating and cooling ramp of 5 h. The precipitates were filtered, washed with water, and identified as $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**), respectively. Yields based on the amount of H_3L are 65% and 73% for **1** and **2**, respectively. The compositions of **1** and **2** were also validated by elemental analysis: $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$, $M = 223.41$ g/mol. EDX-measurement: atomic ratio P/S/Cu = 1:1:1.4, found (calcd.) C 13.63 (13.76); H 3.61 (3.55); S 9.16 (9.18). $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$, $M = 325.43$ g/mol. EDX-measurement: atomic ratio P/S/Cu = 1:1:2.5, found (calcd.) C 11.89 (11.78); H 2.44 (2.47); S 7.68 (7.86).

X-ray Structure Analysis. For single-crystal X-ray diffraction experiments, suitable crystals of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**) were selected from the HT experiments by using a polarizing microscope. The single-crystal X-ray diffraction measurement for **1** was performed on a STOE IPDS-1 equipped with a fine-focus sealed tube (Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073$ pm). The data collection for **2** was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode (Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction of **1**, the programs XRED and X-SHAPE were used.³⁹ The crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.⁴⁰ All hydrogen atoms of the $-\text{CH}_2-$ groups were placed onto calculated positions. The hydrogen atoms of the water molecule O9 in compound **1**, as well as the hydrogen atoms of the hydroxide ions O7 and O8 in compound **2**, could not be located in the difference Fourier map. The oxygen atom O9 in compound **1** was refined with an occupation factor of 0.15, which results from the displacement parameter and the TG analysis.

The crystal of compound **2** was multiple twinned and the extracted data could not be refined satisfactorily. However, the observed structure has the same topology as the previously reported structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$.²⁹ The structure model obtained from the multiple twinned crystal of compound **2** was therefore used for a Rietveld refinement in Fullprof2k using the Winplotr software package.⁴¹ The cell parameters obtained from the single-crystal X-ray data were first refined with the WinXPOW software package.³⁹ After the initial refinement of scale factor, unit cell parameters, and profile parameters, the atomic positions were refined with soft constraints only for the $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3^{3-}$ anion. All atoms were refined isotropically. Experimental data and results of the structure refinement for **1** and **2** are given in Table 1 and Table 2, respectively. Selected bond lengths and bond angles of both compounds are summarized in Supporting Information Table S2. The hydrogen bond distances of **1** are sum-

Table 2. Summary of Crystal Data and Rietveld Structure Refinement Parameters for $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2)

formula mass (g/mol)	408.02
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> 1
<i>a</i> (pm)	548.861(4)
<i>b</i> (pm)	955.260(6)
<i>c</i> (pm)	1068.24(1)
α (deg)	70.3957(4)
β (deg)	82.4783(5)
γ (deg)	78.2582(4)
volume (10^6 pm ³)	515.38(4)
<i>Z</i>	2
$\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1})$ (pm)	154.06
number of reflections	441
no. of fitted parameters	61
number of soft constraints	27
R_p, R_{wp}	0.193, 0.191
R_F, R_{Bragg}	0.118, 0.091
χ	2.7

marized in Supporting Information Table S3. The final Rietveld refinement and difference plot is shown in Figure 2.

Results and Discussion

High-Throughput Investigation. In this work, the high-throughput method was used to establish the fields of formation of new compounds in the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ at 170 °C. To investigate compositional parameters, seven different molar ratios $M/\text{H}_3\text{L} = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1,$ and $4:1$ were used in one experiment in parallel, and the amount of NaOH was increased in different steps from 0–10 mol equiv based on H_3L . The starting and final pH values of the individual reaction solutions were identical within the error margins. The results of the HT experiment are based on powder XRD diffraction patterns and are shown in Figure 1. The crystallization diagram shows that in addition to CuO two new compounds $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**) were obtained. Many starting compositions lead to clear solutions, and the fields of formation of the title compounds are clearly defined. Compound **1** is formed in a larger field of formation under more acidic conditions compared to **2**. Single-phase products of compound **1** are formed in the region of molar ratios $\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:2, 2:1:3, 3:1:5, 4:1:8, 1:2:2-3, 1:3:2-5,$ and $1:4:2-4$, which correlates with pH from approximately 2 to 6. At pH values in the range 6–8, single phase products of compound **2** were observed. These pH values correspond to the molar ratios $\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:4, 2:1:5, 1:2:6, 1:3:7,$ and $1:4:8-10$. In some cases, mixtures of both compounds were obtained in the pH region 5–8 with the corresponding molar ratios $\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH} = 1:1:3, 2:1:4, 3:1:6-7, 4:1:10, 1:2:4-5, 1:3:6,$ and $1:4:6$. At pH values higher than $\text{pH} > 8$, the formation of CuO is observed.

The crystallinity and crystal sizes of the reaction products were characterized by scanning electron microscopy (Figure 3), and the products were classified according to their crystal size: large crystals (larger than 80 μm in one dimension), medium crystals (size between 80 and 20 μm in one dimension), and microcrystalline powder (smaller than 20 μm). On the basis of the images, a diagram was established showing the crystal size trends (Figure 4). Regions with small molar ratios $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3\text{L}$ (1:3 and 1:4) promote the growth of larger crystals. This could be due to the more dilute reaction conditions. In the order $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_3\text{L} = 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1,$ and $4:1$, the absolute amount of Cu^{2+} ions increases since the amount of H_3L is kept constant (0.053 mmol) for all reactions (Supporting Information Table

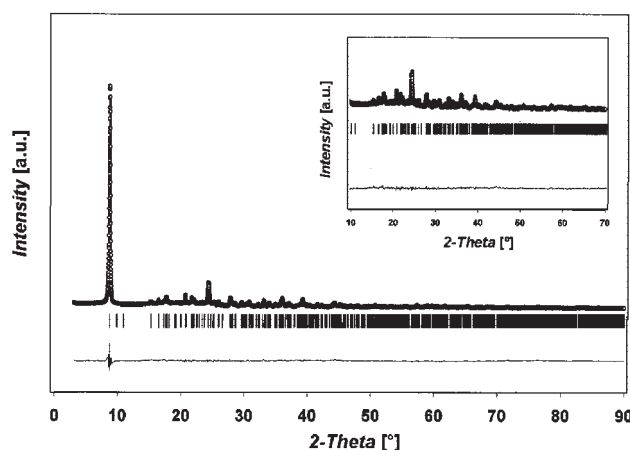


Figure 2. Observed (O) and calculated (line) pattern for the Rietveld refinement of compound **2**. The vertical lines below the patterns indicate the Bragg positions and the bottom curve represents the difference plot of the measured vs calculated pattern.

S1). In addition, small variation in the pH of the reaction mixture could also contribute to these trends.

Crystal Structure Determination. Due to the similar scattering factor of phosphorus and sulfur, a distinction based on the structure refinement is not trivial. This can be unequivocally accomplished by comparing bond lengths with data given in the literature. While in the copper phosphonates $\text{Cu}[\text{HO}_3\text{PCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ and $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}-\{\text{HO}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{H}\}]_n$ ⁴² P–O bond lengths in the range 151.2(2)–156.3(5) pm are observed, the corresponding S–O bond lengths in the copper sulfonates $\text{Cu}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ ⁴³ and $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ⁴⁴ are significantly shorter, 144.3(2)–146.6(1) pm. These values compare well with the bond lengths found in our study where P–O and S–O distances of 149(1)–155.8(2) pm and 143.9(2)–151(2) pm, respectively, are observed.

Crystal structure of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (1**).** The framework contains two crystallographically independent Cu^{2+} ions (Cu1, Cu2) and one 2-phosphonatobutanesulfonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3$)³⁻ ion, as well as three water molecules (O7 coordinated and O8, O9 uncoordinated). Cu1 is coordinated 6-fold by oxygen atoms through four P–O–Cu and two S–O–Cu bonds, whereas Cu2 is surrounded by five oxygen atoms through two S–O–Cu and two P–O–Cu bonds. The coordination sphere of Cu2 is accomplished by one coordinated water molecule (O7). The oxygen atoms act as end on (O2, O3, O4) as well as bridging ligand atoms (μ -O1, μ -O6), which connect the CuO_6 unit over two edges with two CuO_5 units to form Cu_3O_{12} clusters (Figure 5). These clusters are interconnected by the $-\text{C}_4\text{H}_8-$ group along the *c*-axis and by the phosphonate and sulfonate groups along the *a*-axis to form double layers, which are held together by hydrogen bonds with the water molecule (O8···O5 (284.8(4) pm), O8···O3 (285.9(4) pm), O8···O9 (280.8(14) pm), O7···O5 (279.5(3) pm), and O7···O8 (265.7(4) pm) as shown in Figure 6. The atom O5 of the sulfonate group does not coordinate to the Cu^{2+} ions, but is involved in hydrogen bonding to the adjacent double layer (Figure 5).

Crystal Structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2**).** The three-dimensional framework has the same topology as the structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$.²⁹ The structure includes four crystallographic independent Cu^{2+} ions (Cu1, Cu2, Cu3, Cu4) and one 2-phosphonatobutanesulfonate

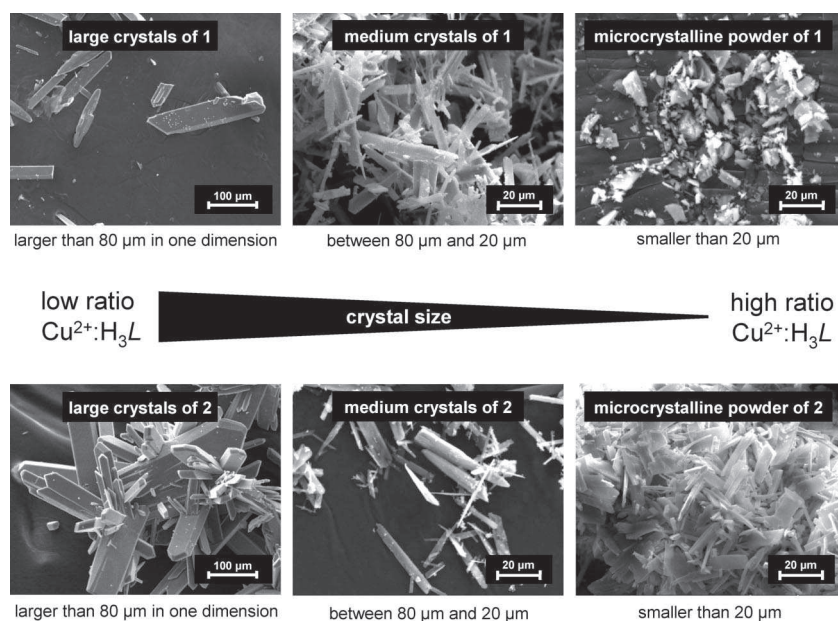


Figure 3. Scanning electron microscope (SEM) images of representative samples for compounds **1** and **2**. A trend of crystal size is observed from high to low molar ratios of $\text{H}_3\text{L}/\text{Cu}^{2+}$.

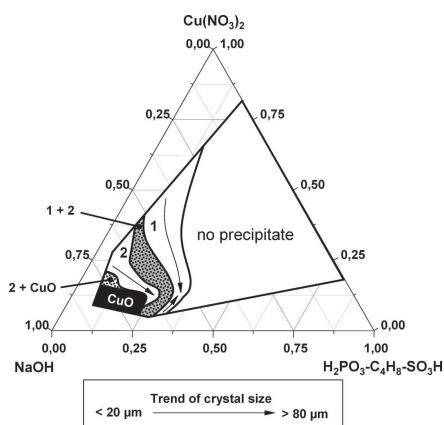


Figure 4. Trend diagram of the crystal size for compounds **1** and **2**. Larger crystals of both compounds were obtained in regions with high $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}/\text{Cu}^{2+}$ ratios, whereas microcrystalline powder is mainly obtained in regions with low $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}/\text{Cu}^{2+}$ ratios.

$(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)^{3-}$ ion, as well as two hydroxide ions (O7, O8). Each copper ion is coordinated 6-fold by oxygen atoms to form CuO_6 polyhedra. The copper ions Cu2, Cu3, and Cu4 are coordinated by four $\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3^{3-}$ ions, each through two P-O-Cu and S-O-Cu bonds, respectively. The coordination spheres are completed by two hydroxide ions for Cu2 ($2 \times \text{O}8$) and for Cu3 and Cu4 ($2 \times \text{O}7$). The oxygen atoms act as end on (O1) as well as bridging ligand atoms ($\mu\text{-O}2$, $\mu\text{-O}3$, $\mu\text{-O}4$, $\mu\text{-O}6$, $\mu_3\text{-O}7$, $\mu_3\text{-O}8$). Thus, corner-, edge-, and face-sharing CuO_6 polyhedra are observed, which form extended Cu-O-Cu layer in the ab -plane (Figure 7a). These layers are interconnected through the $-\text{C}_4\text{H}_8$ - groups to a three-dimensional pillared framework (Figure 7b). The short interatomic distances $\text{O}7 \cdots \text{O}5$ pm and $\text{O}8 \cdots \text{O}5$ of 275(3) and 291(3) pm, respectively, indicate the presence of hydrogen bonds.

The structural chemistry of metal phosphonosulfonates is strongly determined by the flexibility of the ligand and the presence of additional coligands during the synthesis. The

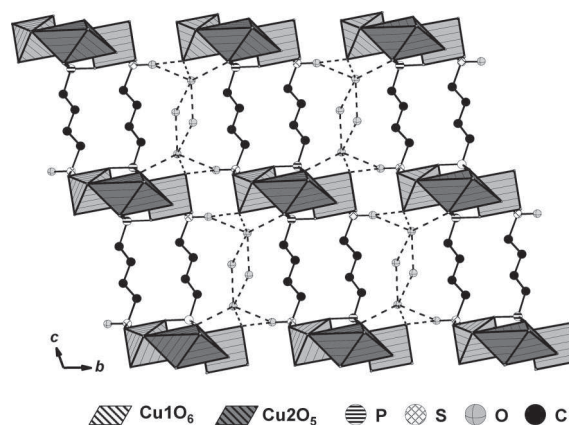


Figure 5. In the structure of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$, Cu_3O_{12} clusters are observed. These are interconnected by the $-\text{C}_4\text{H}_8$ - groups to double layers, which form a three-dimensional framework by hydrogen bonds (dotted lines). H-atoms have been omitted for the sake of clarity. CuO_6 polyhedra are shaded in gray.

use of phosphonosulfonic acids with rigid organic linker molecules, i.e., phosphonoarylsulfonic acids, together with phen or bipy ligands lead to di-, tetra-, or hexanuclear metal-phosphonoarylsulfonate clusters ($\text{M} = \text{Ln}^{3+}$,²¹ Zn^{2+} ,²² Mn^{2+} ,²⁵ Cd^{2+}).²⁶ In contrast, in the absence of coligands, the flexible phosphonoalkylsulfonic acids $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_n\text{H}_{2n}\text{-SO}_3\text{H}$ ($n = 2, 4$) have yielded compounds with extended M-O-M structures as layers $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_n\text{H}_{2n}\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ with $n = 2$ ²⁹ and 4 (title compound **2**), chains $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$,²⁷ $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$,²⁸ and $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$,²⁹ trimeric cluster in $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$,²⁹ as well as isolated M-O polyhedra in $\text{Er}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$.³⁰ We have now found two members of a series $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_n\text{H}_{2n}\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ with $n = 2, 4$ of phosphonosulfonates with the same topology. The expansion of the alkyl chain from $n = 2$ to 4 leads to an expansion of the interlayer distance from 831 to 1067 pm, which corresponds to the insertion of two CH_2 groups (252 pm,

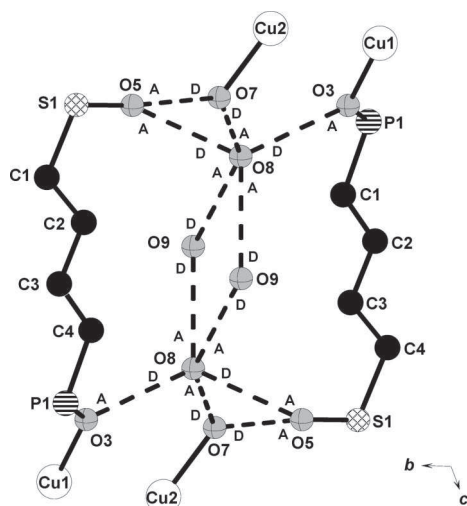


Figure 6. Hydrogen bonding scheme of compound **1**. Donor and acceptor atoms are marked with D or A, respectively.

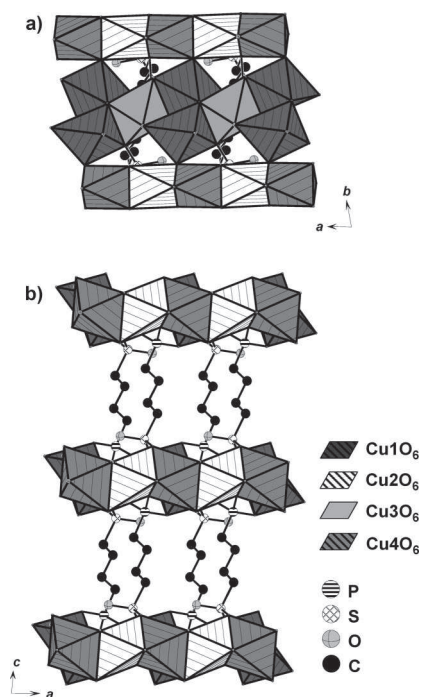


Figure 7. (a) M-O-M layer of CuO_6 polyhedra in the ab -plane in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**). (b) Interconnection of the M-O-M layers by the $-\text{C}_4\text{H}_8-$ groups. H-atoms omitted for the sake of clarity. CuO_6 polyhedra are shaded in gray.

calculated with $\alpha = 109.47^\circ$ and $\text{C}-\text{C} = 154$ pm) in an alkyl chain in staged conformation. While the chemistry of phosphonosulfonates has just been developed, many diphosphonate structures are known that exhibit a corresponding expansion of the interlayer distance upon extension of the organic group. These diphosphonates $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{45,46} containing the anion $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{PO}_3)^{4-}$ ($n = 2-5$) have a similar pillared structure and contain M-O-M layers, which are composed of $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ octahedra and $\text{CuO}_4(\text{OH}_2)$ distorted square pyramids, respectively. Due to the reduced charge of the $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)^{3-}$ ion in comparison to $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{PO}_3)^{4-}$, a different M-O-M connectivity of the layer is observed and OH^- ions have to be incorporated in the structure. Accordingly, the diphos-

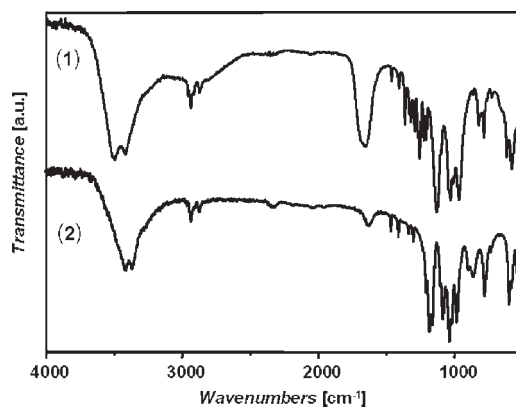


Figure 8. IR spectra of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**).

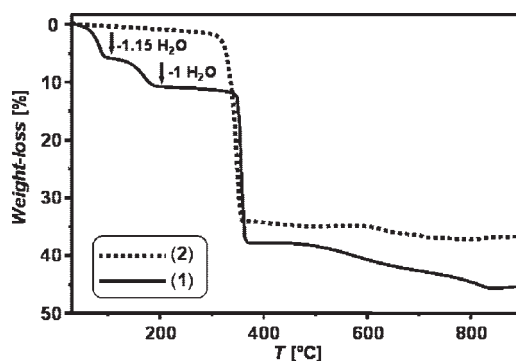


Figure 9. Thermogravimetric investigation of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**).

phonate compounds are synthesized under acidic conditions and H_2O molecules are incorporated to accomplish the coordination sphere of the copper ions. In contrast, $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (**2**) is obtained from slightly acidic to basic reaction conditions. Using more acidic reaction conditions led in this case to a reduction of the M-O-M connectivity as observed in compound **1**.

Infrared Spectroscopy Study. The title compounds were studied by IR spectroscopy (Figure 8). The IR spectra of **1** and **2** are similar and exhibit typical bands between 1250 and 950 cm^{-1} that are due to stretching vibrations of a tetrahedral CPO_3^- and CSO_3^- groups; however, the individual bands cannot be assigned unambiguously. Bands in the region $3000-2800$ cm^{-1} are due to CH_2 stretching vibrations, and the corresponding deformation vibration can be observed at $1470-1370$ cm^{-1} . Both compounds exhibit several broad bands in the region between 3550 and 3100 cm^{-1} , which are due to extensive hydrogen bonding of the sulfonate group with water molecules in **1** and with hydroxide ions in **2**. The corresponding deformation bands can be observed at 1645 cm^{-1} and 1632 cm^{-1} , respectively.

Thermal Study. To investigate the thermal stability of the title compounds, TG analyses have been performed (Figure 9). The TG diagram of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**) shows three steps of weight loss. Between 30 and 90 $^\circ\text{C}$, the loss of 1.15 lattice water molecules per formula unit can be observed (observed 5.89% , calcd 5.93%), which is accordance with the crystal structure. Between 90 and 210 $^\circ\text{C}$, a loss of a second water molecule can be observed (observed 5.20% , calcd 5.16%). The dehydrated compound can be heated up to 340 $^\circ\text{C}$ without significant weight loss. At higher temperatures, the

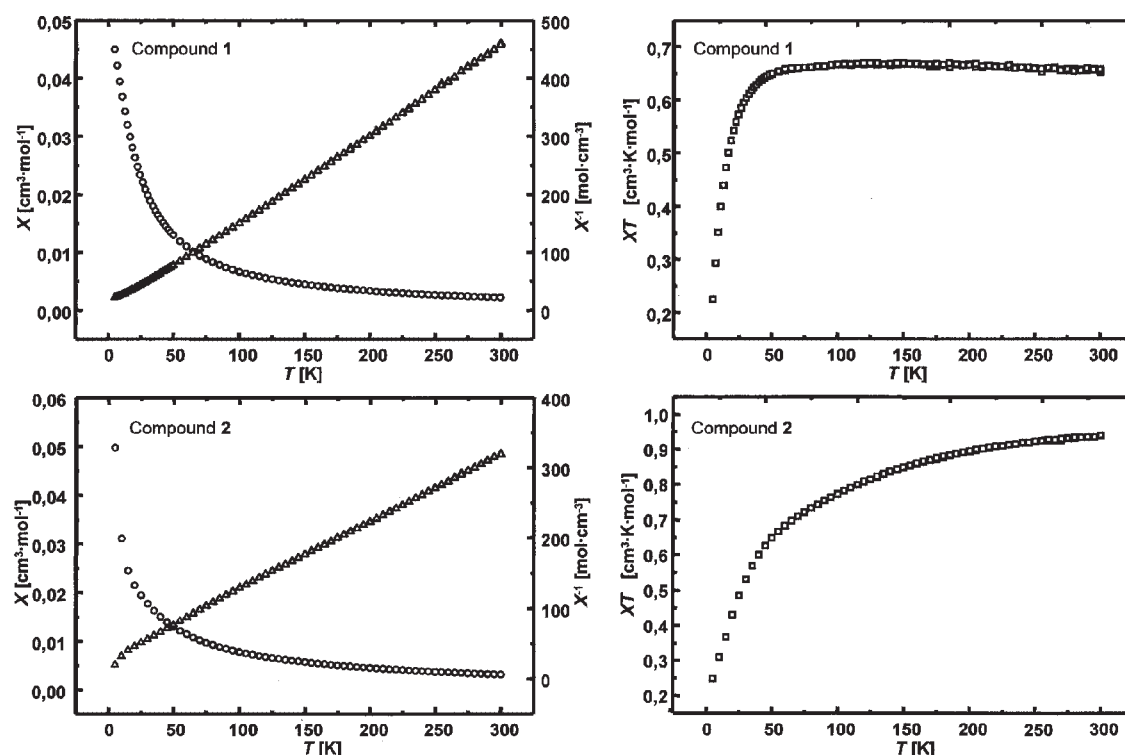


Figure 10. Magnetic measurement of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2).

decomposition of the organic moiety takes place (total weight loss 37.2%). $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2) shows a high thermal stability up to 310 °C; only 1.25% weight loss due to adsorbed water is observed. At higher temperatures, the decomposition of the ligand takes place with a total weight loss of 37.0%.

Magnetic Measurements. The title compounds were characterized by magnetic measurements. Figure 10 shows the inverse magnetic susceptibility (χ^{-1}), susceptibility (χ), and $\chi \cdot T$ plotted as a function of temperature (5–300 K). Compound 1 exhibits Curie–Weiss behavior in the temperature range 75–300 K, and the data were least-squares fitted by the Curie–Weiss equation $\mu_M = C/(T - \theta)$ with $C = 0.65 \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\theta = 2.6 \text{ K}$. An effective magnetic moment of $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ per metal ion was calculated, which compares well with the theoretical value of $1.73 \mu_B$ for a d^9 system with one unpaired electron. The χ^{-1} vs T plot indicates ferrimagnetic interactions between the copper centers at low temperatures. Compound 2 exhibits Curie–Weiss behavior in the range 100–300 K, and the least-squares fit by the Curie–Weiss equation was performed with $C = 1.05 \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\theta = -36.2 \text{ K}$. An effective magnetic moment of $\mu_{\text{eff}} = 1.81 \mu_B$ was observed. The $\chi \cdot T$ vs T plot indicates weak antiferromagnetic interactions below 260 K.

Conclusion

Two new copper phosphonatobutanesulfonates $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2) were discovered in a high-throughput investigation of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. Due to the HT approach, the fields of formation as well as trend for the growth of crystals were established. The syntheses of both compounds were successfully scaled up. The synthesized compounds exhibit trinuclear M–O–M clusters (1) as well as extended M–O–M layers (2). The pillared compound 2 has the same topology as the previously reported compound $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ ²⁹

and an expansion of the interlayer distance from 831 to 1067 pm could be observed. Further experiments with the expanded ligand 4-phosphonbutanesulfonic acid are underway to investigate the influence of the flexible alkyl group on the structural chemistry.

Acknowledgment. The authors thank Priv.-Doz. Dr. Christian Näther and Dr. Peter Mayer (Ludwig-Maximilian-University, Munich) for the acquisition of the single-crystal data of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2), respectively, Maren Rasmussen and Henning Lühmann for magnetic measurement. This work is supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) STO 643/2-2.

Supporting Information Available: CCDC 697528 and 697527 for 1 and 2, respectively, contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via the Internet at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html. Detailed reaction parameters of the high-throughput investigation. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2338.
- (2) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- (3) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (4) Maeda, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47.
- (5) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (6) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (7) Férey, G.; Mellot-Drazniewski, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (8) Biemmi, E.; Bein, T.; Stock, N. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 363.
- (9) Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.

- (10) Bauer, S.; Müller, H.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.
- (11) Brunet, E.; José de la Mata, M.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 619.
- (12) Brunet, E.; José de la Mata, M.; Alhendawi, H. M. H.; Cerro, C.; Alonso, M.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J. C. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1424.
- (13) Groves, J. A.; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- (14) Li, J.; Meng, L.; Sun, Z.-G.; Liu, Z.-m.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Zhu, Y.-Y.; Lu, X.; Liu, L.; Zhang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 211.
- (15) Stock, N.; Bein, T. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384.
- (16) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- (17) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
- (18) Bauer, S.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857.
- (19) Bauer, S.; Marrot, J.; Devic, T.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9998.
- (20) Benedetto, A. F.; Squattrito, P. J.; Adani, F.; Montoneri, E. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 207.
- (21) Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9780.
- (22) Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424.
- (23) Adani, F.; Casciola, M.; Jones, D. J.; Massinelli, L.; Montoneri, E.; Rozière, J.; Vivani, R. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 961.
- (24) Deacon, G. B.; Harika, R.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 634.
- (25) Du, Z.-Y.; Prosvirin, A. V.; Mao, J.-G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9884.
- (26) Du, Z.-Y.; Li, X.-L.; Liu, Q.-Y.; Mao, J.-G. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1501.
- (27) Sonnauer, A.; Näther, C.; Höpfe, H. A.; Senker, J.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968.
- (28) Sonnauer, A.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473.
- (29) Sonnauer, A.; Stock, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, accepted.
- (30) Sonnauer, A.; Stock, N. **2008**, submitted.
- (31) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- (32) Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353.
- (33) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939.
- (34) Stock, N.; Bein, T. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207.
- (35) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- (36) Sebastian Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2008**, in press.
- (37) Eberhard, A.; Westheimer, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 253.
- (38) Montoneri, E.; Ricca, G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *55*, 111.
- (39) *XRED version 1.19, X-Shape version 1.06, WinXPOW version 2.11*, Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1999.
- (40) Sheldrick, G. M. *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- (41) (a) Fullprof2k, Winplotr (January 2006) Rodriguez, J. *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Toulouse, France, 1990, 127. (b) Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378*, 118.
- (42) Fu, R.-B.; Wu, X.-T.; Hu, S.-M.; Zhang, J.-J.; Fu, Z.; Du, W.-X. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2739.
- (43) Charbonnier, P. F.; Loiseau, R. F. H. *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 3759.
- (44) Fan, S.-R.; Xiao, H.-P.; Zhang, L.-P.; Zhu, L.-G. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m1833.
- (45) Arnold, D. I.; Ouyang, X.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2020.
- (46) Poojary, D. M.; Zhang, B.; Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12550.

CG8008865

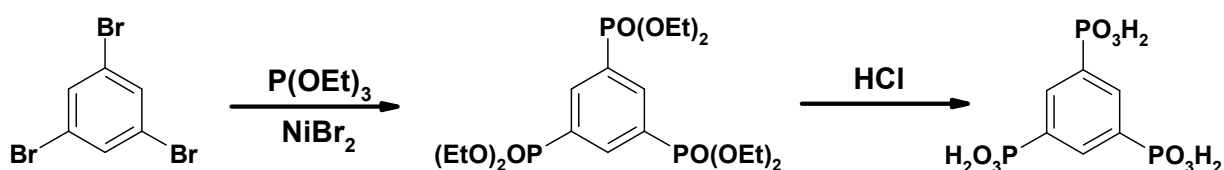
4.4 Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure

Im Bereich der kristallinen porösen anorganisch-organischen Hybridverbindungen gehören die Metall-Carboxylate zu den wichtigsten Vertretern. Als organischer Linker hat sich die Trimesinsäure (1,3,5-(HOOC)₃C₆H₃) als besonders geeignet erwiesen. Es konnten Verbindungen mit stabilen dreidimensionalen Porensystemen und großen spezifischen Oberflächen erhalten werden. Prominente Beispiele sind z.B. MIL-100 (Cr₃OH(H₂O)₃O-[C₆H₃(COO)₃]₂·nH₂O oder HKUST-1 (Cu₃(C₆H₃(COO)₃)₂(H₂O)₃). Eine Substitution der Carbonsäuren durch Phosphonsäuren wurde bisher kaum untersucht, sollte sich aber durch eine stark erweiterte Koordinationsfähigkeit des Liganden auszeichnen. Da lediglich eine Untersuchung basierend auf der Verwendung von Cu²⁺ und zusätzlichen Koliganden zu Beginn der Arbeit bekannt war, wurde eine Hochdurchsatz-Untersuchung unter Einsatz von Zn²⁺ durchgeführt.

4.4.1 The First Zinc-1,3,5-Benzenetriphosphonates with Luminescence Properties Explored by High-Throughput-Methods

Der Artikel wurde in „Dalton Transaction“ im Jahr 2008 eingereicht und behandelt die Synthese und Charakterisierung von Zink-Phosphonaten unter der Verwendung von 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 9.

Es wird die Synthese von 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]$ ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol über eine Nickel-katalysierte Phosphonierung beschrieben (Schema 4.3).



Schema 4.3 Nickel-katalysierte Phosphonierung von 1,3,5-Tribrombenzol zu 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure.

Der so erhaltene Ligand wurde anschließend in einer Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Im Mittelpunkt des Interesses stand hierbei der Einfluss der kompositionellen Parameter $\text{Zn}^{2+}:(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3:\text{NaOH}$ auf die Produktbildung. Basierend auf röntgenpulverdiffraktometrischen Messdaten konnte ein Kristallisationsdiagramm für das beschriebene System sowie die Phasenstabilitätsbereiche zweier neuer Verbindungen $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ und $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ bestimmt werden. Die Struktur von $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ hingegen wurde ausschließlich als mikrokristallines Produkt erhalten und die Struktur wurde aus Pulverdaten gewonnen. Das Strukturmodell wurde anschließend mit Rietveld-Methoden verfeinert. Beide Verbindungen enthalten dimere Einheiten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (NaZnO_9 und Zn_2O_9). In $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ bestehen diese aus tetraedrisch koordinierten Zn^{2+} - und oktaedrisch koordinierten Na^+ -Ionen. Im Gegensatz dazu sind in $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ Dimere aus oktaedrisch koordinierten Zn^{2+} zu finden. Die Ligand-Ionen liegen in der ersten Verbindung helical und in der zweiten Verbindungen alternierend gestapelt vor und werden über die Metall-Ionen zu einem dichten Gerüst vernetzt. Neben thermogravimetischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden die Verbindungen mittels Lumineszenzspektroskopie untersucht. Beide Verbindungen zeigen weißliche Lumineszenz unter UV-Anregung im sichtbaren Bereich (Peakmaximum bei 345 bzw. 336 nm), die auf π - π^* Übergänge zurückzuführen sind.

The First Zinc-1,3,5-Benzenetriphosphonates with Luminescence Properties

Andreas Sonnauer,^a Nathalie Guillou,^b Henning A. Höppe,^c Norbert Stock^{*a}

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXX 200X

First published on the web Xth XXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

The systematic exchange of carboxylic acid groups in the BTC ligand by phosphonic acid groups led finally to 1,3,5-benzenetriphosphonic acid, (H₂O₃P)₃C₆H₃ (BTP). This ligand was used in the first high-throughput investigation on zinc phosphonates. Therefore compositional parameters in the system Zn(NO₃)₂/BTP/NaOH were systematically screened in 48 individual reactions with our high-throughput method. The two new compounds Na₂Zn₂[(HO₃P)₃C₆H₃]₂ (**1**) and Zn₂[(H₂(O₃P)₃-C₆H₃] (**2**) were found and their fields of formation were established in a crystallization diagram. The structure of **1** was solved from single-crystal data, whereas the structure of **2** was solved from powder data and refined with the Rietveld method. The bi-metallic compound **1** is built up from helical stacked (HO₃P)₃C₆H₃³⁻ anions, which are connected by NaZnO₉ dimers to a three-dimensional structure. In **2** Zn₂O₉ dimers connect stacked [H₂(O₃P)₃C₆H₃]⁴⁻ anions, each twisted by 60°, to a three-dimensional structure. Both compounds show broad band luminescence in the visible range (maxima at 345 nm for **1**, and at 336 nm for **2**) under UV excitation (272/275 nm) which is due to π-π* transitions of the phosphonates. In addition, compound **1** shows phosphorescence with a decay time of 1.37(2) s.

Introduction

The research on inorganic-organic hybrid materials is of great scientific and industrial interest due to their potential application i.e. in the fields of gas separation and storage, sensors application or as catalysts.¹⁻⁴ Especially porous hybrid compounds based on metal carboxylates⁵⁻⁷ and phosphonates⁸⁻¹¹ have been in the focus of many studies in the past few years.

The chemistry of metal carboxylates is well known due the existence of inorganic building units which can be connected by organic linkers to form metal-organic frameworks (MOFs). The use of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC, C₆H₃(COOH)₃) has been very successful in this aspect, and led to a large number of compounds. In this series of compounds some fascinating materials such as HKUST-1 (Cu₃(C₆H₃(COO)₃)₂(H₂O)₃),¹² and MIL-100 [Cr₃(F)(H₂O)₃(μ₃-O)(C₆H₃(COO)₃)₂].nH₂O (n~28)¹³ were found. Especially for metal carboxylates the concept for a rational design of porous compounds, based on the inorganic building units, is often successful and pore size and functionality can be tuned by expanding or modification of the ligands.¹⁴ In contrast to metal phosphonate chemistry there seems 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.¹⁵

We are interested in the use of polyfunctional phosphonic acids containing two or more functional groups for the synthesis of functionalized porous hybrid compounds. So far our focus has been on the use of phosphonoalkylsulfonic,¹⁶⁻¹⁹

phosphonocarboxylic acid²⁰⁻²³ ligands with iminobis-(methylphosphonic) ((H₂O₃P-CH₂)₂N-CH₂C₆H₄-COOH)²⁴ moieties and tetraphosphonic acids (1,2,4,5-(H₂O₃PCH₂)₄C₆H₄)).^{25,26}

Center of interest is now the investigation of a step by step exchange of carboxylic acid groups by phosphonic acid groups in the BTC ligand in order to investigate the structural consequences depending on the extended coordination possibility and charge of the phosphonate group. The first investigation on 5-Phosphonoisophthalic acid (HO₂C)₂-C₆H₃PO₃H₂ led to a large number of compounds with a large structural variability with different M-O-M motifs.^{20,23} A twofold substitution of carboxylic acid groups by phosphonic acid groups is up to now completely unexplored. The full substitution of all carboxylic groups of BTC led to 1,3,5-benzenetriphosphonic acid (BTP), which is only described in one article in the synthesis of hybrid compounds. This study deals with compounds based on Cu²⁺ and/or co-ligands.²⁷ The obtained three-dimensional compounds contain isolated as well as multinuclear clusters depending on the presence and type of co-ligand.

Herein we report the first systematic high-throughput study of the system Zn(NO₃)₂/BTP/NaOH/H₂O that led to the two new compounds Zn₂Na₂[(HO₃P)₃C₆H₃]₂ (**1**) and Zn₂(H₂(O₃P)₃-C₆H₃) (**2**).

Results and discussion

High-throughput investigation

For the systematic investigation of the system Zn(NO₃)₂/BTP/NaOH/H₂O high-throughput methods were applied. This methodology allows a fast and efficient investigation of a large part of the parameter space while employing identical reaction conditions such as time,

temperature, heating rate, etc. for all 48 reaction vessels. The system was investigated under hydrothermal conditions at 170 °C and the reaction products were characterized by powder XRD measurements. The results are shown in the ternary crystallization diagram in Fig. 1. Two new zinc phosphonates were obtained $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) and $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**). The synthesis conditions of **1** are very sensitive to small changes in the parameter spaces. Pure phase products of **1** are obtained at molar ratios $\text{Zn}^{2+}:\text{BTP}:\text{NaOH} = 1:1:3, 2:1:4-6, 3:1:6-7, 4:1:8$. Compound **2** is formed in a large field of formation (pure phase products: molar ratios $\text{Zn}^{2+}:\text{BTP}:\text{NaOH} = 1:2:0-3, 1:3:0-3, 1:4:0-2$). Due to the special filtration technique exact quantitative yields could not be given. For **1** only small amounts ~1-2 mg per reaction and for **2** ~1-5 mg per reaction were obtained. However, for the characterization of the compounds larger amounts of the compounds were needed. Therefore scale-up syntheses were performed. Only compound **2** could be scaled-up using larger glass reactors. To get larger amounts of **1** a HT reactor was prepared with 48 identical starting materials ($\text{Zn}^{2+}:\text{BTP}:\text{NaOH} = 2:1:5$). The reaction products were identified by powder XRD measurements and the pure phase compounds were combined to yield 52 mg.

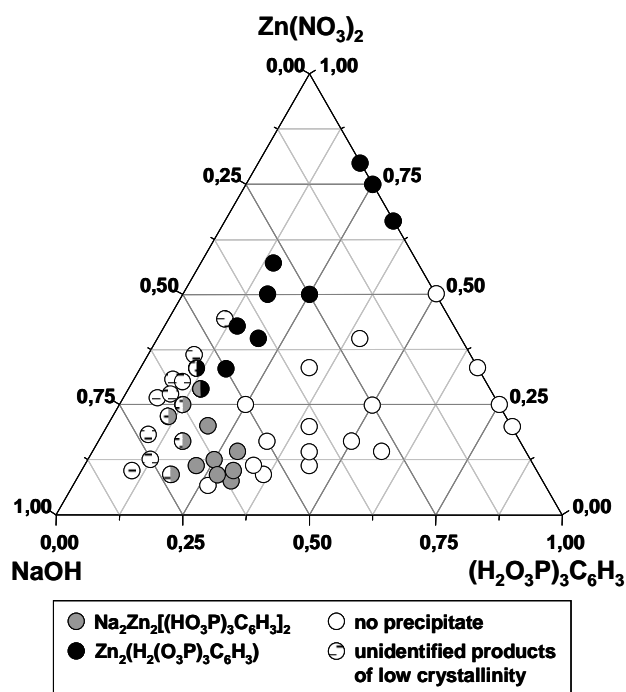


Fig. 1 Crystallization diagram of the system $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ led to the two new compounds $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) and $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**).

Crystal structure of $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**)

The asymmetric unit of **1** (Fig. S1, ESI[†]) contains two Zn^{2+} (Zn1 , Zn2) and Na^+ (Na1 , Na2) cations, as well as two independent $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions. The coordination spheres of the Na^+ and Zn^{2+} ions are given in Fig. 2. The Zn1O_4^- and Zn2O_4^- -tetrahedra, as well as the Na1O_6^- and Na2O_6^- -polyhedra are connected over corners by the μ -oxygen atoms

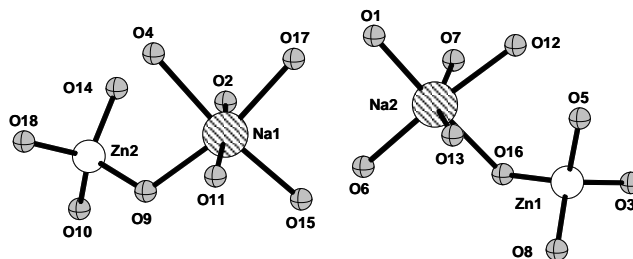


Fig. 2 Coordination spheres of Na1 , Na2 , Zn1 , and Zn2 in $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**).

O9 and O16 to dimers Na1Zn2O_9 and Na2Zn1O_9 , respectively. The coordination behavior of the $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions is given in Fig. 3. Every phosphonate group is singly protonated; however only two protons per anion could be located from the difference Fourier map. The protons are involved in strong hydrogen bonds between the two ligand molecules (first oxygen is donor, second acceptor: $\text{O15}\cdots\text{O1}$, $\text{O2}\cdots\text{O14}$, $\text{O4}\cdots\text{O13}$, $\text{O12}\cdots\text{O5}$, $\text{O17}\cdots\text{O6}$, $\text{O7}\cdots\text{O11}$). Detailed hydrogen bond lengths and angles are summarized in Table S2. The $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions are stacked helical along the c -axis. These pillars of $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions are connected by the NaZnO_9 (Fig. 4 and 5).

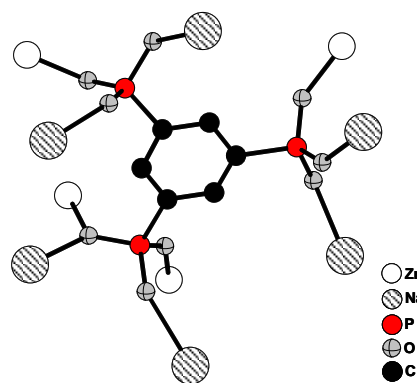


Fig. 3 Oxygen-metal coordination modes of the ligand in $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**).

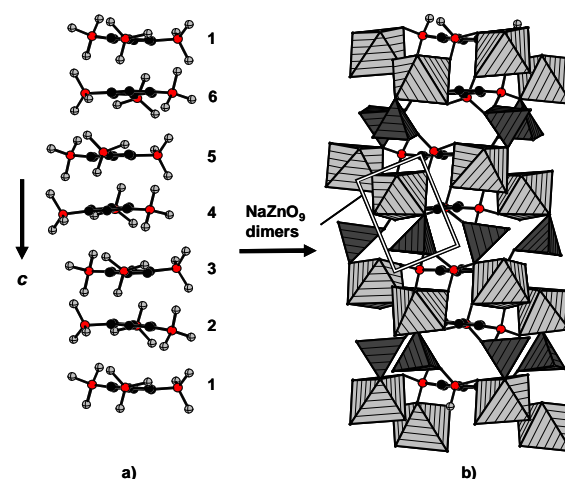


Fig. 4 a) Helical stacked $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions in **1** along the c -axis, which are connected by the NaZnO_9 dimers as shown in b). NaO_6 polyhedra are shaded in light grey; ZnO_4 -tetrahedra are shaded in dark grey.

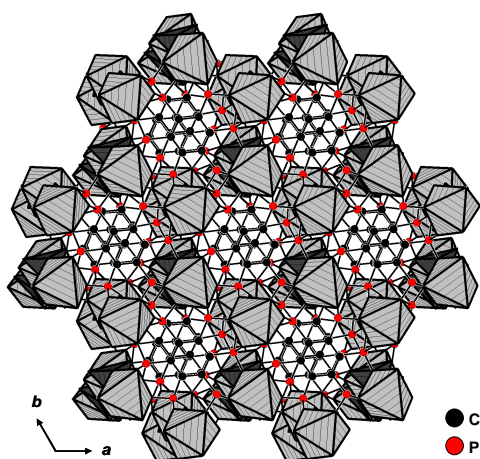


Fig. 5 Connection of the helical stacked $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ ions of **1** in the ab -plane by ZnNaO_9 dimers. NaO_6 polyhedra are shaded in light grey, ZnO_4 -tetrahedra are shaded in dark grey. H-atoms are omitted for the sake of clarity.

Crystal structure of $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**)

The crystal structure of $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ was solved from powder data in the space group $P6_3/m$ (no. 176). The resulting asymmetric unit (Fig. S2, ESI[†]) consists of one Zn^{2+} ion, and a structure fragment of the $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ion (O1, O2, P1, C1, C2) due to the high symmetry. The full coordination sphere of the $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ion is shown in Fig. 6. The interatomic distance of $\text{O1}\cdots\text{O1}$ [282.7(6) pm] is the only possibility for hydrogen bonding in the network due to 15 geometric reasons. The structure is composed of stacked $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ions along the c -axis (Fig. 7a), each twisted against by 60° , and distorted octahedrally surrounded Zn^{2+} ions. The ZnO_6 polyhedra are connected by three $\mu\text{-O2}$ atoms into face-sharing Zn_2O_9 dimers. The anions are connected by these Zn_2O_9 dimers (Fig. 7b) along the c -axis as well as in the ab -plane to form a three dimensional dense structure (Fig. 8).

Infrared spectroscopy

The title compounds were studied by IR spectroscopy (Fig. S3, ESI[†]). All compounds exhibit typical bands in the region between 1310 and 920 cm^{-1} that are due the stretching vibrations of the $\text{P}=\text{O}$ and $\text{P}-\text{O}$ groups; however, the

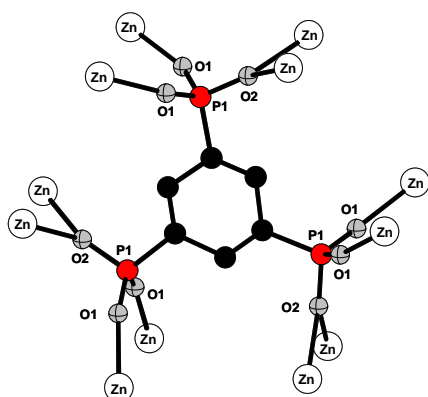


Fig. 6 Oxygen-metal coordination modes of the $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ion in **2**.

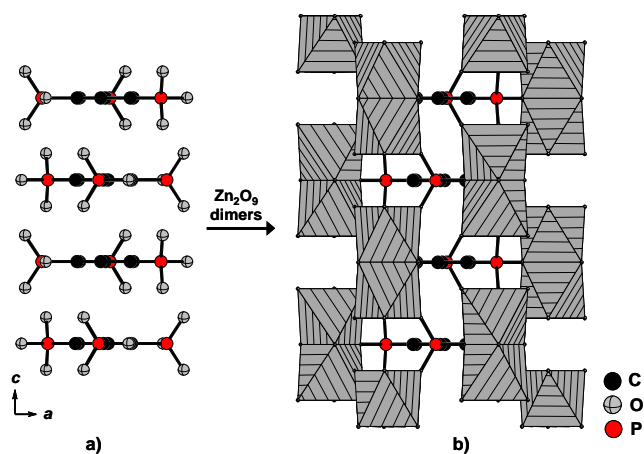


Fig. 7 a) Stacked $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ions in **2** along the c -axis are connected by the ZnO_9 dimers as shown in b). Zn_2O_9 dimers are shaded in light grey.

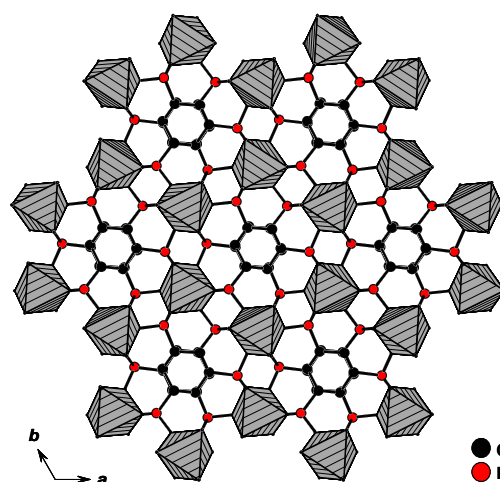


Fig. 8 Connection of the stacked $[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ ions of **2** in the ab -plane by the Zn_2O_9 dimers. Zn_2O_9 dimers are shaded in light grey.

individual bands cannot be assigned unambiguously. The aromatic C-P stretching vibrations appear in the regions 1582-1580 cm^{-1} and 1410-1408 cm^{-1} .²⁸ Weak broad bands in the region 2770 - 2282 cm^{-1} are due to P-OH and PO-H stretching vibrations.²⁸ The broadened bands indicate hydrogen bonds, which are supported by the crystal structure and the interatomic distances. The broad weak band in the region 3700-3300 cm^{-1} is due to traces of water in KBr and the corresponding deformation vibration appears at 1630 cm^{-1} .

Luminescence spectroscopy

Both compounds exhibit broad band luminescence under UV excitation (Fig. 9) due to $\pi\text{-}\pi^*$ transitions of the phosphonates. **1** is best excited at 275 nm and shows an emission band ranging from 300 to 450 nm with a maximum emission at 345 nm. This emission can be observed even if the excitation source has been switched off, i.e. phosphorescence, with a decay time of 1.37(2) s. **2** is best excited at 272 nm and shows an emission band ranging from 310 to 450 nm with a maximum emission at 336 nm.

One rather often observes a significant increase of phospho-

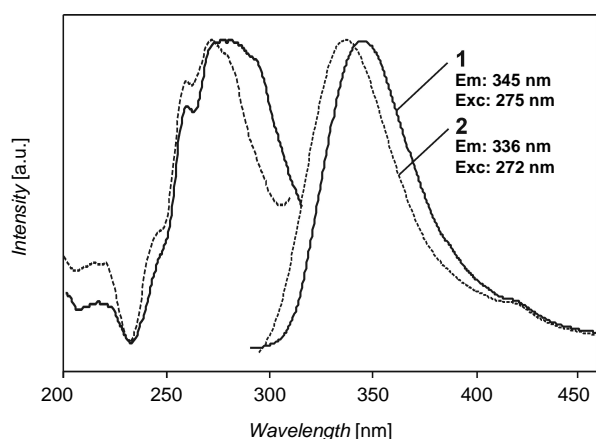


Fig. 9 Luminescence excitation and emission spectra of $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**, continuous lines) and $\text{Zn}_2[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]$ (**2**, dashed lines).

rescence intensity caused by a coordination of complex ions to heavier atoms like zinc(II) due to a so-called heavy-atom effect. With increasing atom number these ions promote intersystem crossings leading to quenching of fluorescence and increasing phosphorescence, which has been convincingly confirmed by theoretical calculations on Mg and Zn porphyrins.²⁹ Apparently, the interaction between the zinc and the phosphonate is stronger in compound **1**. This is confirmed by the structural data which give shorter Zn-O distances in **1** (tetrahedral coordination) compared with **2** (octahedral coordination).

Thermal study

The thermal properties of compounds **1** and **2** were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) under argon atmosphere (Fig. S4, ESI[†]). The TGA curve of $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) shows two steps of weight losses. Up to 360 °C no significant weight loss is observed. Starting from this temperature up to 420 °C a weight loss of 6.8 % due to the condensation of the six hydrogenphosphonate groups per formula unit is observed (calcd. 6.7 % = $-3\text{H}_2\text{O}$ molecules). At temperatures higher than 460 °C decomposition of the organic part takes place. The decomposition products of the individual weight-losses can not be clearly associated. $\text{Zn}_2[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]$ (**2**) decomposes in a very similar way. Up to 260 °C no significant weight loss can be observed. At higher temperatures up to 500 °C two weight losses are found, which are not clearly distinguishable. The first weight loss of 4.3 % ends at approximately 260-270 °C and is due to the condensation of two hydrogen phosphate groups per formula unit (calcd. 4.0 % = $-1 \text{H}_2\text{O}$ molecule). The second weight loss of 2.4 % and the weight losses at higher temperatures are due to the decomposition of the organic part and can not be clearly assigned.

Discussion

The chemistry of metal trimesates is well investigated. Due to the trigonal symmetry of BTC it tends to form three-dimensional frameworks. Especially with zinc many structures are known, which show a large structural diversity due to the high flexibility of the coordination number of zinc.

Often the formation of well known structure motifs e.g. “paddle wheel” or trimeric clusters are observed.³⁰⁻³² When one of the carboxylic acid groups of the BTC ligand is substituted by a phosphonic acid group (5-phosphon-isophthalic acid) the structural chemistry is changing to higher dimensional M-O motifs like M-O-M chains or layers.^{22,23} A twofold substitution of the carboxylic acid groups by phosphonic acid groups is up to now completely unexplored. The full substitution of the carboxylic acid groups by phosphonic acids (BTP) is only rarely explored in the synthesis of inorganic organic hybrid compounds. Only three compounds based on Cu^{2+} and BTP are reported. In two of the compounds additional co-ligands (4,4'-bipy, tbpy) were used.²⁷ Without co-ligands isolated CuO_5 -units and tetranuclear Cu_4O_{18} -cluster are observed in $\{\text{Cu}_6[\text{C}_6\text{H}_3(\text{PO}_3)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, which were connected by two stacked $[(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{6-}$ ions into a three-dimensional framework. Using 4,4'-bipy as co-ligand isolated CuN_2O_3 polyhedra were observed in $\text{Cu}\{\text{C}_6\text{H}_3[\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{PO}(\text{OH})_2]\}(\text{bipy})$, which were bridged by the organic body of bipy to form one-dimensional chains. The chains are linked together by the $[\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{PO}(\text{OH})_2]^{2-}$ ion. Using tbpy as co-ligand tetranuclear Cu_4O_{14} clusters were observed in $\{\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{PO}_2(\text{OH})]_2[\text{PO}_3](\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. The clusters are linked by the BTP ligands and further linked by tbpy linkers to form a channel-sized 3D framework. In contrast to these compounds the title compounds $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) and $\text{Zn}_2[\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]$ (**2**) contain NaZnO_9 and Zn_2O_9 dimers, as well as $\text{H}_{6-x}(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3^{x-}$ ($x = 3$ and 4) anions, respectively, and form dense three-dimensional frameworks. The mixed metal dimers in **1** exhibit a different topology (tetrahedral $\text{ZnO}_4 + \text{octahedral NaO}_6$), as in **2** where face connected octahedral ZnO_9 dimers are formed. This lead in **1** to a helical arrangement of the $(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3^{3-}$ ions and in **2** to 60° alternating stacked $\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3^{4-}$ ions. In both compounds the dimers connect the stacked anions into three-dimensional structures.

The framework architecture of the title compounds is also different to most of the metal phosphonates based on diposphonic acids, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}_2$, with layered and pillared-layered structures.³³⁻³⁶ In contrast to metal carboxylates in metal phosphonates chemistry there seem to be left too many unknown factors for controlling the structure such as the high coordination flexibility of the phosphonate group and a structural design of frameworks as often reported in the synthesis of MOF compounds could not be transferred easily.

Experimental section

Materials and methods

1,3,5-Benzenetriphosphonic acid (BTP) was synthesized based on a literature procedure.^{37,38} 1,3,5-Tribromobenzene was purchased from ABCR with a purity of 98 %. The yellowish powder was purified by sublimation to yield a white solid. Triethylphosphite (Fluka 98%) was distilled to avoid hydrolyzed ethyl groups in the following reaction. All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. High-throughput X-ray

analysis was carried out in transmission geometry using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) system.³⁹ MIR 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 in argon (75 ml/min, 30 – 900 °C, 4 °C/min) using a NETSCH STA 409 CD Analyzer. CHNS analyses were performed on an Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The semi quantitative elemental analyses were performed using a Phillips ESEM XL 30 hot cathode scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) EDAX analyzer for elemental analysis. Photoluminescence analyses for powders of compound **1** and **2** were performed at room temperature on a Perkin-Elmer LS55 fluorescence spectrometer equipped with a Xe discharge lamp (equivalent to 20 kW for 8 μs duration) and a gated photomultiplier with modified S5 response. The spectra have been corrected for excitation and emission.

20 Synthesis of 1,3,5-Benzenetriphosphonic acid (BTP)

24.0 ml (172 mmol) 1,3,5-trimethylbenzol and 3.00 g (9.53 mmol) 1,3,5-tribromobenzene were refluxed for 20 min under nitrogen. The mixture was cooled down to 70 °C and nickel(II)bromide (180 mg, 0.82 mmol) was added followed by heating up at 160 °C (nitrogen atmosphere) while stirring. Triethylphosphite (9.56 ml, 55.8 mmol) was added dropwise over a period of 3 h at 160 °C. During the addition the color of the mixture turns blue and discolors when the triethylphosphite has reacted. After the addition had been completed, the reaction mixture was heated for 3 h at 160 °C. The volatile 1,3,5-trimethylbenzol were distilled off under vacuum (10 mbar) at 70 °C. Chromatography of the residue was performed on a column of silica gel eluted with a mixture of trichloromethane and methanol (100:1). A viscous colorless liquid was obtained: hexaethyl-benzene-1,3,5-triphosphonate (yield: 2.54 g (54 %)). R_f 0.12-0.15 (silica gel plate with fluorescent indicator 254 nm). ^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.37 (m, 3H, C_6H_3), 4.16 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 138.2 (t, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz), 130.1 (dt, $^1J_{\text{PC}} = 190.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz), 62.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz), 16.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz) ppm. ^{31}P NMR: δ = 16.0 (s) ppm. IR (KBr): 2983, 2933, 2900, 1726, 1580, 1445, 1393, 1257, 1020, 967, 844, 792, 553 cm^{-1} . For hydrolysis of the phosphonic esters hexaethyl-benzene-1,3,5-triphosphonate (2.54 g, 5.22 mmol), concentrated hydrochloric acid (30 ml), and distilled water (20 ml) were refluxed for two days. The mixture was evaporated to dryness and a white-grayish solid was obtained. The solid was dissolved in distilled water and evaporated several times until no HCl could be detected. The final product with a yield of 1.61 g (26 %) (yield based on used 1,3,5-tribromobenzene) was identified as 1,3,5-benzenetriphosphonic acid (BTP). ^1H NMR (D_2O): δ = 8.14 (t, $^3J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz, 3H, C_6H_3) ppm. ^{13}C NMR (D_2O): δ = 134.7 (t, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz), 132.9 (dt, $^1J_{\text{PC}} = 167.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz), 55 ppm. ^{31}P NMR: δ = 13.7 (s) ppm. IR (KBr): 3341, 3095, 2889, 2301, 1644, 1407, 1139, 997, 947, 916, 891, 807, 693, 538, 471 cm^{-1} .

High-throughput investigation

The system $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{BTP}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ was investigated using high-throughput methods. The heating of the high-throughput system was performed with a time-heating profile (heat up to 170 °C in 10 h, hold 170 °C for 48 h, cool down to room temperature in 10 h). The custom made high-throughput reactor system contains 48 PTFE inserts each with a maximum volume of 300 μL .^{39,40} Ratios of $\text{Zn}^{2+}:\text{BTP}$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1 and 4:1) were investigated and the NaOH content was increased in different steps from 0-10 mol equivalents based on the amount of BTP. The reactions were performed starting from aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1.0 or 2.0 M) and NaOH (2.0 or 4.0 M). The ligand BTP is only slightly soluble in water. For easy dispensing the ligand was dispersed in water (1.0 mol/l) by ultrasonication. The ligand-dispersion is stable up to 2 h. After this period a re-dispersion is necessary to ensure a homogeneous distribution of BTP. Detailed information on the exact amounts of starting materials employed are given in Table S1 (ESI[†]). The reaction products were characterized by powder X-ray diffraction. The crystallization diagram of the system $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{BTP}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ is given in Fig. 1. A suitable single-crystal of **1** for single-crystal X-ray diffraction was obtained from the reaction with the molar ratio $\text{Zn}^{2+}:\text{BTP}:\text{NaOH} = 1:2:4$.

Scale-up synthesis for $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**)

To obtain larger amounts of the title compounds scale-up syntheses were performed. Only $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**) could be successfully scaled-up. For the synthesis a glass reactor (DURAN[®] CULTURE TUBES 12x100 MM D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155) was used. Therefore, a 1.0 M mol/l BTP dispersion (247 μl , 0.25 mmol), 2.0 M aqueous $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution (370 μl , 0.75 mmol), 2.0 M aqueous NaOH (247 μl , 0.50 mmol), and 136 μl H_2O were combined. The mixture was homogenized by shaking for one minute and then heated (heat up to 170 °C in 10 h, hold 170 °C for 48 h, cool down to room temperature in 10 h). The solid (67 mg) was filtered and washed with water (yield: 61 % based on BTP) and identified as $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$, $M = 444.78$ g/mol; EDX-measurement: atomic ratio P:Zn = 3:2; Elemental analysis: found: C 16.69, H 1.60; calcd.: C 16.21, H 1.13.

Crystallography

X-ray structure analysis

A suitable crystal of $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) was carefully selected from the HT experiment using a polarizing microscope. Crystal X-ray diffraction was performed on an Enraf Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with a rotating anode (Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the program SADABS⁴¹ was used. The crystal structure was solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.⁴² The crystal was racemically twinned and refined with the TWIN and BASF commands in SHELXTL. The

Table 1 Crystallographic data and refinement parameters for **1**

Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ O ₁₈ P ₆ Na ₂ Zn ₂
<i>M_r</i>	806.08
Crystal system	Trigonal
Space group	<i>P</i> 3 ₂
<i>a</i> /pm	929.32(1)
<i>c</i> /pm	2280.36(3)
<i>V</i> /(10 ⁶ pm ³)	1705.55(3)
<i>Z</i>	3
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	2.356
<i>F</i> (000)	1200
Absorption coefficient/mm ⁻¹	2.664
Flack parameter	0.458(8)
<i>GoF</i> on <i>F</i> ²	1.035
<i>R</i> _{int}	0.0526
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0371, 0.0782
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ^a (all data)	0.0554, 0.0854
Δρ _{max} , Δρ _{min} /e Å ⁻³	0.665, -0.877

$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|; wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Table 2 Selected bond lengths (pm) for Zn₂Na₂[(HO₃P)₃C₆H₃]₂ (**1**)

Zn1-O8	190.3(2)	P1-O1	150.5(2)
Zn1-O3A	190.8(2)	P2-O4	158.7(3)
Zn2-O10	190.5(2)	P3-O7	156.9(2)
Zn2-O9	196.1(2)	P4-O10	149.8(2)
Na1-O2	238.8(3)	P5-O13	149.8(2)
Na1-O4B	258.8(3)	P6-O16	152.0(2)
Na2-O1	236.1(3)	P1-C3	180.0(3)
Na2-O7C	254.2(3)	C1-C6	139.8(4)

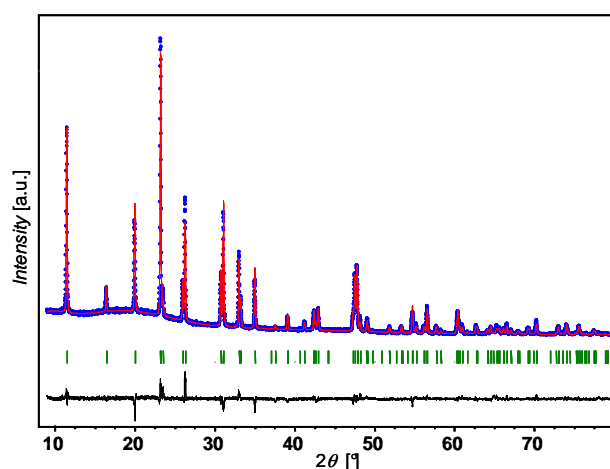
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: *x*-1, *y*-1, *z*; B: *x*, *y*-1, *z*; C: *x*+1, *y*+1, *z*.

structure has been refined in the chiral space group *P*3₂ (no. 145). All hydrogen atoms of benzene ring were placed onto calculated positions with fixed isotropic displacement parameters (*U*_{iso}(H) = 1.2**U*_{eq}(C)) and were refined using a riding model with d(C-H) = 96 pm. Only two hydrogen atoms of the three hydrogenphosphonate groups per molecule were found in the difference Fourier map and free refined with a fixed temperature factor *U*_{iso}(H) = 1.2. Experimental data and results of the structure determination are given in Table 1. Selected bond distances are summarized in the Table 2. Hydrogen bond distances are presented in Table S2 (ESI[†]).

Structure solution from powder data and Rietveld refinement of Zn₂(H₂(O₃P)₃C₆H₃) (**2**)

Extractions of the peak positions, pattern indexing and Rietveld refinement were carried out with the TOPAS program.⁴³ A hexagonal unit was found unambiguously with satisfactory figure of merit (*GoF* = 75). Systematic extinctions were consistent with a 6₃ screw axis and the *P*6₃/*m* space group was first chosen to solve the structure. Calculations were performed with the EXPO package, using EXTRA for extracting integrated intensities and SIR97 for direct methods structure solution.⁴⁴ A list of 120 reflections was extracted in the angular range 8–80°(2θ). According to the degree of diffraction overlap, 55.35 % of these reflections were statistically considered as independent and the whole structural model was found unambiguously from the E-map with the highest figure of merit. No hints for a necessary change to a space group with lower symmetry have occurred.

However, the obtained asymmetric unit allows not the addition of protons for charge neutrality. From reasons of symmetry, the unequivocally determination of the hydrogen atoms on potential sites is in this space group not possible. The atomic coordinates were then used as a starting model in the Rietveld refinement. At the final stage, Rietveld refinement involved the following parameters: 12 atomic coordinates, 1 thermal factors, 1 scale factor, 1 zero point, 2 cell parameters, 15 background parameters and 7 ones to model the evolution of asymmetric diffraction lines shape. Soft restraints were maintained on the C-C bondlengths of the benzene ring. The final Rietveld plot (Fig. 10) corresponds to satisfactory crystal structure model indicator (*R*_{Bragg} = 0.053) and profile factors (*R*_P = 0.050 and *R*_{WP} = 0.068). Experimental data and results of the Rietveld refinement are given in Table 3. Selected bond distances are summarized in Table 4.

**Fig. 10** Final Rietveld plot of Zn₂(H₂(O₃P)₃C₆H₃) (**2**). The difference curve is represented below, vertical green bars mark the Bragg reflection positions.**Table 3** Crystallographic data and Rietveld refinement parameter for **2**

Empirical formula	C ₆ H ₅ O ₉ P ₃ Zn ₂
<i>M_r</i>	444.78
Crystal system	Hexagonal
Space group	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>
<i>a</i> /pm	886.14(2)
<i>c</i> /pm	754.19(2)
<i>V</i> /(10 ⁶ pm ³)	512.88(2)
<i>Z</i>	2
Wavelength λ(CuKα)/pm	154.06
No. of reflections	122
No. of fitted structural parameters	14
No. of soft restraints	2
<i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>	0.050, 0.068
<i>R_{Bragg}</i> , <i>GoF</i>	0.053, 1.68

Table 4 Selected bond lengths (pm) for Zn₂(H₂(O₃P)₃C₆H₃) (**2**)

Zn1-O1	207.2(5)	P1-O1	148.5(5)
Zn1-O2A	220.7(4)	P1-O2	148.1(5)
C1-C2	143.2(7)	P1-C2	175.9(9)
C1-C2B	140(1)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: 1-*x*, -*y*, ½+*z*; B: 2-*x*+*y*, 1-*x*, *z*.

Conclusions

Employing our high-throughput methodology the system Zn(NO₃)₂/BTP/NaOH was investigated. The two new compounds Na₂Zn₂[(HO₃P)₃C₆H₃]₂ (**1**) and Zn₂(H₂(O₃P)₃-C₆H₃) (**2**) were discovered and their fields of formation were established (Fig. 1). Both compounds contain M-O dimers, which connect stacked H_{6-x}(O₃P)₃C₆H₃^{x-} (x = 3 and 4) ions, respectively, into a three-dimensional framework. Both compounds show luminescence properties in the visible range under UV excitation (excitation at 272/275 nm, emission between 300 and 450 nm).

High-throughput methods are a fast and efficient tool in the discovery of new compounds and their fields of formation. Thus, further high-throughput experiments using the BTP ligand, which is very variable in the coordination and deprotonation state, in combination with di-, tri-, and tetra-valent metal ions are under investigation. These investigations should contribute to a better understanding of the structural chemistry in this class of compounds.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Peter Mayer (LMU, München) for the acquisition of the crystal data of Zn₂Na₂[(HO₃P)₃C₆H₃]₂ (**1**), Dr. Gerhard Peters (CAU, Kiel) for NMR-spectroscopy and Inke Jess (CAU, Kiel) for thermogravimetric measurement. This work is supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG - STO 643/2-2).

Notes and references

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany. Fax: +49-431-880-1675; Tel: +49-431-880-1775; E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

^b Lavoisier Institute, UMR CNRS 8180, University of Versailles, Avenue des Etats-Unis 45, F 78035 Versailles, France. E-mail: nathalie.guillou@uvsq.fr

^c Institute of Inorganic and Analytic Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, Albertstrasse 21, D 79104 Freiburg, Germany. E-mail: henning.hoeppe@ac.uni-freiburg.de

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Detailed reaction parameters of the high-throughput investigations. CCDC reference numbers 705224 (**1**) and 705224 (**2**). See DOI: 10.1039/b000000x/

- 1 S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 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.*, 2006, **16**, 626.
- 4 K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 47.
- 5 H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- 6 M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S.H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227.
- 7 E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, *Solid State Sci.*, 2006, **8**, 363.
- 8 C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1451.
- 9 S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9464.
- 10 E. Brunet, M. José de la Mata, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 619.

- 11 E. Brunet, M. José de la Mata, H. M. H. Alhendawi, C. Cerro, M. Alonso, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1424.
- 12 S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- 13 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296.
- 14 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M.O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **295**, 469.
- 15 K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 47.
- 16 A. Sonnauer, C. Näther, H.A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9968.
- 17 A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 473.
- 18 A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 5038.
- 19 A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.*, 2008, in press, DOI:10.1021/cg8008865.
- 20 S. Bauer, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 131.
- 21 N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1384.
- 22 S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5882.
- 23 S. Bauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 3111.
- 24 S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 145.
- 25 P. Kaempfe, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 714.
- 26 N. Stock, N. Guillou, J. Senker, G. Férey, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 575.
- 27 D. Kong, J. Zon, J. McBee, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 977.
- 28 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley: New York Vol. 3, 2001, 220.
- 29 B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Phys.*, 2005, **315**, 215.
- 30 O.M.Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2861.
- 31 J. He, Y. Zhang, Q. Pan, J. Yu, H. Ding, R. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 90, 145.
- 32 Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3682.
- 33 N. Stock, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 1089.
- 34 K. Barthelet, M. Nogues, D. Riou, G.Férey, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4910.
- 35 G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 291.
- 36 C. Lei, J.G. Mao, Y.Q. Sun, H.Y. Zeng, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6157.
- 37 S.A. Reiter, B. Assmann, S.D. Nogai, N.W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 1140.
- 38 M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004 3240.
- 39 N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 749.
- 40 N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 1207.
- 41 Sheldrick, G.M. SADABS. Version 2. Multi-Scan Absorption Correction. University of Göttingen, Germany, 2001.
- 42 G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS* Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.
- 43 *TOPAS version 4.1*: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data Bruker AXS Ltd, 2004.
- 44 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 339.

4.5 Chromhaltiges MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure

Auf der Suche nach immer leistungsfähigeren Materialien für die Gasspeicherung, -trennung, Katalyse, etc. sind Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften gefragt. Die Verbindungsklasse der Metal-Organic-Frameworks (MOFs) ist ein potentieller Kandidat diesen Anforderungen gerecht zu werden. Ein herausragendes Beispiel hierfür stellt die Verbindung MIL-101¹ dar (MIL = Matériel Institut Lavoisier). Diese basiert auf Terephthalat-Ionen ($\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2$)²⁻ und dreiwertigen Metall-Ionen ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) und weist die Zusammensetzung $[\text{M}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3] \cdot \text{Gastmoleküle}$ (*Gastmoleküle* = H_2O , EtOH, etc.) auf. Es handelt sich um eine hoch poröse Verbindung, die von großen Kanälen und Poren durchzogen ist. Hervorzuheben sind hierbei die sehr hohe scheinbare spezifische Oberfläche von $S_{\text{Langmuir}} = 5900 \pm 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie die hohe thermische und chemische Stabilität.

Oft besitzen MOFs einen modularen Aufbau, d.h. sie bestehen aus organischen Linkermolekülen und anorganischen Knotenpunkten (z.B. M-O Clustern). In solchen Verbindungen kann das Linkermolekül durch längere bzw. modifizierte organische Säuren ausgetauscht werden und man gelangt zur gleichen Strukturtopologie, jedoch mit größeren bzw. modifizierten Poren.²⁻⁴ Daher wurde in dieser Arbeit die Synthese von chromhaltigen MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure untersucht. Neben der Synthese sollte die Verbindung detailliert charakterisiert werden.

4.5.1 Struktur und Eigenschaften von MIL-101

Die Kristallstruktur von MIL-101, $[\text{M}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3] \cdot \text{Gastmoleküle}$, ist sehr komplex und konnte nicht mit den Standardstrukturbestimmungsverfahren aufgeklärt werden. Ausführliche Analysen der Verbindung in der Gruppe von Prof. Férey lieferten Hinweise, dass als anorganisches Strukturmotiv trimere M-O Clustereinheiten (Abbildung 4.8a) vorhanden sind, wie sie in vielen Metall(III)-Carbonsäurekomplexen beobachtet wurden. Basierend auf diesen Kenntnissen wurden Struktursimulationen im Realraum mit Strukturfragmenten durchgeführt.¹ Mit dieser Methode gelang es schließlich ein Strukturmodell zu finden, das anschließend mit Rietveld-Methoden verfeinert wurde. MIL-101 kristallisiert im bereits aus der Literatur für Zeolithe bekannten Strukturtyp MTN.⁵ Dieser Strukturtyp besteht aus eckenverknüpften Tetraedern, die zwei unterschiedliche Käfige ausbilden. Im Fall von MIL-101 sind diese SiO_4 -Tetraeder durch so genannten „Super-Tetraeder“ (ST) aus trimeren M-O Clustern und Terephthalat-Ionen aufgebaut. Dabei sitzen die trimeren Einheiten auf den Ecken und die Terephthalat-Ionen auf den Kanten des Tetraeders (Abbildung 4.8b). Diese ST

bilden eckenverknüpft pentagonale und hexagonale Ringe aus, deren Fensterdurchmesser 12 Å bzw. 14 Å × 16 Å betragen (Abbildung 4.9). Aus diesen ringförmigen Baueinheiten werden zwei unterschiedliche Arten von Käfigen aufgebaut (Abbildung 4.10a). Der kleine Käfig (20 ST, $\varnothing_{\text{Käfig}} = 29 \text{ \AA}$, $V_{\text{Käfig}} = 12700 \text{ \AA}^3$) besteht aus kantenverknüpften pentagonalen Ringen, der große Käfig (28 ST, $\varnothing_{\text{Käfig}} = 34 \text{ \AA}$, $V_{\text{Käfig}} = 20600 \text{ \AA}^3$) aus pentagonalen und hexagonalen Ringen. Das Verhältnis beider Käfige in der Struktur beträgt $\text{Käfig}_{\text{groß}}:\text{Käfig}_{\text{klein}} = 1:2$. Das Gerüst ist von einem dreidimensionalen Porensystem durchzogen (Abbildung 4.10b).

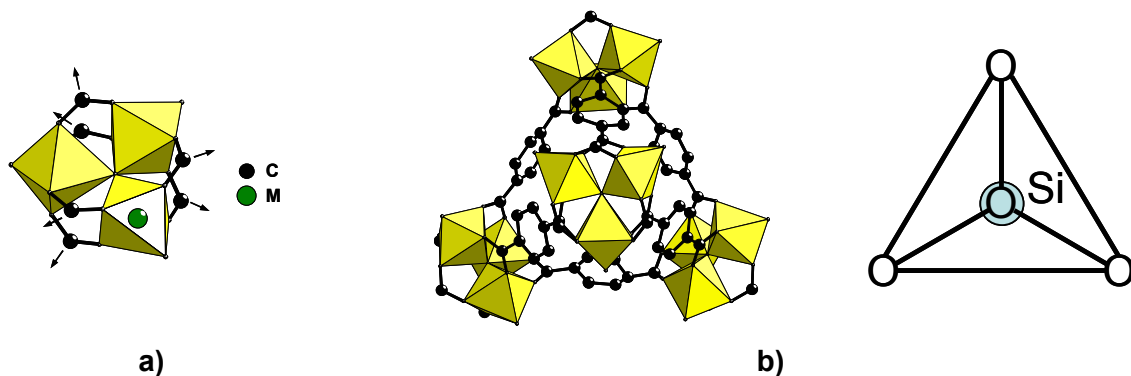


Abbildung 4.8 a) Trimere M-O Cluster in MIL-101 $[M_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_3]$ -Gastmoleküle). Die Metallzentren sind verzerrt oktaedrisch umgeben und werden über die Carboxylat-Gruppen an den Ecken bzw. zentral über ein $\mu_3\text{-O}$ -Atom verknüpft. b) Super-Tetraeder in MIL-101 bestehend aus trimeren Clustern (Ecken) und Terephthalat-Ionen (Kanten) im Vergleich mit einem SiO_4 -Tetraeder. MO_6 -Polyeder sind in gelb dargestellt.

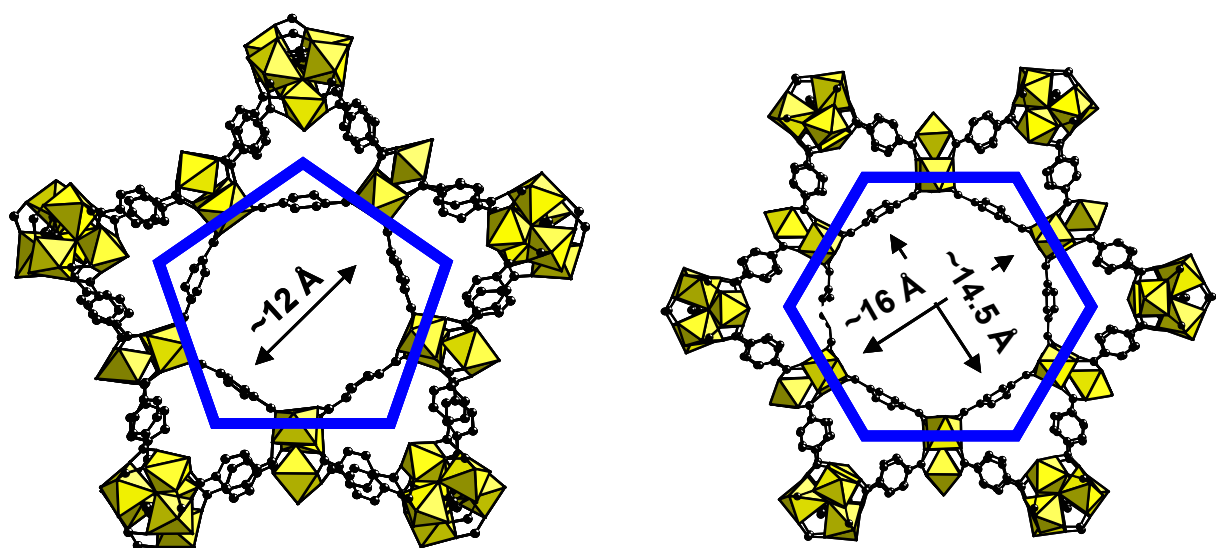


Abbildung 4.9 Die Super-Tetraeder (ST) werden zu pentagonalen und hexagonalen Ringen in MIL-101 verknüpft. MO_6 -Polyeder sind in gelb dargestellt.

Nach der Synthese ist das Porensystem von MIL-101 mit Terephthalsäuremolekülen, Lösungsmittelmolekülen etc. blockiert. Um das Porensystem zugänglich zu machen, d.h. zu aktivieren, muss über Extraktionsschritte der Poreinhalt entfernt werden. Dies geschieht häufig durch eine solvothermale Nachbehandlung bzw. mit diversen stark verdünnten heißen Lösungsmittelgemischen (z.B. H₂O/EtOH in Kombination mit NH₄F und HF). Nach dem Extraktionsschritt schließt sich noch eine thermische Aktivierung an, was aufgrund der guten thermischen Stabilität von Cr-MIL-101 (in Luft bis ca. 275 °C) kein Problem darstellt. Der Einfluss der Aktivierung kann gut anhand von Messungen der spezifischen Oberfläche von MIL-101 mittels Stickstoffadsorption bei 77 K nachgewiesen werden. Dabei zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen aktivierten ($S_{\text{Langmuir}} = 5900 \pm 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und nicht aktivierten Proben ($S_{\text{Langmuir}} = 4500\text{-}5500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

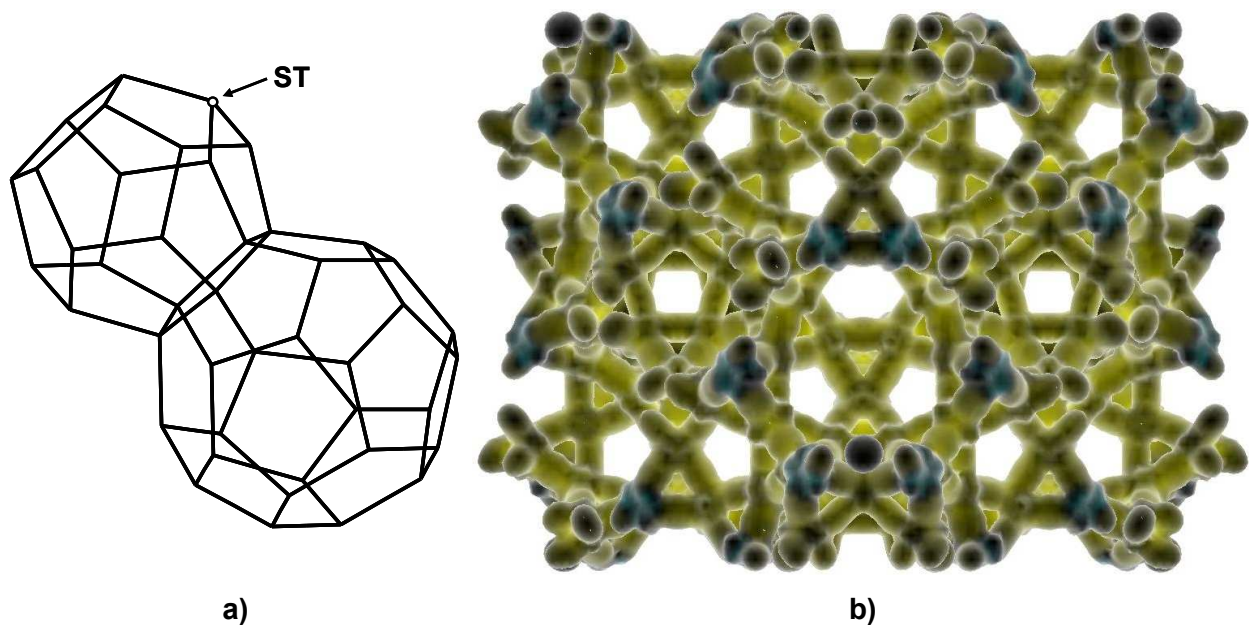


Abbildung 4.10 a) Aus Super-Tetraedern aufgebaute Käfige in MIL-101. b) Die Struktur ist von einem dreidimensionalen Porensystem durchzogen (dargestellt ist die Einheitszelle von MIL-101 mit gerendeter Oberfläche in Blickrichtung [0 1 -1]). Die Oberfläche basiert auf den jeweiligen Van-der-Waals-Radien der Atome des Gerüsts.⁶

4.5.2 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von MIL-101 basierend auf 2,6-Naphthalindicarbonsäure

A) Synthese

Die Synthese von MIL-101 basierend auf 2,6-Naphthalindicarbonsäure (MIL-101_NDC) lässt sich in die Bereiche 1) Vorversuche und 2) Syntheseoptimierung aufteilen. Die Aktivierung der Proben wird als separater Punkt im Anschluss behandelt.

1) Vorversuche: Der erste Versuch bestand darin, MIL-101 basierend auf 2,6-Naphthalindicarbonsäure (H_2NDC) unter annähernd identischen Synthesebedingungen von herkömmlichen MIL-101 herzustellen. Dazu wurden $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1 mmol), H_2NDC (1 mmol), 48 %-ige HF (1 mmol) und H_2O (265 mmol) in einen 27 ml Teflonautoklaven gefüllt und bei 220 °C 8 h hydrothermal zur Reaktion gebracht.¹ Als Produkt wurde ein grünliches röntgenamorphes Pulver erhalten, das mit schwarzem Feststoff durchsetzt war. Es ist daher anzunehmen, dass sich H_2NDC unter diesen Reaktionsbedingungen bereits teilweise zersetzt.

Um den Einfluss von unterschiedlichen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen zu untersuchen, wurde anschließend eine Hochdurchsatz-Untersuchung im 48er Reaktorsystem durchgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug 220 μ l und es wurde bei niedrigeren Temperaturen (200 °C) mit einem Temperaturprofil (3 h heizen / 5 h halten / 3 h abkühlen) gearbeitet. Als Lösemittel bzw. Gemische wurden H_2O , MeOH, EtOH, DMF und Pyridin eingesetzt. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme gab Hinweise auf die Bildung von schwachkristallinen MIL-101_NDC mit H_2O als Lösungsmittel, jedoch konnten diese Synthesen nicht reproduziert werden. Erst weitere Hochdurchsatz-Untersuchungen, in denen HF als Additiv zugegeben wurde, brachten weitere Hinweise zur Synthese von MIL-101_NDC. Die erhaltenen Produkte waren von sehr schlechter Kristallinität und die Synthesen schwer reproduzierbar. Daher wurde der Einfluss des Chromsalzes untersucht und anstelle von $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ die Salze $Cr(C_5H_7O_2)_3$ und $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ eingesetzt. Die Änderung der Chromquelle führte ausschließlich zu röntgenamorphen Verbindungen. Eine kurze Zusammenfassung der in den Vorversuchen untersuchten Parameter ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.2 Untersuchte Parameter in den Vorversuchen zur Synthese von MIL-101_NDC.

Nr.	Varierte Parameter	Ergebnis	Kommentar
1	Originalsynthese MIL-101	nicht erfolgreich	Zersetzung von H ₂ NDC wird beobachtet
2	Lösemittel bzw. Gemische H₂O, MeOH, EtOH, DMF, Pyridin	Häufig röntgenamorphe Produkte Hinweis auf die Bildung von MIL-101_NDC	Ergebnis ist nicht reproduzierbar
3	Zugabe von HF	Bildung von schwach-kristallinem MIL-101_NDC	Ergebnis schwer reproduzierbar
4	Wechsel der Chromsalze Cr(C₅H₇O₂)₃, CrCl₃·6H₂O	Keine Bildung von MIL-101_NDC zu beobachten	Reaktionsprodukte sind unbekannt und röntgenamorph

2) Syntheseoptimierung: Basierend auf den Erkenntnissen der Vorversuche wurde eine umfassende Syntheseoptimierung (Parameterscreening) durchgeführt. Zu den untersuchten Parametern gehörten:

Chemische Parameter:

- Molare Verhältnis H₂NDC:Cr(NO₃)₃
- Additive (HNO₃, CH₃COOH)
- Einsatz von Alkylcarbonsäuren (R-COOH)
- Chrom(III)-Quellen
- Stoffkonzentration

Prozessparameter:

- Temperaturführung (Heiz- und Abkühlrate)
- Reaktionsdauer
- Autoklaventyp
- Mikrowelleneinsatz
- Rühren während der Reaktion

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind in chronologischer Reihenfolge angegeben. Die aus den jeweiligen Versuchen gewonnenen Kenntnisse wurden im nächsten Optimierungsschritt als Startparameter berücksichtigt. Eine Übersicht über die Kristallinität von MIL-101_NDC in Abhängigkeit von Additiven und dem molaren Verhältnis H₂NDC:Cr(NO₃)₃ ist in Abbildung 4.11 zu sehen.

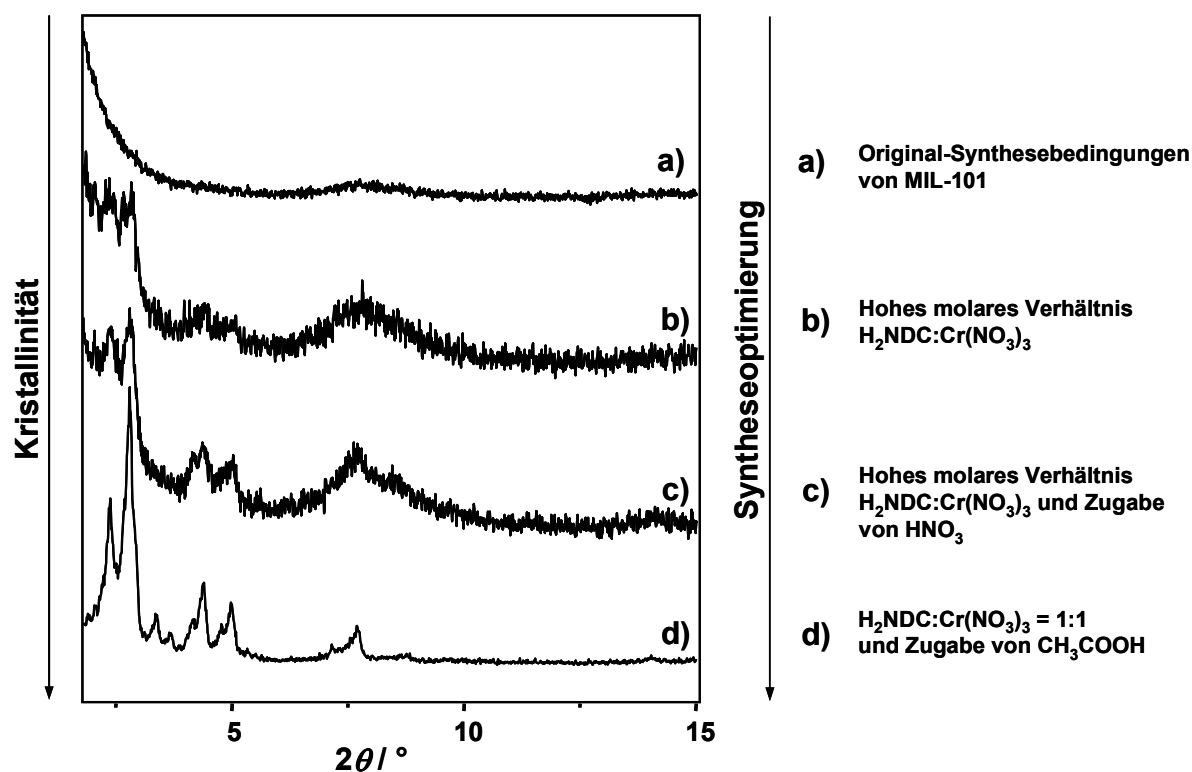


Abbildung 4.11 Chronologischer Fortschritt in der Optimierung der Kristallinität von MIL-101_NDC in Abhängigkeit von Additiven und des molaren Verhältnisses $\text{H}_2\text{NDC}:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Aufgrund der Fülle an durchgeführten Reaktionen und erhaltenen Informationen werden nur Trends aufgegriffen und beschrieben. Die Syntheseoptimierung wurde mit Hilfe der vorhergehend beschriebenen Hochdurchsatz-Reaktoren durchgeführt. Dazu wurde das 24er Reaktor Setup genutzt (maximales Reaktionsvolumen von 2 ml pro Teflonreaktor).

Ein hohes molares Verhältnis $\text{H}_2\text{NDC}:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ wirkt sich positiv auf die Bildung bzw. auf die Kristallinität von MIL-101_NDC aus. Der beobachtete Zuwachs an Kristallinität war nur mäßig und die Reproduzierbarkeit der Synthesen war kleiner als 30 %. Die Zugabe von 2 M HNO_3 bei hohem $\text{H}_2\text{NDC}:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ Verhältnis führte zu einer deutlichen Erhöhung der Reproduktionsrate, allerdings konnte die Kristallinität nicht signifikant verbessert werden. Eine Zugabe größerer Mengen CH_3COOH führt hingegen zu einer wesentlichen Zunahme der Kristallinität und Reproduzierbarkeit (90 %). Bisher wurde noch keine Erklärung für die sprunghafte Zunahme der Kristallinität durch die Zugabe von Essigsäure gefunden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde der Einfluss der Reaktionsdauer und -temperatur untersucht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 200°C auf 220°C führte zu keiner Verbesserung der Kristallinität. Wie bereits in den Vorversuchen beschrieben, wird ab einer Reaktionstemperatur von 215°C die Zersetzung geringer Mengen des Liganden H_2NDC beobachtet. Bei einer Verringerung der Reaktionstemperaturen zu Werten kleiner 190°C entsteht ausschließlich röntgenamorphes Pulver. Eine Erklärung hierfür ist mit großer

Wahrscheinlichkeit die hohe Aktivierungsenergie, die für den Ligandaustausch von Chromkomplexen nötig ist.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit, d.h. der Kerntemperatur im Zeitprofil (3 h heizen / 5 h halten / 3 h abkühlen) von 5 h auf bis zu 16 h, brachte keinen Kristallinitätsgewinn. Ab 24 h wird die Bildung eines bisher unbekanntes kristallinen Feststoffes, der nicht Gegenstand dieser Untersuchung ist, beobachtet. Bei einer Verkürzung der Reaktionszeit auf unter 3 h kann die Bildung von MIL-101_NDC nicht mehr beobachtet werden. Längere Reaktionszeiten begünstigen offenbar die Bildung einer neuen thermodynamisch stabileren Verbindung. Durch die Verkürzung der Reaktionszeit ist es möglich, dass die Temperatur im Reaktorinneren nicht lange genug ausreichend hoch ist, da zuerst die Reaktorblock erhitzt werden muss und dies zu einer zeitverzögerten Erwärmung führt.

Aufgrund der starken Erhöhung der Kristallinität und der besseren Reproduzierbarkeit der Synthese von MIL-101_NDC, durch die Zugabe von Essigsäure, wurden Acetat basierende Chromquellen wie der wasserlösliche Komplex $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ ⁷ und basisches Chromacetat $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$ als Precursor in den Synthesen eingesetzt. Der Wechsel auf diese Chromquellen führte nicht zu der gewünschten Bildung von MIL-101_NDC. Es wurden ausschließlich röntgenamorphe bzw. unbekannte schwach kristalline Produkte erhalten.

Da die Zugabe von Essigsäure einen äußerst positiven Effekt auf die Bildung von MIL-101_NDC hatte, war es von Interesse den Einfluss der Länge des aliphatischen Restes näher zu untersuchen. Es wurden H-COOH, C₂H₅-COOH und C₃H₇-COOH als Additive in den Synthesen eingesetzt. Die Verwendung von H-COOH führte stets zu röntgenamorphen Produkten. Hingegen zeigte die Zugabe von C₂H₅-COOH und C₃H₇-COOH einen ähnlich positiven Einfluss auf die Bildung von MIL-101_NDC wie CH₃COOH. Mit zunehmender aliphatischer Kettenlänge kann jedoch eine Abnahme der Kristallinität beobachtet werden. Resultierend aus diesen Erkenntnissen wurde in den folgenden Synthesen mit CH₃COOH als Additiv gearbeitet.

Da die Größe des Reaktionsansatzes oft einen gravierenden Einfluss auf die Produktbildung haben kann, wurde die Synthese im größeren Maßstab (×5) untersucht. Die Synthese konnte in handelsüblichen Autoklaven aus Edelstahl mit Tefloneinsätzen (27 ml) der Firma Parr Instrument GmbH erfolgreich durchgeführt werden.

Als wichtiger Faktor für Reproduzierbarkeit der Synthesen hat sich auch die Art und Weise der Reinigung der Teflonreaktoren erwiesen. Da einige Chromspezies in Königswasser schwer löslich sind, wurden die Einsätze aus Teflon zuerst in warmer Caro'scher Säure vorgereinigt (Oxidation der Chromspezies) und im Anschluss mit Königswasser nachbehandelt. Die fertig gereinigten Einsätze wurden in destilliertem Wasser mehrfach ausgekocht und abschließend getrocknet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die

Poren des so vorbehandelten Teflonmaterials eine gewisse Acidität aufweisen, die offensichtlich einen starken Einfluss auf die Reaktion ausübt.

Im nächsten Schritt wurde der Wechsel des Reaktormaterials von Teflon auf Glas untersucht. Dazu wurden Kulturröhrchen mit temperaturstabilen Verschraubungen verwendet (DURAN® CULTURE TUBES 12x100 MM D50 GL 14 M.KAP-200 °C SCHOTT 261351155). Um eine vergleichbare Produktkristallinität zu erreichen, musste aber zusätzlich CH₃COOH zu der Synthesemischung zugegeben werden (näheres zur Synthese siehe unten). Die Verwendung von Glasreaktoren ermöglichte die Untersuchung des Einflusses durch Rühren während der Synthese. Allerdings wurde dabei ausschließlich röntgenamorphen Produkte beobachtet.

Da die Synthese in Glasreaktoren erfolgreich verlief, wurden Untersuchungen zur Darstellung durch Mikrowelleneinstrahlung bei 200 °C durchgeführt. Neben der Variation der Reaktionszeiten wurde auch der Einfluss von Rühren bzw. Rührgeschwindigkeiten untersucht. Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung zur Synthese von MIL-101_NDC führte bisher ausschließlich zu röntgenamorphen Produkten.

Eine Zusammenfassung aller untersuchten Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf die Synthese von MIL-101_NDC sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Aus den durchgeführten Untersuchungen und Optimierungen resultierten die folgenden Synthesen für MIL-101_NDC:

Synthese von MIL-101_NDC in 24-HT-Autoklaven: 43.2 mg (0.2 mmol) 2,6-Naphthalindicarbonsäure wird als Feststoff in die entsprechenden Teflonreaktoren eingewogen und mit 954 µl H₂O aufgefüllt. Dazu werden 200 µl (0.2 mmol) 1.0 M Cr(NO₃)₃ aus Cr(NO₃)₃·9H₂O und 200 µl (0.4 mmol) 2.0 M Essigsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten durch Rühren homogenisiert und im Anschluss innerhalb von 3 h von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt, 5 h bei 200 °C belassen und in 3 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt nach der Synthese wird als MIL-101_NDC-as bezeichnet (as steht für „as synthesized“).

Synthese von MIL-101_NDC in DURAN® CULTURE TUBES: Die verwendeten Mengen und Synthesebedingungen sind mit der Synthese in 24-HT-Autoklaven identisch. Es wurde jedoch anstelle von 200 µl (0.4 mmol) 2.0 M Essigsäure 300 µl (0.6 mmol) hinzugegeben. Dies ist aufgrund der fehlenden Acidität der Glasreaktoroberfläche in Bezug auf die speziell vorbehandelten Tefloneinsätze notwendig.

Synthese von MIL-101_NDC im 27 ml Autoklav der Firma Parr Instrument GmbH: 216 mg (1 mmol) 2,6-Naphthalindicarbonsäure wird als Feststoff in die entsprechenden

4.5 Chromhaltiges MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphtalindicarbonsäure

Teflonreaktoren eingewogen und mit 4770 μl (265 mmol) H_2O aufgefüllt. Dazu werden 1.0 ml μl (1 mmol) 1.0 M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ Lösung aus $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1 ml (2 mmol) 2.0 M Essigsäure gegeben. Das weitere Verfahren ist analog zu der Synthese in 24-HT-Autoklaven.

Tabelle 4.3 Untersuchte Parameter in der Syntheseoptimierung von MIL-101_NDC.

Nr.	Varierte Parameter	Ergebnis	Kommentar
1	Molares Verhältnis $\text{H}_2\text{NDC}:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Verhältnis 2-3:1 begünstigte die Bildung von MIL-101_NDC.	schlechte Reproduzierbarkeit und Kristallinität.
2	Zugabe von Additiven (HNO_3 und CH_3COOH)	Starke Erhöhung der Kristallinität und Reproduzierbarkeit durch CH_3COOH .	HNO_3 hat einen positiven Einfluss auf die Reproduzierbarkeit jedoch nicht auf die Kristallinität. CH_3COOH erhöht drastisch die Kristallinität und Reproduzierbarkeit.
3	Temperatur	$T > 215\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Zersetzung von H_2NDC . $T < 190\text{ }^\circ\text{C}$ keine Bildung von MIL-101_NDC.	Das Optimum liegt bei einer Synthesetemperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$.
4	Reaktionsdauer	Profil: 3 h aufheizen / x h halten / 3 h abkühlen: $x < 3$ keine Bildung von MIL-101_NDC $x = 3\text{-}16\text{ h}$ MIL-101_NDC $x > 16\text{ h}$ unbekanntes Produkt	
5	Acetatbasierende Chromquellen	$[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ und $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$ führte zur Bildung röntgenamorpher Produkte.	
6	Einfluss der aliphatischen Kettenlänge von R-COOH	HCOOH : keine Bildung CH_3COOH : MIL-101_NDC $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$: MIL-101_NDC $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$: MIL-101_NDC	Die Kristallinität nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.
7	Autoklaventyp	Synthese erfolgreich in: - 24-HT-Autoklaven - 27 ml Parr Autoklaven - Schott Duran Glas	In den Autoklaven und den Glasreaktoren wurde während der Reaktion nicht gerührt.
8	Mikrowellensynthese	Reaktionszeiten von 10 min bis 8 h bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ waren nicht erfolgreich	Es wurden mit und ohne Rühren röntgenamorphe Produkte erhalten.
9	Rühren während der Reaktion	keine Bildung von MIL-101_NDC	Versuche wurden in Schott Duran Glasreaktor und Mikrowellengefäßen durchgeführt.
10	Reinigung / Vorbehandlung der Teflonreaktoren	Ohne spezielle Behandlung der Tefloneinsätze sinkt die Reproduzierbarkeit	Verwendete Methode: 1) Caro'sche Säure 2) Königswasser 3) Auskochen in H_2O

B) Charakterisierung und Eigenschaften

Die Charakterisierung von MIL-101_NDC wurde durch Struktursimulation sowie Pulverdiffraktometrie, Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), Stickstoffsorption, IR- und Raman-Spektroskopie und Thermogravimetrie durchgeführt. Wie bereits einleitend beschrieben sind die Poren der Verbindung mit freien Säuremolekülen und Lösungsmittel blockiert. Um diese zu entfernen muss die Verbindung einen speziellen Aktivierungsprozess durchlaufen. Die Aktivierung der Proben wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

Aktivierung: Ziel der Aktivierung ist es einen möglichst großen Teil der in den Poren befindlichen Moleküle zu entfernen und gegen leicht entfernbare Lösungsmittelmoleküle auszutauschen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Extraktion mit Hilfe einer Soxleth-Apparatur und die Aktivierung durch solvothermale Nachbehandlung untersucht.

Das direkt nach der Synthese erhaltene Produkt wird durch Filtration isoliert und mehrfach mit heißem EtOH gewaschen, da noch unreaktierte Reste von 2,6-Naphthalindicarbonsäure vorliegen können. Der grünliche Feststoff ändert durch den Kontakt mit EtOH seine Farbe und wird heller. Die Aktivierung mit Hilfe einer Soxleth-Apparatur und verschiedenen Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, THF) ist aufgrund zu niedriger Extraktionstemperaturen nur wenig effektiv. Bei der solvothermalen Aktivierung wurden deutlich bessere Ergebnisse erzielt. Die solvothermale Behandlung mit EtOH in herkömmlichen Autoklaven im Temperaturbereich 100-140 °C zeigte eine mittlere bis gute Entfernung der unreaktierten Säure aus den Poren. Höhere Temperaturen führen aufgrund der relativ langen Behandlungszeit von bis zu 24 h zur Zerstörung des Gerüsts. Die Aktivierung mit Hilfe von Mikrowellenbestrahlung unter solvothermalen Bedingungen (30 min, 160 °C) überzeugte durch eine sehr gute Entfernung der Säuremoleküle unter Kristallinitätsershalt. Es sind nur kurze Behandlungszeiten (30 min) nötig, deshalb können auch höhere Temperaturen ohne eine erkennbare Zerstörung des Gerüsts verwendet werden. Die besten Ergebnisse wurden durch eine zwei- bis dreimalige Wiederholung der Prozedur mit neuem Lösungsmittel erreicht. Die Güte der Aktivierung wurde mit Hilfe von IR-Spektroskopie in Korrelation mit Stickstoffsorption untersucht. Eine zusätzliche solvothermale Nachbehandlung mit verschiedenen Lösemittelgemischen in Anwesenheit von Fluorid-Spezies (H₂O/EtOH in Kombination mit NH₄F und HF) lieferte keine Hinweise auf eine Verbesserung der Aktivierung.

Die Poren der nicht aktivierten MIL-101_NDC Proben enthalten einen großen Anteil unreaktierter 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Die IR-Spektren dieser Proben zeigen eine starke Absorptionsbande bei 1696 cm⁻¹, die der C=O Schwingung der Carbonsäuregruppe (-COOH)

zuzuordnen ist (Abbildung 12 a). Nach erfolgreicher Aktivierung unter solvothermalen Bedingungen in herkömmlichen Autoklaven (Abbildung 12 b) bzw. durch Mikrowellenheizung (Abbildung 12 c), wird ein Rückgang der Intensität dieser Bande beobachtet. Es kann damit eine qualitative Aussage über den Grad der Aktivierung getroffen werden. Ein vollständiges Verschwinden dieser Bande wird jedoch nie beobachtet. Dies kann auf Moleküle an der Gerüstoberfläche zurückzuführen sein bzw. auf die in den TEM-Untersuchungen beobachteten röntgenamorphen Hüllen (siehe Abschnitt TEM-Untersuchungen). In Korrelation mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen steht die Gassorption bzw. die gemessene spezifische Oberfläche. Für die solvothermal aktivierte Probe werden Werte von $S_{\text{Langmuir}} = 2500 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $S_{\text{BET}} = 2000 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gemessen. Die mit Mikrowellen aktivierte Probe weist leicht höhere Werte von $S_{\text{Langmuir}} = 2800 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $S_{\text{BET}} = 2100 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Aus den bisher gewonnenen Kenntnissen kann abgeleitet werden, dass die Aktivierung unter der schnellen Heizung durch Mikrowellenstrahlung bei erhöhter Temperatur, die besten Ergebnisse erzielt hat. Die folgende Charakterisierung von MIL-101_NDC wurde daher mit im Mikrowellenofen aktivierten Proben durchgeführt.

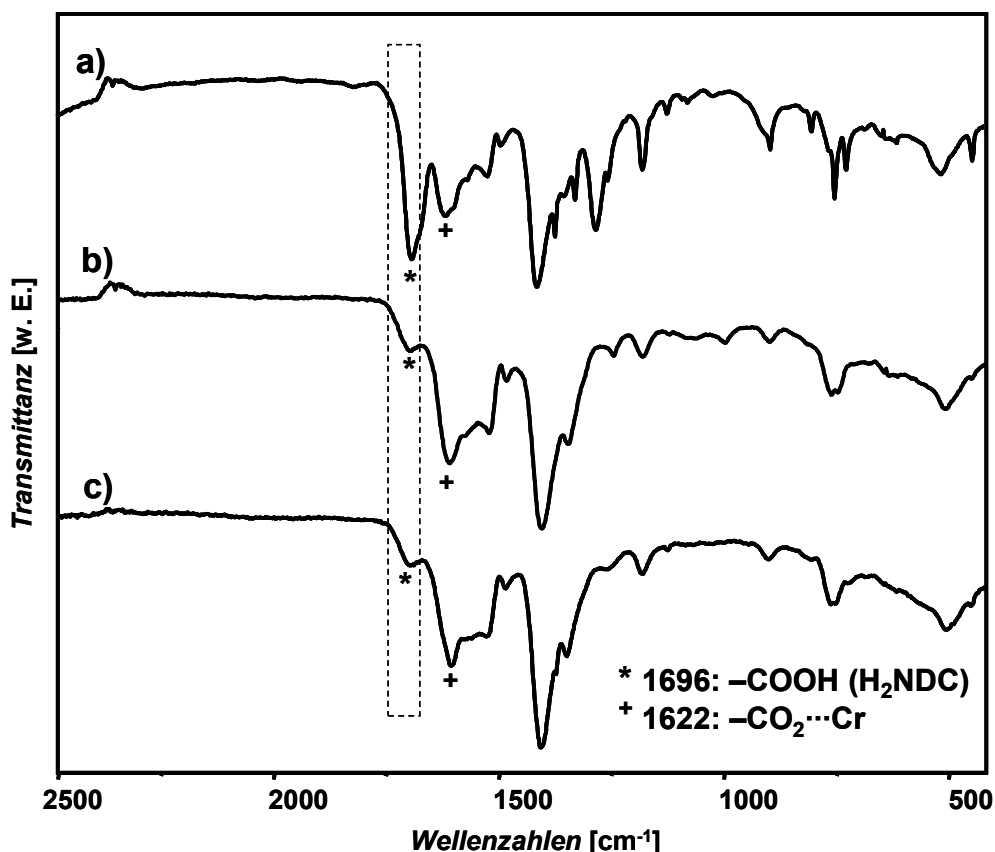


Abbildung 4.12 a) IR-Spektrum von MIL-101_NDC-as. b) IR-Spektrum von solvothermal aktiviertem MIL-101_NDC und c) mit Mikrowellen-Aktivierung.

Pulverdiffraktometrie und Indizierung: Die Charakterisierung von aktiviertem MIL-101_NDC mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ Strahlung, ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Das Pulverdiffraktogramm konnte mit dem X-Cell-Algorithmus des Programmpaketes Materials Studio Version 4.3 indiziert werden.¹ Die Indizierung lieferte ein kubisches System mit dem Gitterparameter $a = 104.5435 \text{ \AA}$. Ein Raumgruppentest lieferte $Fd-3$ als potentielle Raumgruppe. Das aus der Struktursimulation erhaltene theoretische Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm.

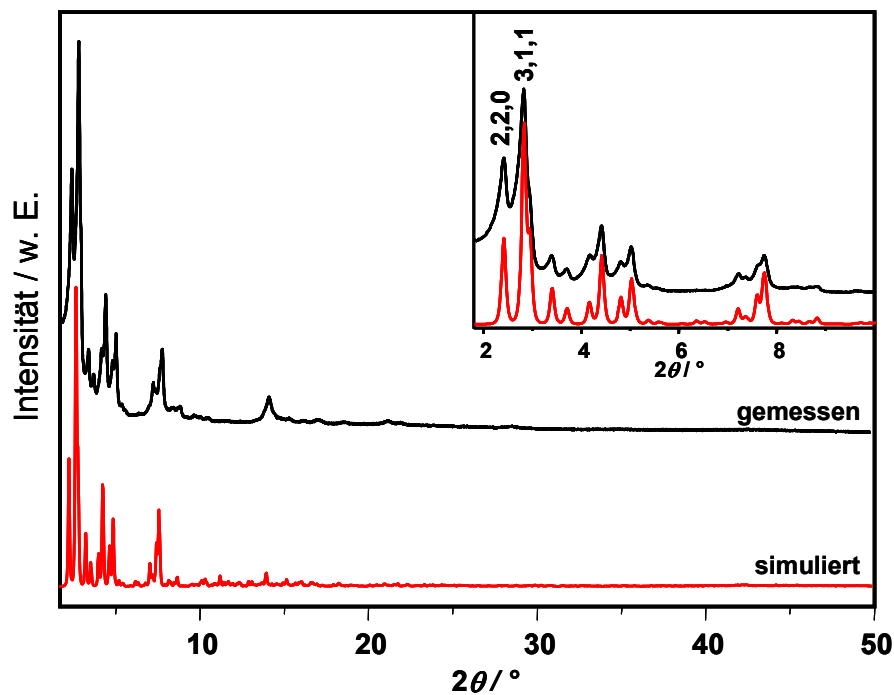


Abbildung 4.13 Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von MIL-101_NDC ($\text{CuK}\alpha_1$).

Struktursimulation: Basierend auf dem Strukturmodell von MIL-101(Cr) und der Indizierung des Pulverdiffraktogrammes wurde die Struktur von MIL-101_NDC simuliert. Das gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramm zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Substitution des Terephthalat-Ions durch das Naphthalindicarboxylat-Ion ist mit einer Symmetrierniedrigung verbunden, da die C-C Verbindungsachsen der Carboxylat-Gruppen des Phenylringes auf einer Spiegelebene liegen. Dies bewirkt die Eliminierung der Spiegelebene und man gelangt so von der Raumgruppe $Fd-3m$ zur Raumgruppe $Fd-3$ für MIL-101_NDC. Basierend auf diesen Kenntnissen wurde die Struktur von MIL-101 in dieser Raumgruppe mit den fraktionellen Koordinaten der trimeren anorganischen Baueinheiten aufgebaut und entsprechend dem Gitterparameter aus der Indizierung ($a = 104.5435 \text{ \AA}$) vergrößert. Anschließend wurde unter Berücksichtigung der Symmetrieelemente der Raumgruppe $Fd-3$ das Naphthalin-Gerüst eingefügt. Anhand einer

Geometrieoptimierung dieses Modells konnte die Gitterkonstante auf den Wert $a = 104.1264$ Å verfeinert werden. Da die Struktur isoretikulär zu MIL-101 ist, handelt es sich ebenfalls um die von Zeolithen bekannten Strukturtyp Mobil-Thirty-Nine (MTN). Eine detaillierte Strukturbeschreibung ist im folgenden Manuskript gegeben.

Stickstoffadsorption bei 77 K: Vor der Sorptionsmessung wurden die Proben bei 170 °C über Nacht ausgeheizt und im Anschluss mit Stickstoff gespült. Die Untersuchung der ausgeheizten Proben mittels Pulverdiffraktometrie zeigte keine Verschlechterung der Kristallinität. Die Messung wurde mit N₂ bei 77 K durchgeführt und die entsprechende Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen aufgezeichnet (Abbildung 4.14). Gemessen wurden Proben direkt nach der Synthese MIL-101_NDC-as sowie aktivierte Proben. Die Isothermen weisen zwei kleine Stufen im Relativ-Druckbereich $p/p_0 = 0.15-0.25$ und $= 0.25-0.35$ auf. Im Vergleich zur bereits bekannten MIL-101 Isotherme sind diese Stufen zu höheren p/p_0 -Werten verschoben, was auf größere Fensterdurchmesser der pentagonalen bzw. hexagonalen Ringe hinweist. Die Auswertung der Isothermen im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0.05-0.20$ nach Langmuir und BET lieferte Werte für die aktivierte Probe Werte für die spezifische Oberfläche von $S_{\text{Langmuir}} = 2800 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $S_{\text{BET}} = 2100 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und für die nicht aktivierte Probe $S_{\text{Langmuir}} = 1400 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $S_{\text{BET}} = 1100 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Vergleich zu Sorptionsmessungen von MIL-101, das spezifische Oberflächen von $S_{\text{Langmuir}} = 5900 \pm 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $S_{\text{BET}} = 4100 \pm 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzt, sind die zu erwarteten höheren Oberflächenwerte von MIL-101_NDC zu klein. Da Elementaranalysen und thermogravimetrische Untersuchungen auf Verunreinigungen hinwiesen, jedoch keine Hinweise auf kristalline Fremdphasen in den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen waren, wurden aktivierte Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

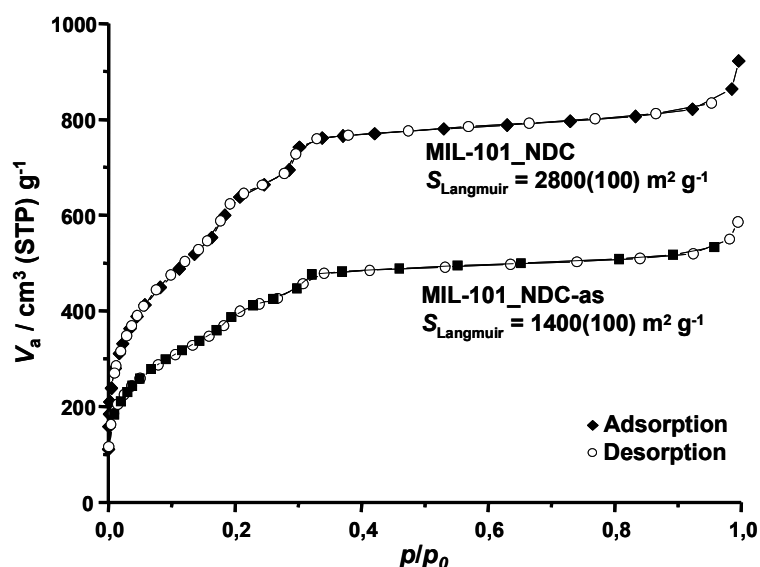


Abbildung 4.14 N₂-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von MIL-101_NDC bei 77 K.

TEM-Untersuchung von MIL-101_NDC: Die Untersuchung von MIL-101_NDC mittels Transmissionselektronenmikroskopie lieferte interessante Erkenntnisse über die Probenmorphologie. Bei näherer Betrachtung der TEM-Aufnahmen sind dünne Plättchen mit Schichtdicken kleiner 100 nm zu erkennen, die aus einem kristallinen MIL-101_NDC Kern und einer amorphen Hülle bestehen (Abbildung 4.15). Im Mittel können diese Plättchen als zylindrisch angesehen werden. Der Durchmesser der Kerne bewegt sich im Rahmen von 30-100 nm. Dies steht auch im Einklang mit der röntgenographischen Untersuchung, in der eine leichte Reflexverbreiterung zu erkennen ist (siehe Unten). Die Dicke der amorphen Hülle liegt zwischen 10 und 30 nm.

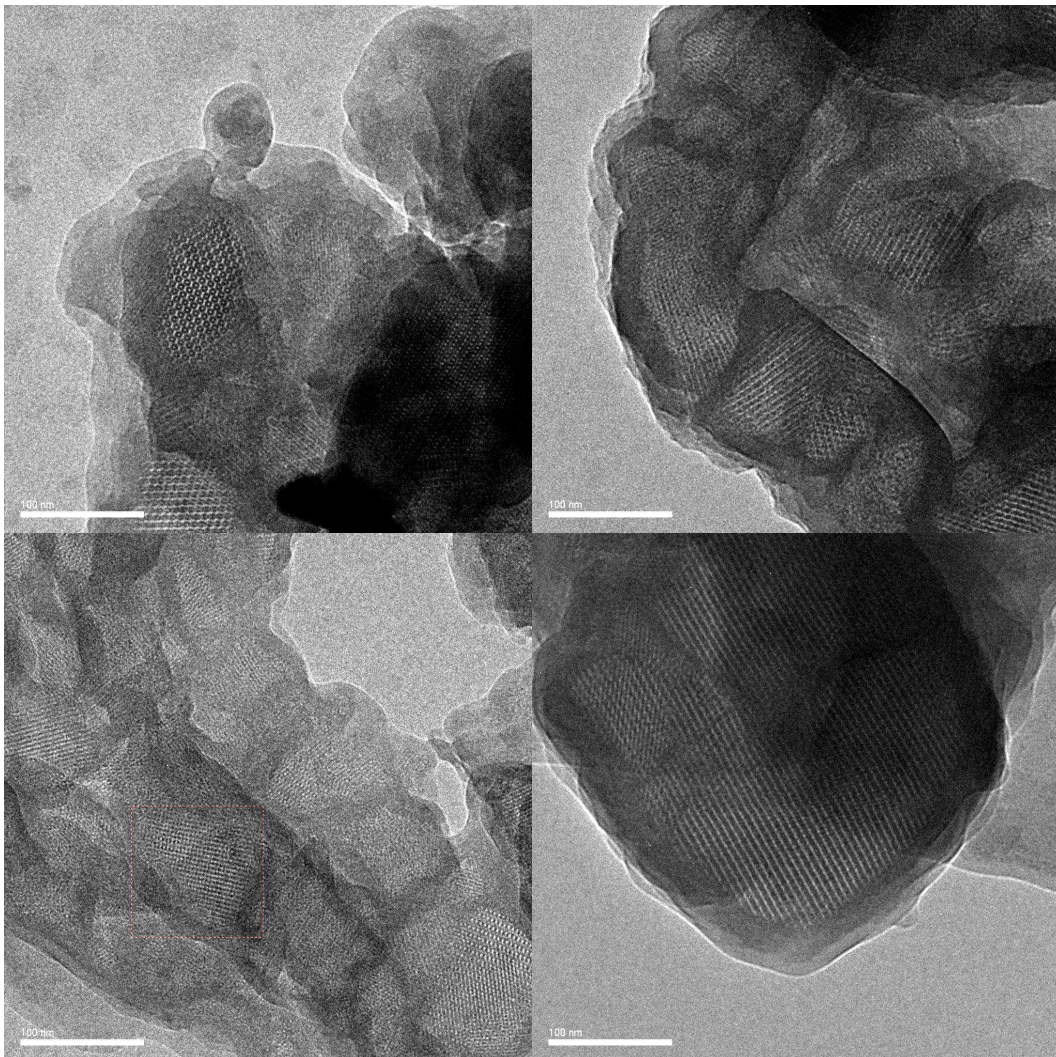


Abbildung 4.15 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von MIL-101_NDC-Proben. Die Proben bestehen aus einem kristallinen Kern (MIL-101_NDC) und einer röntgenamorphen Hülle.

EDX Messungen und dem Kontrastverhältnis von Kernen und Hüllen ist zu entnehmen, dass die Hüllen auch schwere Elemente, d.h. Chrom enthalten müssen. Da die Hüllen dunkler als

die Kerne erscheinen, sollten diese eine höhere Dichte als die Kerne besitzen. Eine orts aufgelöste Elementaranalyse mittels EDX ist aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Proben, gegenüber dem Elektronenstrahl, nicht möglich. Mit diesen Erkenntnissen kann der Volumenanteil bzw. Massenanteil des kristallinen MIL-101_NDC abgeschätzt werden. Es wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- 1) Die Hülle aus amorphen Bestandteilen besitzt eine höhere Dichte als der kristalline Kern, d. h. der Volumenanteil entspricht mindestens dem Massenanteil.
- 2) Die Probenpartikel lassen sich als flache Zylinder, die aus einem Kern und einer Umhüllung bestehen (Abbildung 4.16), beschreiben.
- 3) Basierend auf den TEM Abbildungen wurden für die Berechnung des Massenanteils von MIL-101_NDC folgenden Werte angenommen: $r_{\text{Kern}} \sim 50 \text{ nm}$, $\Delta \sim 25 \text{ nm}$, $h_{\text{Kern}} \sim 80 \text{ nm}$ und $h_{\text{Schale}} \sim 10 \text{ nm}$.
- 4) Aus den Gleichungen F12 und F13 gilt für das Volumen- bzw. Massenverhältnis Gleichung F14.

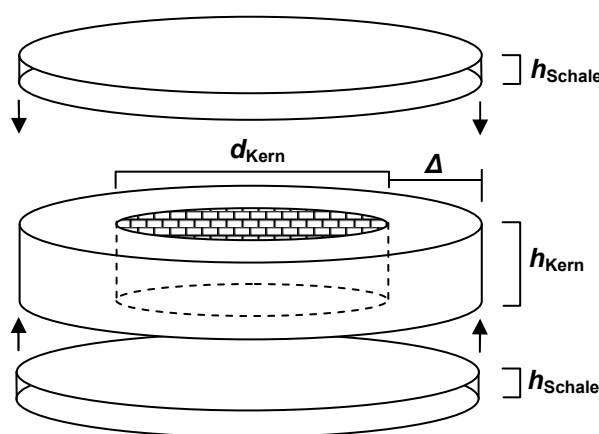


Abbildung 4.16 Kern-Hülle Modell basierend auf TEM Untersuchungen an MIL-101_NDC Proben.

$$V_{\text{Kern}} = r_{\text{Kern}}^2 \cdot \pi \cdot h_{\text{Kern}} \quad (\text{F12})$$

$$V_{\text{Ges.}} = r_{\text{Ges.}}^2 \cdot \pi \cdot h_{\text{Ges.}} \quad (\text{F13})$$

mit $r_{\text{Ges.}} = r_{\text{Kern}} + \Delta$ und $h_{\text{Ges.}} = h_{\text{Kern}} + 2h_{\text{Schale}}$

gilt: $V_{\text{Ges.}} = (r_{\text{Kern}} + \Delta)^2 \cdot \pi \cdot (h_{\text{Kern}} + 2h_{\text{Schale}})$

$$\frac{V_{\text{Kern}}}{V_{\text{Ges.}}} = \frac{r_{\text{Kern}}^2 \cdot h_{\text{Kern}}}{(r_{\text{Kern}} + \Delta)^2 \cdot (h_{\text{Kern}} + 2h_{\text{Schale}})} \quad (\text{F14})$$

$$\frac{V_{\text{Kern}}}{V_{\text{Ges.}}} = \frac{m_{\text{Kern}}}{m_{\text{Ges.}}} \sim 0,4 \quad (\rho_{\text{Kern}} \sim \rho_{\text{Hülle}})$$

Die Abschätzung des Massenanteils von kristallinen Kernen zur Gesamtmasse der Probe ist demnach $< 40 \%$. Die spezifische Oberfläche von aktivierten MIL-101_NDC Proben nach Langmuir liegt bei etwa $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In dieser Auswertung wurden auch die röntgenamorphen Bestandteile berücksichtigt, die nach der obig durchgeführten Abschätzung etwa 60% der eingewogenen Gesamtmasse betragen. Dies ist eine mögliche Erklärung für den zu klein erhaltenen Wert für die Oberfläche. Berücksichtigt man nun den röntgenamorphen Massenanteil unter der Annahme, dass sich die spezifische Oberfläche und die eingewogene Probenmasse linear verhalten, so kann die theoretische Oberfläche

einer Probe, die nur aus kristallinem MIL-101_NDC besteht, nach Gleichung F15 abgeschätzt werden werden.

$$S_{theor.} \sim \frac{S_{Langmuir}}{m_{Kern} \cdot m_{Ges.}^{-1}} \sim 7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \quad (\text{F15})$$

Der Zellparameter a aus der Indizierung des Pulverdiffraktogrammes konnte durch die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder der TEM Untersuchung im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt werden. Besonders häufig wurden Kristallorientieren mit den Miller'schen Indizes (110) bzw. (220) (Abbildung 4.17 a)). Für diese Ebene konnte über Fouriertransformationen (Abbildung 4.17 b)) der Netzebenenabstand ermittelt werden was zu einem kubischen Gitterparameter von $a \sim 104 \text{ \AA}$ führte.

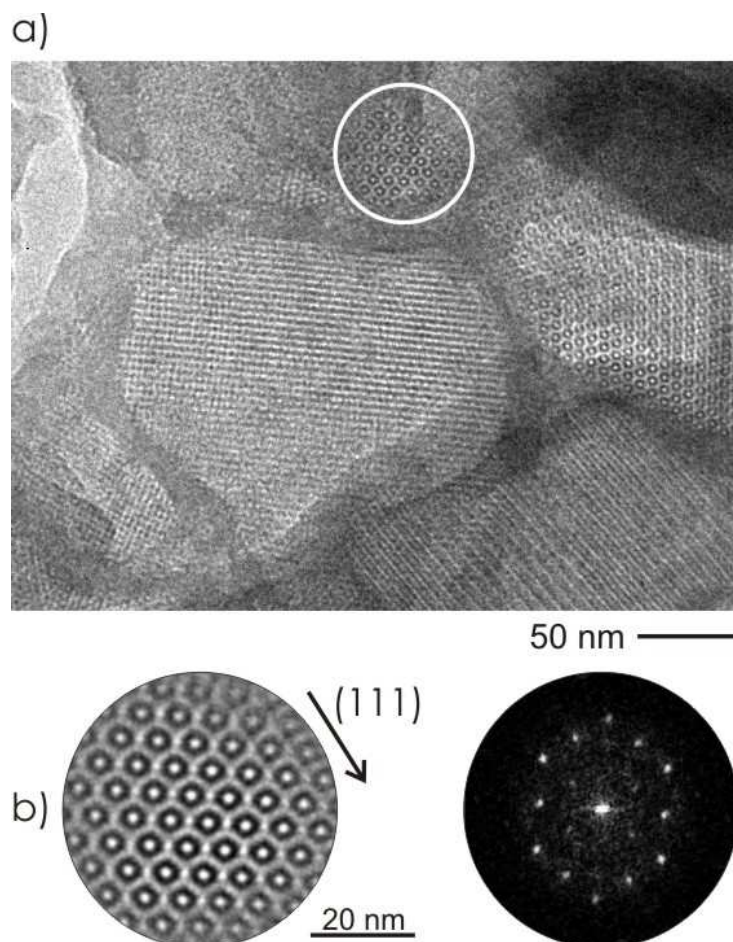


Abbildung 4.17 a) TEM Nahaufnahmen von MIL-101_NDC. b) Ausschnittsvergrößerung mit Blick entlang der Zonenachse [110] (links) und Fouriertransformation (rechts). Der Pfeil gibt die Orientierung der Ebenen (111) im Kristall an.

Optische-Spektroskopie und Thermogravimetrie: MIL-101_NDC wurde mittels IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 4.18). Wie bereits im Abschnitt „Aktivierung“ beschrieben, konnten so Informationen über die Güte der Aktivierung erhalten werden. Des Weiteren wurden Erkenntnisse über Zusammensetzung der röntgenamorphen Hüllen gewonnen.

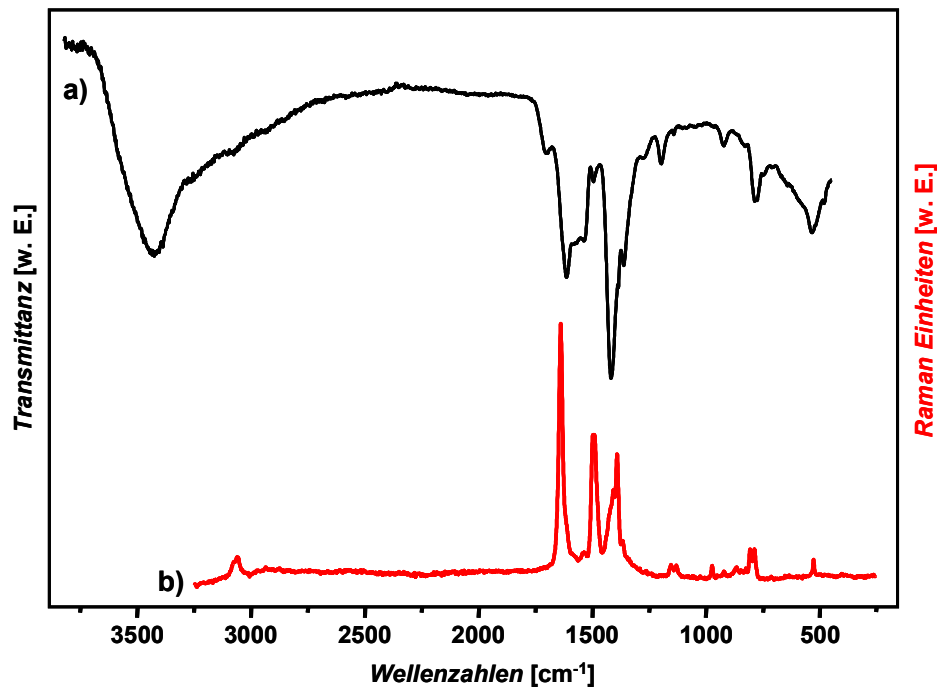


Abbildung 4.18 IR- (a) und Raman-Spektrum (b) von aktiviertem MIL-101_NDC.

Die Zuordnung der wichtigsten Absorptionsbanden im IR- und Raman-Spektrum ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die IR-Absorptionsbande bei 1704 cm^{-1} deutet auf die Anwesenheit von nicht unwesentlichen Mengen an 2,6-Naphthalindicarbonsäure hin, die untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft vorliegen können. Diese können sich in den Poren bzw. an der Oberfläche des kristallinen MIL-101_NDC befinden. Die Auswertung der Spektren gibt keine signifikanten Hinweise auf die Anwesenheit von $-\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_3$ Gruppen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die in der Synthese eingesetzte Essigsäure nicht in die Struktur von MIL-101_NDC und den röntgenamorphen Hüllen eingebaut wurde. Die Banden des IR-Spektrums bei 1613 und 1418 cm^{-1} bzw. des Raman-Spektrums bei 1405 cm^{-1} können den asymmetrischen bzw. den symmetrischen C=O Steckschwingung des Carboxylatrestes zugeordnet werden. Die Präsenz des Naphthylrestes wird durch die Ar-H Schwingungen bei 3060 cm^{-1} (Raman) und den C=C Schwingungen bei 1536 cm^{-1} (IR) bzw. für Raman bei 1637 , 1489 und 1389 cm^{-1} bestätigt. Die Zuordnung der Absorptionsbanden kleinerer Wellenzahlen ist aufgrund von Überlagerungen der Carboxylgruppe und des Naphthylgerüsts nicht eindeutig möglich.

4.5 Chromhaltiges MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphtalindicarbonsäure

Tabelle 4.4 Zusammenfassung der wichtigsten IR- und Raman-Absorptionsbanden in MIL-101_NDC.

Wellenzahl [cm^{-1}] / Intensität*		Schwingung	Kommentar
IR	Raman		
3415 / m-s	-	O-H (H_2O)	- H_2O Spuren in KBr und - H_2O Gastmoleküle in den Poren
-	3060 / w	Ar-H	- aromatische C-H Schwingung des 2,6-Naphtalindicarboxylat-Ions
1704 / w-m	-	C=O in Ar-COOH (Dimere)	- unreaktierte Carbonsäuren in den Poren - nicht-kordinierte Reste an der Kristallit- Oberfläche und in den röntgenamorphen Schalen
-	1637 / s	C=C	- C=C Streckschwingung
1613 / m-s	-	Ar-CO ₂ ⁻ (C=O)	- asymmetrische Streckschwingung C=O
1536 / m-s	1489 / m-s	C=C	- C=C (Naphthylrest)
1418 / s	1404 / m	Ar-CO ₂ ⁻ (C=O)	- symmetrische Streckschwingung C=O
1382 / m-s	1389 / m	C=C	- C=C (Naphthylrest)

*Absorptionsintensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark

Die thermische Stabilität von MIL-101_NDC wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Dabei wurde unter Luft-Atmosphäre mit einer Heizrate von 4 K min^{-1} bis 450 °C geheizt und der Massenverlust gemessen (Abbildung 4.19). Bis etwa 120 °C tritt ein Massenverlust von 11 % auf, der auf die Abgabe von Gastmolekülen (H_2O) zurückzuführen ist. Bis 175 °C ist kein weiterer Massenverlust zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur auf 260 °C ist begleitet von einem Massenverlust von 2 %, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die koordinierten Wassermoleküle der trimeren Einheiten zurückzuführen ist. Höhere Temperaturen führen zur Zersetzung der Verbindung und es wird Cr_2O_3 gebildet. Der Nachweis hierfür wurde mit Pulver-Röntgenbeugung geführt. Es ist anzumerken, dass der Wassergehalt der Proben stark von den Umgebungsbedingungen z.B. der Luftfeuchtigkeit oder Temperatur abhängig ist und stark variiert. Zudem sind die Zusammensetzung und der Massenanteil der röntgenamorphen Hülle nicht bekannt, was eine Berechnung der theoretischen Massenverluste nicht ermöglicht.

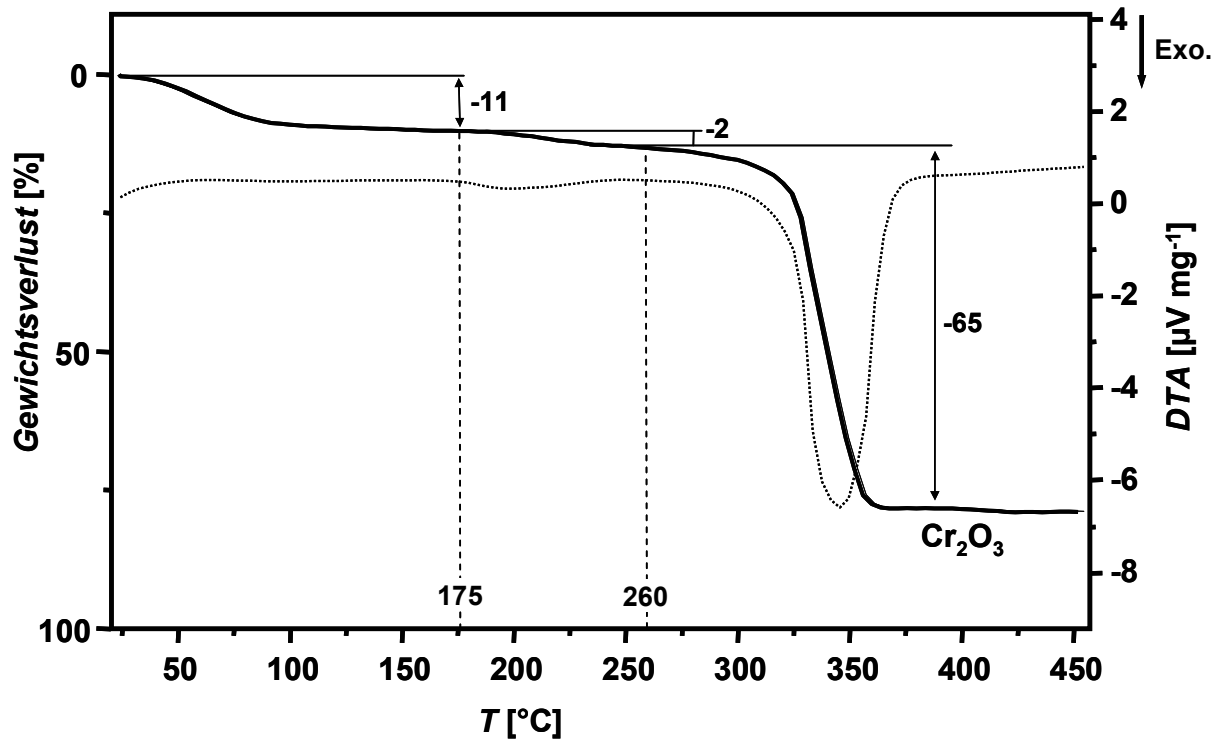


Abbildung 4.19 Thermogravimetrische Auswertung von MIL-101_NDC unter Luft-Atmosphäre (Heizrate 4 K min^{-1}). Die Bildung von Cr_2O_3 wurde mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen.

Literatur

- (1) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040.
- (2) S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- (3) A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494.
- (4) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3.
- (5) J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Nature* **1981**, 294, 340.
- (6) Viewer Lite 5.0, Standalone Version **2002**, Accelrys Inc..
- (7) T. Fujihara, J. Aonahata, S. Kumakura, A. Nagasawa, K. Murakami, T. Ito, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3779.

4.5.3 Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate with MIL-101 Topology

Der Artikel wurde bei der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ im Jahr 2008 eingereicht und beschreibt die isoretikuläre Synthese von chromhaltigen MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure (MIL-101_NDC) und dessen Charakterisierung. Zusätzliche Informationen zum Artikel befinden sich im Anhang 10.

Ausgehend von 2,6-Naphthalindicarbonsäure (H_2NDC), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, CH_3COOH und H_2O als Lösungsmittel wurde MIL-101_NDC, $[Cr_3(OH)(H_2O)_2(\mu_3-O)(O_2C-C_{10}H_6-CO_2)_3] \cdot \text{Gastmoleküle}$ (*Gastmoleküle* = H_2O bzw. $EtOH$), bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert. Unter der Anwendung unserer Hochdurchsatz-Methode wurden die Parameter molares Verhältnis $H_2NDC:Cr^{3+}$, Lösungsmittel, Additive (HF , HNO_3 , $R-COOH$), Reaktionstemperatur und -zeit, Cr^{3+} -Salze ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(C_5H_7O_2)_3$) und der Einfluss der Konzentration untersucht. MIL-101_NDC bildet sich nur in einem sehr kleinen Stabilitätsbereich und es waren mehr als 600 Einzelreaktionen nötig um diesen zu bestimmen. Als wichtige Einflussfaktoren für die Bildung von MIL-101_NDC haben sich die Temperaturführung (Heizraten und Reaktionsdauer), die Edukte, das Lösungsmittel und die Anwesenheit größerer Mengen CH_3COOH erwiesen.

Basierend auf der Struktur von MIL-101 konnte die Struktur von MIL-101_NDC simuliert werden. MIL-101_NDC kristallisiert im für Zeolithe bekannten Strukturtyp MTN. Dieser Strukturtyp besteht aus eckenverknüpften Tetraedern, die zwei unterschiedliche Käfige ausbilden. Die SiO_4 -Tetraeder sind in MIL-101_NDC durch so genannte „Super-Tetraeder“ (ST) ersetzt, welche aus trimeren $Cr_3(OH)(H_2O)_2(\mu_3-O)$ -Einheiten (Ecken) und Naphthalindicarboxylat-Ionen (Kanten) bestehen. Diese ST bilden eckenverknüpft pentagonale und hexagonale Ringe aus, deren Fensterdurchmesser 13.5 \AA bzw. $18.2\text{ \AA} \times 20.3\text{ \AA}$ betragen. Aus diesen ringförmigen Baueinheiten werden zwei unterschiedlich große Käfige aufgebaut. Der kleinere Käfig ist ein pentagonaler Dodekaeder (5^{12}), und besteht somit ausschließlich aus pentagonalen Ringen, umfasst 20 ST und besitzt einen Käfigdurchmesser von $\sim 39\text{ \AA}$. Hingegen enthält der größere Käfig, ein Hexakaidekaeder ($5^{12}6^4$), pentagonale und hexagonale Ringe (28 ST) und besitzt einen Käfigdurchmesser von $\sim 46\text{ \AA}$. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, Stickstoffsorption, TEM-Untersuchungen, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie charakterisiert. Die TEM-Untersuchungen zeigen, dass sich röntgenamorphe Hüllen um kristalline Kerne aus MIL-101_NDC bilden und dass eine plättchenartige Morphologie vorliegt.

Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate with MIL-101 Topology

Andreas Sonnauer,[†] Frank Hoffmann,[‡] Michael Fröba,[‡] Lorenz Kienle,[§] Viola Duppel,[§] Matthias Thommes,[§] Christian Serre,[¶] Gérard Férey,[¶] and Norbert Stock^{*†}

Porous materials with large, regular accessible cages and channels have attracted the interest of many researchers due to their application in catalysis,^[1] gas-storage^{[2],[3]} and –separation.^[4] Developments in the last decade on crystalline inorganic-organic hybrid compounds led to new classes of compounds known as MOFs, MILs, PCP, etc.. Their success is based on the modular construction and the diversity of metal oxide clusters that can be connected with innumerable organic linkers. Changes of the linker size often lead to isorecticular topologies^[5] and the pore size can be adjusted. Their functionalization can be achieved by using modified linker molecules for example with -NH₂, -CH₃, -OH groups.^{[6],[7]} Unfortunately, the use of larger or modified linker molecules for isorecticular syntheses often have a drastic affect on the reaction conditions. High-throughput methods are an efficient way to systematically investigate such complex parameter systems.^{[7],[8]}

While more than one thousand different MOFs have been described in the literature there are only a few, which exhibit high porosity combined with high thermal and chemical stability.^{[3],[9]} One outstanding example is MIL-101, a chromium terephthalate that has been in the focus of many investigations, e.g. in catalysis,^[10] gas sorption^[11] and controlled drug release.^[12]

Here we report the synthesis and characterization of the chromium 2,6-naphthalenedicarboxylate [Cr₃(OH)(H₂O)₂(μ₃-O-

(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃]·*guest* (*guest* = H₂O, EtOH) (MIL-101_NDC) with MIL-101 topology. The structure contains two extra-large cages with cavity diameters of ~39 and ~46 Å as well as pentagonal (13.5 Å) and hexagonal (18.2 Å × 20.3 Å) cage windows. The compound was characterized by a combination of methods: structure simulation, powder X-ray diffraction, TEM investigations, sorption experiments, optical spectroscopy, and thermogravimetric measurements.

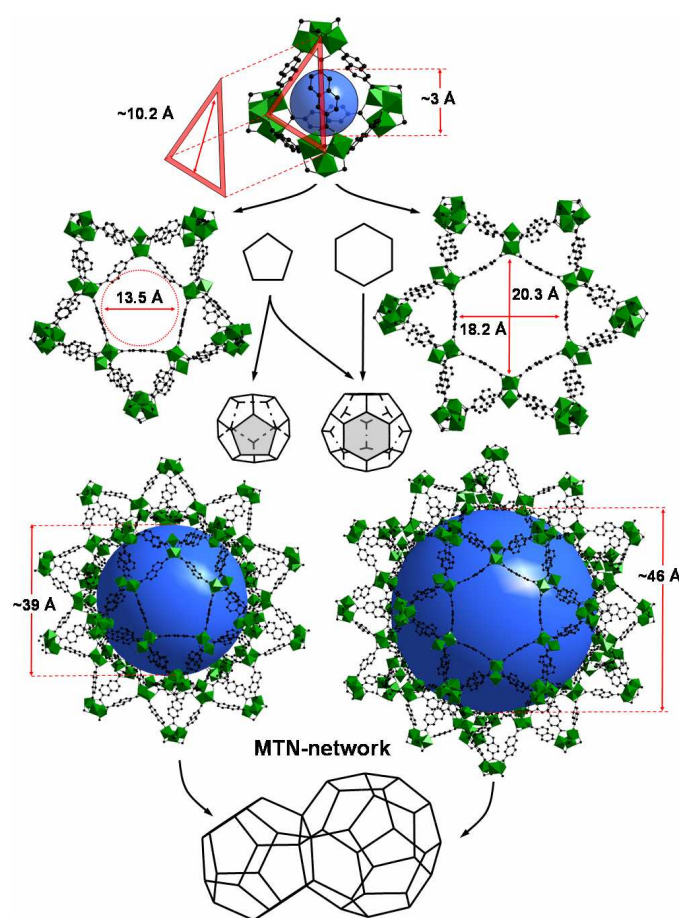


Figure 1. Bottom-up construction of the MTN-network in MIL-101_NDC framework starting from ST (top) that form rings (middle) and cages (bottom).

[*] Prof. Dr. N. Stock, Andreas Sonnauer
Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-
University, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel (Germany)
Fax: (+49) 0431-880-1775
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

Prof. Dr. Michael Fröba, Dr. Frank Hoffmann
Institute of Inorganic and Applied Chemistry
University of Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6
D-20146 Hamburg (Germany)

Prof. Dr. Lorenz Kienle, Viola Duppel
Institute of Material Science, Christian-Albrechts-University
Kaiserstraße 2, D-24143 Kiel (Germany)

Dr. Matthias Thommes
Quantachrome Instruments, 1900 Corporate Drive
Boynton Beach, FL-33426 (USA)

Prof. Dr. Gérard Férey, Christian Serre
Institute Lavoisier, UMR 8637 CNRS
University of Versailles-Saint Quentin
45 Avenue des États-Unis, 78035 Versailles (France)

[**] We appreciate the support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (STO 643/2), Michael Fischer for calculating the theoretical pore volumes and surface areas and Prof. Dr. Dr. h. c. mult. A. Simon for enabling the TEM experiments.

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

Employing our 24-high-throughput reactor (see supplementary) the following parameters were investigated: molar ratio 2,6-naphthalenedicarboxylic acid Cr³⁺:(H₂NDC), solvent, additives (HNO₃, R-COOH), reaction temperature and time, Cr³⁺ salts (Cr(NO₃)₃·9H₂O, Cr₃(CH₃COO)₇(OH)₂, CrCl₃·6H₂O, Cr(C₅H₇O₂)₃), as well as overall concentration. More than 600 individual reactions were performed to determine the appropriate synthesis conditions for MIL-101_NDC. The title compound is only obtained in a small

parameter field. The temperature control (heating and cooling rate), starting materials and solvent as well as the presence of acetic acid play an important role.^[13]

A plausible structure model of MIL-101_NDC could be constructed by means of molecular simulation techniques, using lattice parameters obtained via the successful indexing of the experimental powder X-ray diffractogram (cubic cell, $a \sim 104.5$ Å, possible space group: $Fd-3$) and the fractional coordinates of the trimeric $\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})$ units of MIL-101 as the basic input parameters. Insertion of the NDC linkers, followed by a full geometry optimization with the universal force field (UFF) gave the final structure model depicted in Figure 1 ($Fd-3$, $a = 104.13$ Å), which show a very good agreement between the measured and calculated powder XRD pattern (Figure 2).^[14]

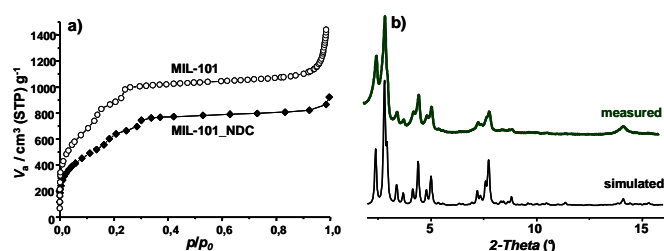


Figure 2. Characterization of MIL-101_NDC by nitrogen sorption at 77 K a) and powder X-ray diffraction b). The simulated data are also given, respectively.

As the structure of MIL-101, MIL-101_NDC is in close relationship to the augmented zeolite Mobil-Thirty-Nine (MTN) structure type. The structure is based on super tetrahedra (ST), which consist of trimeric $\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})$ units that are linked along the edges by the naphthalenedicarboxylate ions. The free aperture of the ST-windows is about ~ 10.2 Å (MIL-101: ~ 8.6 Å). The framework is constructed of pentagonal (5 ST) and hexagonal rings (6 ST) that form two types of mesoporous cages (Figure 1). The smaller pentagonal dodecahedron (5^{12}) cage (20 ST) consists only of pentagonal rings with a free diameter of ~ 13.5 Å (MIL-101: ~ 12 Å) and the diameter of the accessible cavity is about ~ 39 Å (MIL-101: ~ 29 Å). The larger hexacaidecahedron ($5^{12}6^4$) cage (28 ST) contains pentagonal and hexagonal rings with a free aperture of the hexagonal windows of ~ 18.2 Å by ~ 20.3 Å (MIL-101: ~ 14.7 Å by ~ 16 Å) and an accessible diameter of the cage of ~ 46 Å (MIL-101: ~ 34 Å). The two types of cages are present in a ratio small/large 2:1. Theoretical calculations (based on grand-canonical Monte Carlo simulations)^[14] gave values of $V_p = 2.35$ cm^3 g^{-1} and $S = 3850$ m^2 g^{-1} for MIL-101_NDC and $V_p = 1.61$ cm^3 g^{-1} and $S = 3210$ m^2 g^{-1} for MIL-101, respectively.

TEM investigations of activated MIL-101_NDC show the presence of thin plates (< 100 nm) (Figure 3) consisting of a crystalline MIL-101_NDC core (averaged diameter ~ 100 nm) and an X-ray amorphous shell (thickness ~ 25 nm). The bright-field contrast and particularly Fourier transforms calculated inside selected areas demonstrate the crystalline and amorphous nature of core and shell, respectively. EDX analyses indicate the constituting elements (Cr, C, O) and the strong contrast of the amorphous shell supports the presence of the heavy Cr.^[15] Estimations based on a cylindrical model led to the result that approximately 60 wt-% of the sample consist of shell material. The Fourier transforms in Figure 3b and 3c were calculated inside the marked areas. They are consistent with zone axis orientation $[110]$, and the high resolution contrast

exhibits the appropriate symmetry $c2mm$ for 3b. In this case, the lattice parameter in the single domain region was determined from the Fourier transform to $a \sim 104$ Å. In region 3c the Fourier transform shows considerable splitting of the peaks as expected for the coexistence of twinned domains (A and B), cf. arrows indicating the systematic orientations of (111) layers.

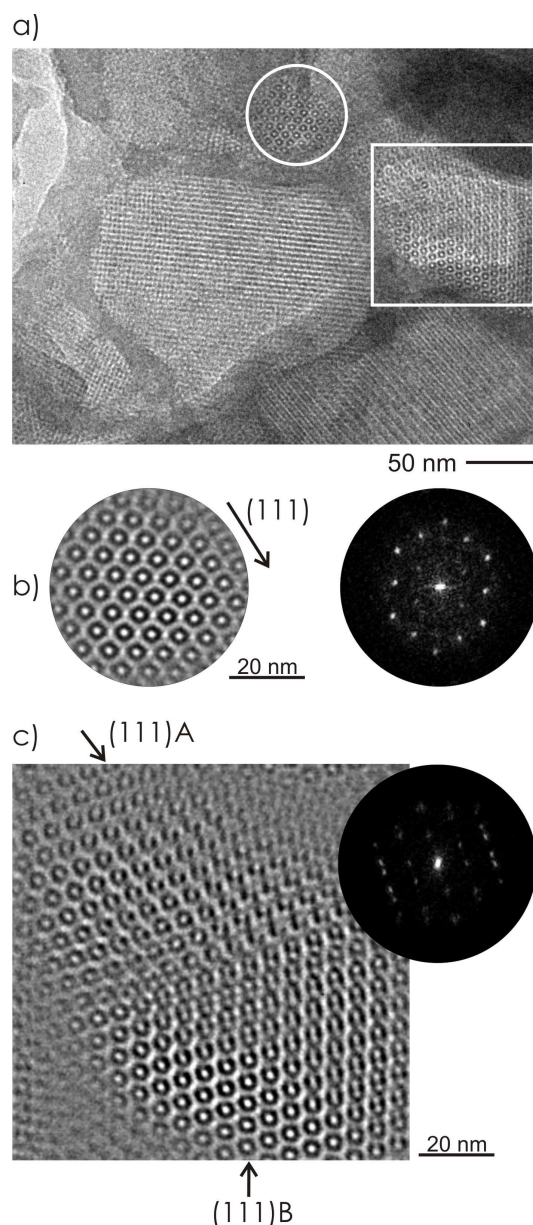


Figure 3. a) HRTEM micrograph recorded on an aggregate of crystals and enlarged sections with Fourier transforms (b: single domain, c: twinned area (domains A and B) in zone axis orientation $[110]$, see text).

The porosity of the compound was investigated by nitrogen sorption experiments at 77 K. The isotherm is of type IV with pore filling steps at $P/P_0 \sim 0.2$ and ~ 0.3 characteristic of the presence of two types of narrow mesopores (see Figure 2). Compared to MIL-101 these pore filling steps are shifted to higher rel. pressures which indicates that in MIL-101-NDC the accessible mesopore cages have larger pore diameters as compared to MIL-101. This also follows from a comparison of the pore size distributions calculated from the nitrogen adsorption isotherms by applying various methods (see

supplementary information for details). The evaluation of the specific surface area should be similar to values of MIL-101 with $S_{\text{BET}} = 4100(200) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. However, a smaller surface areas of $S_{\text{BET}} = 2100(100) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ has been observed. This reduced surface area can be explained by the presence of the X-ray amorphous shells.

In conclusion, the access to highly porous and stable MOFs has been demonstrated. Further increase of pore diameter by isorecticular synthesis using even larger organic linkers will be a quest of finding the appropriate synthesis conditions. This can be accomplished employing high-throughput methods and using highly sophisticated characterization methods in combination with computer simulations.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: high-throughput methods · solvothermal synthesis · metal-organic frameworks · mesoporous materials · structure simulation

- [1] (a) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim *Nature* **2000**, 982-986. (b) S.-H. Cho, B.-Q. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563-2565. (c) C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. J. Lin, *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940-8941. (d) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. I. Noro, S. Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684-2687.
- [2] (a) F. Nouar, J. F. Eubank, T. Bousquet, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1833-1835. (b) B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millard, D. S. Conreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745-4749. (c) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 428-431.
- [3] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [4] (a) E. Y. Lee, S. Y. Jang, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6374-6381. (b) M. Dincă, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9376-9377.
- [5] (a) S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284-286. (b) A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494-3495. (c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [6] (a) Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369. (b) Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4777-4780. (c) Y.-F. Song, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4713 - 4715. (d) W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626-12627.
- [7] (a) S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, Stock, N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7568-7576. (b) S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857-6860. (c) M. P. Forster, N. Stock, K. A. Cheetham, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7608-7611. (d) N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 749-752.
- [8] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- [9] (a) J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851. (b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13626.
- [10] (a) A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, *35*, 4192-4194. (b) N. V. Maksimchuka, M. N. Timofeevaa, M. S. Melgunova, A. N. Shmakova, Y. A. Chesalova, D. N. Dybtsevb, V. P. Fedinb, O. A. Kholdeeva, *Catal.* **2008**, *2*, 315-323.
- [11] (a) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. Férey, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7245-7250. (b) S. H. Jung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121-124. (c) M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227-8231.
- [12] (a) M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548-7558. (b) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- [13] MIL-101_NDC was synthesized in our 24-high-throughput reactor containing teflon inserts with a maximum volume of 3 ml. 43.2 mg (0.2 mmol) 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 200 μl 1.0 M (0.2 mmol) aqueous $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 200 μl 2.0 M (0.4 mmol) acetic acid and 954 μl H_2O were dispensed or weighed in and homogenized for 20 min by stirring. The following temperature program was used: heating to 200 °C in 3h / holding the temperature for 5 h / cooling to room temperature in 3 h. The reaction product MIL-101_NDC-as (as synthesized) was activated three times by treating with 10 ml EtOH at 160 °C for 30 min under microwave heating. Thermogravimetric analysis in air revealed that MIL-101_NDC is stable up to 260 °C.
- [14] All molecular simulations were carried out with software package *Materials Studio* Version 4.3, *Accelrys Inc.*, San Diego, CA, **2008**. For details, see **Supporting Information**.
- [15] IR- and Raman spectroscopy gave no information on the existence of aliphatic C-H vibrations. Thus, an incorporation of acetic groups could be excluded.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die polyfunktionalisierten Phosphonsäuren $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}$ ($n = 2$ und 4) und $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ hergestellt und durch Reaktionen mit Metall-Salzen zu anorganisch-organische Hybridverbindungen unter solvothermalen Bedingungen umgesetzt. Dabei wurden die Reaktionssysteme $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$), $\text{M}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} und Cu^{2+}) und $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ unter Zuhilfenahme der im Arbeitskreis Stock vorliegenden Hochdurchsatz-Methoden detailliert untersucht. Die Versuchsauswertung führte zu großen Datenmengen, woraus oft Reaktionstrends abgeleitet werden konnten. Zudem ermöglichte diese Methode schnell und einfach die Entdeckung und Abgrenzung der jeweiligen Phasenstabilitätsbereiche. Die erhaltenen neuen Verbindungen (Tabelle 5.1) wurden ausführlich charakterisiert und soweit möglich in konventionellen Reaktoren im größeren Maßstab hergestellt.

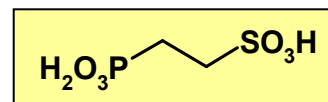
Das Potential der Hochdurchsatz-Methoden zur Syntheseoptimierung wurde im Rahmen der isoretikulären Synthese von chromhaltigen MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure (MIL-101_NDC) im Reaktionssystem $\text{CrX}_3/\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{H}/\text{Lösungsmittel}/\text{Additive}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , etc.) gezeigt. Nach der Synthese von MIL-101_NDC wurde eine Aktivierungsprozedur für das Porensystem entwickelt. Die hochporöse Verbindung MIL-101_NDC wurde umfangreich durch Struktursimulation, Sorptionsmessungen, TEM-Untersuchung, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie charakterisiert.

Tabelle 5.1 Liste der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen.

Nr.	Verbindung	CCDC Nummer	Bemerkung
1	La(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645751	EK
2	Ce(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645750	EK
3	Pr(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
4	Nd(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645752	EK
5	Sm(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645749	EK
6	Eu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
7	Gd(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
8	Tb(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
9	Dy(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
10	Ho(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
11	Er(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	675109	EK
12	Tm(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
13	Yb(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
14	Lu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
15	Y(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
16	[Er ₂ (O ₃ PC ₂ H ₄ SO ₃)(OH) ₃ (H ₂ O)]·H ₂ O	705223	EK
17	BaH(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	664309	EK
18	SrH(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	692429	EK
19	Sr ₃ (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	692428	EK
20	Cu ₂ [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH)(H ₂ O)](H ₂ O)	680739	EK
21	Cu _{2.5} (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH) ₂	680741	EK
22	Cu _{1.5} [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)]·H ₂ O	-	Elem./Ind.
23	Cu ₂ [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH)(H ₂ O) ₂]·3H ₂ O	705222	EK
24	NaCu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O) ₃	-	Elem./Ind.
25	Cu _{1.5} (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) ₂ (H ₂ O)	680740	EK
26	[Cu _{1.5} (O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃)(H ₂ O)]·1.15H ₂ O	697528	EK
27	Cu _{2.5} (O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃)(OH) ₂	697527	PD
28	Zn ₂ Na ₂ [(HO ₃ P) ₃ C ₆ H ₃] ₂	705224	EK
29	Zn ₂ [(HO ₃ P) ₂ (O ₃ P)C ₆ H ₃]	705225	PD
30	[Cr ₃ (OH)(H ₂ O) ₂ (μ ₃ -O)(O ₂ C-C ₁₀ H ₆ -CO ₂) ₃]- <i>Gastmoleküle</i>	-	SIM
31	H ₂ O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃ H	664308	EK
32	H ₂ O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃ H	-	Elem. / NMR
33	(H ₂ O ₃ P) ₃ C ₆ H ₃	-	Elem. / NMR

EK: Einkristallstrukturanalyse; PD: Strukturlösung aus Pulverdaten; Ind.: Pulverdiffraktogramm konnte indiziert werden; Elem.: Zusammensetzung wurde aus Elementaranalysen bestimmt; SIM: Struktur wurde simuliert.

5.1 Anorganisch-organische Hybridverbindung basierend auf 2-Phosphonoethansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$)



5.1.1 Das System $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

- I. **$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$):** Die Verbindungen $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ wurden durch hydrothermale Umsetzung der Seltenerd-Salze $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Struktur wurde aus nicht-mercedrisch verzwilligten Kristallen der Verbindungen $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm}$) aufgeklärt. Die Struktur besteht aus Ketten kantenverknüpfter LnO_8 -Polyeder, welche über die Phosphonat- und Sulfonatgruppen zu Schichten verknüpft sind. Diese Schichten wiederum werden über den organischen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Rest verbunden, sodass ein dreidimensionales schichtartiges Gerüst entsteht. Die Verbindungen wurden mittels Pulverdiffraktometrie, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie charakterisiert. Da die Verbindungen $\text{Eu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ und $\text{Tb}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ starke Lumineszenz im sichtbaren Bereich unter UV-Anregung zeigen, wurden diese mittels Lumineszenzspektroskopie untersucht. Für die Verbindung $\text{Gd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ wurde zudem eine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt. Die Auswertung der Hochdurchsatz-Untersuchung und die Charakterisierung mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zeigten Trends bezüglich des Kristallwachstums in Abhängigkeit vom Ionenradius der Seltenerd-Ionen und des pH Wertes.
- II. **$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$):** Die Verbindungen $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ wurden hydrothermal in 48er Autoklaven in konventionellen Öfen und alternativ durch Erwärmen mit Mikrowellenstrahlung hergestellt. Dabei wurde von den Seltenerd-Salzen $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 4$), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen, die mit $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ in Anwesenheit von NaOH bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wurden. Die Struktur konnte anhand racemisch verzwilligter Kristalle von $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ aufgeklärt werden und enthält isolierte LnO_6 -Polyeder. Diese Polyeder sind über den organischen Rest des Liganden dreidimensional zu einer dichten Struktur vernetzt. Das Netzwerk kann als I^0O^3 Koordinationspolymer bezeichnet werden. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie und Elementaranalysen charakterisiert. Der Zusammenhang von Ausbeute, Reaktionsdauer und Rührgeschwindigkeit wurde ausführlich in

mikrowellenunterstützten Synthesen von $Y(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ untersucht. Eine zunehmende Rührrate unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einer Abnahme der Ausbeute, wohingegen bei konstanter Rührrate die Ausbeute mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Mikrowellenstrahlung zur Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen eine gut kontrollierbare Alternative zu Solvothermalsynthesen in konventionellen Autoklaven darstellt, die jedoch keine Vorteile bezüglich der Reaktionszeit aufweist.

- III. **$[Er_2(O_3P-C_2H_4-SO_3)(OH)_3(H_2O)] \cdot H_2O$** : Diese Verbindung wurde als Nebenphase bei der hydrothermalen Umsetzung von $Er(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ mit $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H$ in der Anwesenheit von NaOH bei 160 °C erhalten. Die Struktur wurde anhand eines geeigneten Einkristalls aufgeklärt und enthält ecken- und flächenverknüpfte ErO_8 -Polyeder, welche anorganische Er-O-Er Schichten in der *ac*-Ebene ausbilden. Anders als in den meisten anderen Metall-Phosphonatosulfonaten in denen der Ligand benachbarte Schichten verknüpft, ist in $[Er_2(O_3P-C_2H_4-SO_3)(OH)_3(H_2O)] \cdot H_2O$ das $(O_3P-C_2H_4-SO_3)^{3-}$ Anion nur mit einer Er-O-Er Schicht verknüpft. Die Verbindung der Schichten wird über Wasserstoffbrückenbindungen realisiert.

5.1.2 Das System $M^{2+}/H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H/NaOH/H_2O$ ($M = Ba, Sr$)

- I. **$BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$** : Die Verbindung $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ kann sowohl hydrothermal als auch mit einem Präzipitationsverfahren hergestellt werden. Hydrothermal bildet sich die Verbindung bei Umsetzung von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ mit $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H$ in der Anwesenheit von NaOH bei 150 °C. Beim Präzipitationsverfahren wird zu einer wässrigen, kochenden Lösung von $H_2O_3P-C_2H_4-SO_3H$ solange $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ hinzugefügt, bis ein pH Wert von $pH = 6$ erreicht ist. Der feinkristalline Niederschlag wurde mittels Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse als $BaH(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ identifiziert. Die Struktur wurde mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *lbam*. In dieser Raumgruppe kann der Phosphonat- bzw. Sulfonatrest kristallographisch nicht unterschieden werden und es wird eine gemittelte Struktur beobachtet. Das zur Ladungsneutralisation notwendige Proton, das die Symmetrie durchbricht, konnte nicht lokalisiert werden. MAS-FK-NMR wurde für die Kerne 1H und ^{31}P durchgeführt, jedoch fanden sich keine Hinweise auf eine Ausordnung des Phosphonat- bzw. Sulfonatrestes bzw. dem Vorliegen einer Überstruktur. Die Struktur ist aus kantenverknüpften BaO_8 -Polyedern aufgebaut, welche eindimensionale Ketten ausbilden. Diese Ketten werden über den organischen Rest des

Liganden zu einem dichten dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert. Hervorzuheben ist hierbei die äußerst hohe thermische Stabilität bis 400 °C.

- II. **SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃):** SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃) kann wie BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃) hydrothermal als auch mit einem Präzipitationsverfahren hergestellt werden. Hydrothermal bildet sich die Verbindung bei Umsetzung von SrCl₂·6H₂O mit H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H in der Anwesenheit von NaOH bei 150 °C. Jedoch ist bei der hydrothermalen Behandlung die Bildung kleiner Mengen SrSO₄ zu beobachten, was auf eine teilweise Zersetzung des Liganden zurückzuführen ist. Beim Präzipitationsverfahren wird zu einer kochenden wässrigen Lösung von H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H solange Sr(OH)₂·8H₂O hinzugegeben, bis die Bildung eines Niederschlages zu beobachten ist. Das feinkristalline Präzipitat wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und der Elementaranalyse als SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃) identifiziert. Die Struktur wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C2/c. In dieser Raumgruppe kann der Phosphonat- bzw. Sulfonatrest kristallographisch nicht unterschieden werden und es wird eine gemittelte Struktur beobachtet. Das zur Ladungsneutralisation notwendige Proton, das die Symmetrie durchbricht, konnte nicht lokalisiert werden. Es existieren keine Hinweise auf eine Ausordnung des Phosphonat- bzw. Sulfonatrestes. Die Struktur ist aus kantenverknüpften SrO₈-Polyedern aufgebaut, welche eindimensionale Ketten ausbilden. Diese Ketten werden über den organischen Rest des Liganden zu einem dichten dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Im Vergleich zur Barium-Verbindung wird ein anderes Verknüpfungsmuster beobachtet. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert. Hervorzuheben ist hierbei die äußerst hohe thermische Stabilität bis etwa 430 °C.
- III. **Die Verbindung Sr₃(O₃P-C₂H₄-SO₃)₂(H₂O)₂:** Sr₃(O₃P-C₂H₄-SO₃)₂(H₂O)₂ wurde durch hydrothermale Umsetzung von SrCl₂·6H₂O mit H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H bei 150 °C in Anwesenheit von NaOH hergestellt. Die Struktur wurde durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und enthält zwei kristallographisch unterschiedliche (O₃P-C₂H₄-SO₃)³⁻ Anionen. Die Struktur ist aus ecken-, kanten-, und flächenverknüpften SrO₈-Polyedern aufgebaut, die Sr-O-Sr Schichten ausbilden. Ähnlich wie in [Er₂(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)₃(H₂O)]·H₂O ist ein (O₃P-C₂H₄-SO₃)³⁻ Anion in der Schicht lokalisiert, wobei hier das zweite Anion die Schichten untereinander verknüpft. Es entsteht so ein dreidimensionales dichtes Netzwerk mit schichtartiger Struktur. Das Reaktionsprodukt enthielt stets Kontaminationen von SrSO₄, daher war eine weitere Charakterisierung nicht möglich.

5.1.3 Das System $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

Aus der Fülle an Daten des Systems konnten Reaktionstrends extrahiert werden. Diese sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

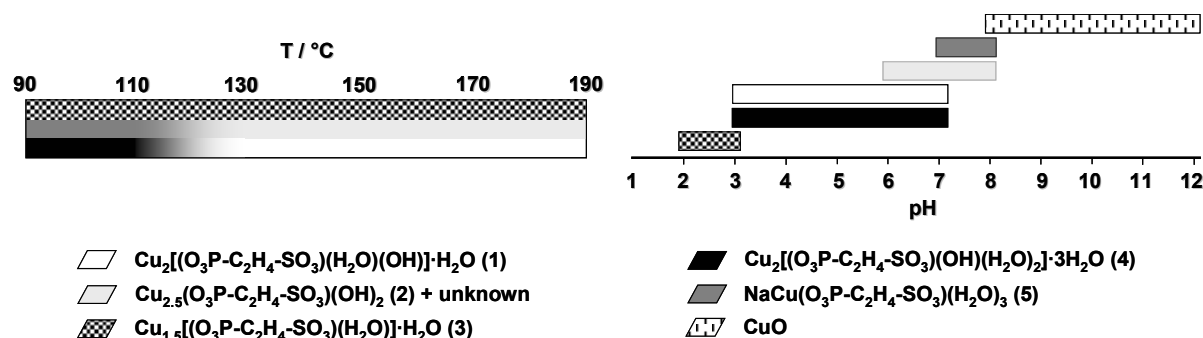


Abbildung 5.1 Temperatur- und pH-Wert abhängige Reaktionstrends im System $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

- I. **$\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$:** Basierend auf $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ und NaOH konnte im Temperaturbereich 130-190 °C die Verbindung $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ hydrothermal hergestellt werden. Synthesen im größeren Maßstab in konventionellen Glasreaktoren waren erfolgreich und die Kristallstruktur konnte anhand von nicht-merohedrisch verzwilligten Kristallen bestimmt werden. Sie besteht aus kantenverknüpften CuO_6 -Polyedern, die Zickzack-Ketten ausbilden. Diese Ketten sind über die Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen zu Schichten verknüpft. Die Schichten wiederum sind über die organischen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Reste zu einer dichten dreidimensionalen Struktur verbunden. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, magnetischer Suszeptibilitätsmessung und Thermogravimetrie charakterisiert.
- II. **$\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$:** Die Verbindung $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ wurde ausgehend von den Edukten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ und NaOH im Temperaturbereich 130-190 °C in Hydrothermalreaktion hergestellt. Aus geeigneten Einkristallen konnte die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Struktur besteht aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften CuO_6 -Polyedern, welche Cu-O-Cu Schichten in der *ac*-Ebene formen. Diese Schichten sind über die $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppen des Liganden zu einem dreidimensionalen schichtartigen Gerüst verknüpft. Da das Reaktionsprodukt stets mit einer unbekannt kristallinen Verbindung verunreinigt war, ist eine weitere Charakterisierung nicht möglich gewesen.

- III. **$\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$** : $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 90-190 °C aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ in Anwesenheit von NaOH synthetisiert. Da stets nur mikrokristallines Pulver erhalten wurde war eine Strukturaufklärung nicht möglich. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde aus EDX- und Elementaranalysen sowie Thermogravimetrie bestimmt. Zudem konnte das Pulverdiffraktogramm der Verbindung indiziert und auf Phasenreinheit überprüft werden. Die Verbindung wurde außerdem mittels IR-Spektroskopie und magnetischer Suszeptibilitätsmessung charakterisiert.
- IV. **$\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$** : Aus den Edukten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ und NaOH konnte im Temperaturbereich 90-110 °C die Verbindung $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert werden. Anhand geeigneter Einkristalle konnte die Struktur aufgeklärt werden. Sie besteht aus kantenverknüpften CuO_6 -Polyedern, die Zickzack-Ketten ausbilden. Diese Ketten sind über die Liganden zu Schichten verknüpft. Anders als in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, welche eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweist, werden in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Schichten über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Zwischen den Schichten sind Wassermoleküle lokalisiert, deren Entfernung zu einer strukturellen Veränderung führt, die nicht genau bestimmt werden konnte. Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, magnetischer Suszeptibilitätsmessung und Thermogravimetrie charakterisiert. Außerdem konnte sie erfolgreich im größeren Maßstab in konventionellen Glasreaktoren hergestellt werden.
- V. **$\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$** : Die Verbindung $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ wurde hydrothermal auf Basis von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ und NaOH im Temperaturbereich 90-110 °C hergestellt. Der Phasenstabilitätsbereich dieser Verbindung ist sehr klein und der Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden stellt sich als großer Vorteil bei der Entdeckung heraus. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde aus EDX- und Elementaranalysen sowie mittels Thermogravimetrie bestimmt. Das Pulverdiffraktogramm konnte indiziert und die Phasenreinheit bestätigt werden. Die Verbindung wurde zusätzlich mit Hilfe von IR-Spektroskopie und magnetischer Suszeptibilitätsmessung charakterisiert.
- VI. **$\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$** : Basierend auf $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ und NaOH wurde $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ hydrothermal in einem Reaktor aus Glas bei 170 °C hergestellt. Mittels geeigneter Einkristalle wurde die Struktur aufgeklärt. Sie besteht aus quadratisch planar und quadratisch pyramidal koordinierten Cu-O-Einheiten,

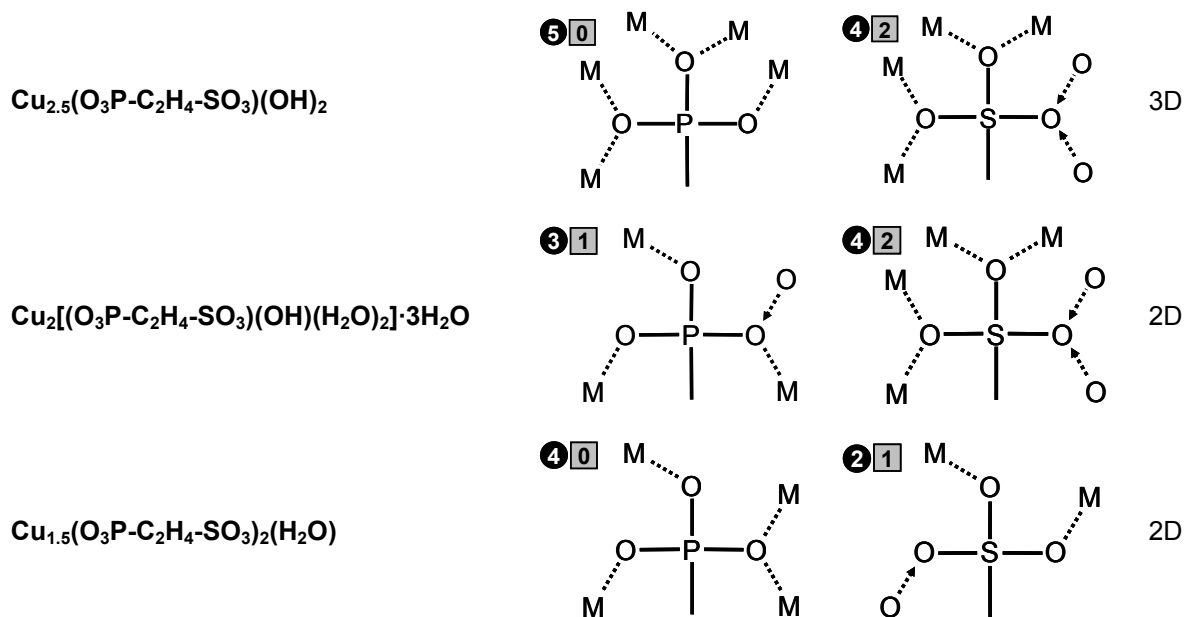
die trimere Cu_3O_{12} Cluster bilden. Diese Cluster sind über den organischen Rest des Liganden zu Schichten in der *ab*-Ebene verknüpft. Die Verbindung der benachbarten Schichten erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen, sodass ein zweidimensionales Gerüst entsteht. Die Verbindung wurde mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie magnetischer Suszeptibilitätsmessung charakterisiert.

5.1.4 Übersicht und Trends unter der Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$

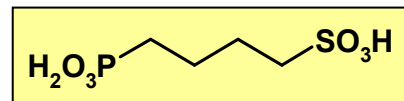
Die Hochdurchsatz-Untersuchungen der Systeme $\text{M}^{n+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ haben zu einer Vielzahl neuer Verbindungen geführt, deren Phasenstabilitätsfelder in den jeweiligen Kristallisationsdiagrammen dokumentiert wurden. Die hohe Informationsdichte hinsichtlich Produktbildung, Zusammensetzung, Kristallisation und struktureller Natur ermöglichen die Identifizierung von Trends. Generell wurde beobachtet, dass der größte Einfluss auf die Produktbildung innerhalb eines Systems auf den pH Wert, d.h. die Menge an zugegebener NaOH, zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des pH Werts ermöglicht die Inkorporation von zusätzlichen OH^- -Ionen als Ladungsträger, was wiederum einen höheren Gehalt an Metall-Ionen zur Folge haben kann. Dies spiegelt sich oft in höher kondensierten M-O-M Teilstrukturen wider. Ebenfalls kann die Aussage getroffen werden, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur weniger H_2O -Moleküle in den Strukturen eingebaut und höhere Kondensationsgrade der M-O-M Teilstrukturen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist oft nur ein geringer Einfluss des molaren Verhältnisses Metall:Ligand zu sehen. Im Vergleich zu den in der Literatur berichteten diskreten Clusterbildung in Metall-Phosphonato-phenylsulfonaten, bei denen oft Koliganden wie phen oder bipy zu Einsatz kommen und nur sehr selten eine Koordination der Sulfonatgruppe beobachtet wird, zeichnet sich in den beschriebenen Verbindungen ein anderes Bild ab. Die Phosphonatgruppen sind immer an Metallkoordinationen beteiligt sind, dabei werden verschiedenste Koordinationsmodi und Metallverknüpfungen beobachtet. Die Sulfonatgruppe besitzt im Vergleich hierzu eine um eins reduzierte Ladung, was sich in einer Verringerung der Koordinationszahl zeigt. Oft wird ein freies Sauerstoffatom des Sulfonatrestes beobachtet, welches in starke Wasserstoffbrückenbindungen involviert ist. Mit wenigen Ausnahmen liegt $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ in den Verbindungen vollständig deprotoniert als $(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{3-}$ -Anion vor. Dies gilt auch für stark saure Reaktionsbedingungen z.B für $\text{pH} = 1$ in der Synthese von $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. Ein Überblick über die strukturelle Dimensionalität der Verbindungen und Koordinationsmodi der Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2 Zusammenfassung der strukturellen Ergebnisse (Schicht- bzw. Gerüstverbindung) und Koordinationsmodi der Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen der Verbindungen auf Basis von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$.

Verbindung	Koordinationen	Dimensionalität
	<p>0 Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen</p> <p>3 Anzahl der Metallkoordination</p>	
$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ mit $\text{Ln} =$ La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy		3D
$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ mit $\text{Ln} =$ Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y		3D
$[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		2D
$\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$		3D
$\text{SrH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$		3D
$\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$		3D
$\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$		3D



5.2 Anorganisch-organische Hybridverbindung basierend auf 2-Phosphonobutansulfonsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$)



5.2.1 Das System $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

- I. **$[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$** : Die Verbindung wurde aus den Edukten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ in Anwesenheit von NaOH bei 170 °C hergestellt. Die Struktur von $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und besteht aus trimeren Cu_3O_{12} -Clustern die aus kantenverknüpften CuO_6 - und CuO_5 -Einheiten aufgebaut sind. Die Cluster sind über den organischen $-\text{C}_4\text{H}_8-$ Rest des Liganden zu Schichten verknüpft. Über Wasserstoffbrückenbindungen werden diese Schichten untereinander verbunden. Die Verbindung wurde mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie magnetischer Suszeptibilitätsmessung charakterisiert. Die Synthese konnte auch im größeren Maßstab in herkömmlichen Glasreaktoren durchgeführt werden.
- II. **$\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$** : Basierend auf $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde bei 170 °C hydrothermal die Verbindung $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ unter Einsatz von NaOH als Base synthetisiert. Die Zusammensetzung wurde aus EDX- und Elementaranalysen sowie durch thermogravimetrische Untersuchungen bestimmt. Ein grobes Strukturmodell konnte aus mehrfach verzwilligten Kristallen erhalten werden. Dieses

Strukturmodell wurde mit Rietveld-Methoden zufrieden stellend verfeinert. Die Struktur besteht aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften CuO_6 -Polyedern, welche anorganische Cu-O-Cu Schichten ausbilden. Diese Schichten sind über die $-\text{C}_4\text{H}_8-$ Gruppen des Liganden zu einem dreidimensionalen schichtartigen Gerüst verknüpft. Ein struktureller Vergleich mit $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ zeigt, dass es sich um dieselbe Strukturtopologie handelt und lediglich der Cu-O-Cu Schichtabstand aufgeweitet wurde. Die Verbindung wurde weiter mit IR-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessung charakterisiert. Größere Substanzmengen konnten in konventionellen Autoklaven aus Glas hergestellt werden.

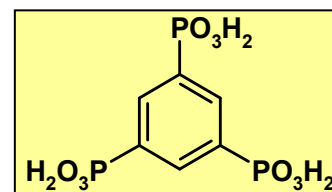
5.2.2 Übersicht und Trends unter der Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$

Die Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ hat zu zwei neuen Verbindungen geführt. Die Phasenstabilitätsfelder und das zugehörige Kristallisationsdiagrammen konnte erstellt werden. Aus diesen Ergebnissen konnten die folgenden Erkenntnisse bzw. Trends gewonnen werden. Der größte Einfluss auf die Produktbildung ist auf den pH Wert bzw. den Gehalt an NaOH in der Reaktionsmischung zurückzuführen. Höhere Menge an OH^- -Ionen führen zur Bildung von höher dimensionalen und kondensierten Cu-O-Cu Teilstrukturen (Cluster und Cu-O-Cu Schichten). Auch in diesem System kann der direkte Zusammenhang zwischen höherer struktureller Dimensionalität (2D bzw. 3D) mit steigendem pH Wert gefunden werden. Das molare Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ hat auf die Produktbildung nur einen unwesentlichen Einfluss. Hingegen ist die Größe der Kristallite stark von diesem Verhältnis abhängig. So wurde beobachtet, dass mit kleiner werdendem Verhältnis die Kristallitgröße zunimmt. Eine Erklärung hierfür könnte die geringere Metall-Ionenkonzentration sein. Die reduzierte Ladung der Sulfonatgruppe gegenüber der Phosphonatgruppe zeigt sich auch hier in einer Einschränkung der Anzahl an Metallkoordinationen. Es wird je ein freies Sauerstoffatom des Sulfonatrestes beobachtet, welches in starke Wasserstoffbrückenbindungen involviert ist. Ein Überblick über Dimensionalität beider Strukturen und Koordinationsmodi der Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3 Zusammenfassung der strukturellen Ergebnisse (Schicht- bzw. Gerüstverbindung) und Koordinationsmodi der Phosphonat- bzw. Sulfonatgruppen der Verbindungen auf Basis von $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$.

Verbindung	Koordinationen	Dimensionalität
	<p>☐ 0 Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen</p> <p>● 3 Anzahl der Metallkoordination</p>	
$[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$		3D
$\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$		2D

5.3 Anorganisch-organische Hybridverbindung basierend auf 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure ($(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$)



5.3.1 Das System $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

- I. **$\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$** : $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ wurde unter hydrothermalen Bedingungen ($170\text{ }^\circ\text{C}$) aus $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Anwesenheit von NaOH synthetisiert. Anhand geeigneter Einkristalle konnte die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Struktur besteht aus tetraedrisch umgebenem Zink- und oktaedrisch umgebenen Natrium-Ionen, die eckenverknüpfte Dimere bilden. Das $[(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{6-}$ -Anion liegt helical gestapelt vor und wird über die Dimere verknüpft, wodurch eine dichte dreidimensionale Struktur entsteht. Die Verbindung zeigt starke Lumineszenz unter UV-Anregung im sichtbaren Bereich und wurde zudem mit IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie charakterisiert.
- II. **$\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]$** : Basierend auf den Edukten $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaOH wurde unter hydrothermalen Bedingungen ($170\text{ }^\circ\text{C}$) die Verbindung $\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]$ synthetisiert. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde aus EDX- und Elementaranalysen sowie mittels Thermogravimetrie bestimmt. Zudem konnte

das Pulverdiffraktogramm der Verbindung vollständig indiziert und somit die Phasenreinheit demonstriert werden. Da stets nur mikrokristallines Pulver erhalten wurde, war eine Strukturaufklärung nur aus Pulverdaten möglich. Das erhaltene Strukturmodell wurde mit Rietveld-Methoden verfeinert. Die Struktur ist aus oktaedrisch koordinierten Zink-Ionen aufgebaut, die Zn_2O_9 -Dimere bilden. Das $[(HO_3P)_2(O_3P)C_6H_3]^{4-}$ -Anion liegt je um 60° verdreht gestapelt vor und wird über die Dimere verknüpft, wobei eine dichte dreidimensionale Struktur entsteht. Es wird starke Lumineszenz unter UV-Anregung im sichtbaren Bereich beobachtet.

5.3.2 Übersicht und Trends unter der Verwendung von $(H_2O_3P)_3C_6H_3$

Die Hochdurchsatz-Untersuchung des Systems $Zn(NO_3)_2/(H_2O_3P)_3C_6H_3/NaOH/H_2O$ hat zu zwei neuen Verbindungen geführt. Anhand der Daten konnten das zugehörige Kristallisationsdiagramm erstellt und deren Phasenstabilitätsfelder lokalisiert werden. Aus diesen Ergebnissen konnten die folgenden Erkenntnisse bzw. Trends abgeleitet werden. Der pH Wert bzw. die Menge an OH^- -Ionen hat den größten Einfluss auf die Produktbildung. Große Mengen OH^- -Ionen begünstigen die Bildung von oktaedrisch umgebenen Zink-Ionen, wohingegen niedrigere Anteile zur Bildung eines bi-metallischen Dimers führt. Weiter hat das molare Verhältnis $Zn^{2+}:(H_2O_3P)_3C_6H_3$ einen starken Einfluss auf das gebildete Produkt, was sich auch im höheren Zink-Gehalt der Verbindung $Zn_2[(HO_3P)_2(O_3P)C_6H_3]$ widerspiegelt. Der Strukturaufbau bzw. die Raumgruppen beider Verbindungen sind stark von der Geometrie des Liganden beeinflusst und begünstigt offensichtlich die Bildung von Dimeren Metall-Sauerstoff Einheiten.

5.4 Chromhaltiges MIL-101 auf Basis von 2,6-Naphthalindicarbonsäure

- I. **$[Cr_3(OH)(H_2O)_2(\mu_3-O)(O_2C-C_{10}H_6-CO_2)_3]$ -Gastmoleküle (MIL-101_NDC):** Ausgehend von 2,6-Naphthalindicarbonsäure (H_2NDC), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, CH_3COOH und H_2O als Lösungsmittel wurde MIL-101_NDC, $[Cr_3(OH)(H_2O)_2(\mu_3-O)(O_2C-C_{10}H_6-CO_2)_3]$ -Gastmoleküle (Gastmoleküle = H_2O bzw. $EtOH$), bei $200^\circ C$ synthetisiert. MIL-101_NDC bildet sich nur in einem sehr kleinen Stabilitätsbereich und zur Auffindung wurden Hochdurchsatz-Methoden eingesetzt. Als wichtige Einflussfaktoren auf die Synthese haben sich die Temperaturführung (Heizrate und Reaktionsdauer), die Edukte, das Lösungsmittel und die Anwesenheit von CH_3COOH erwiesen.

Basierend auf der Struktur von MIL-101 konnte die Struktur von MIL-101_NDC simuliert werden. MIL-101_NDC kristallisiert im für Zeolithe bekannten Strukturtyp MTN. Die SiO_4 -Tetraeder sind durch so genannte „Super-Tetraeder“ (ST) ersetzt, welche aus trimeren $\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})$ -Einheiten (Ecken) und Naphthalindicarboxylat-Ionen (Kanten) bestehen. Diese ST bilden eckenverknüpft pentagonale und hexagonale Ringe aus, deren Fensterdurchmesser $\sim 13 \text{ \AA}$ bzw. $\sim 18 \text{ \AA} \times \sim 20 \text{ \AA}$ betragen. Aus diesen ringförmigen Baueinheiten werden zwei unterschiedlich große Käfige aufgebaut. Der kleinere Käfig ist ein pentagonaler Dodekaeder (5^{12}) und besteht ausschließlich aus pentagonalen Ringen, umfasst 20 ST und besitzt einen Käfigdurchmesser von $\sim 39 \text{ \AA}$. Hingegen enthält der größere Käfig, welcher als Hexakaidekaeder ($5^{12}6^4$) bezeichnet werden kann, pentagonale und hexagonale Ringe (28 ST) und weist einen Käfigdurchmesser von $\sim 46 \text{ \AA}$ auf (Abbildung 5.2).

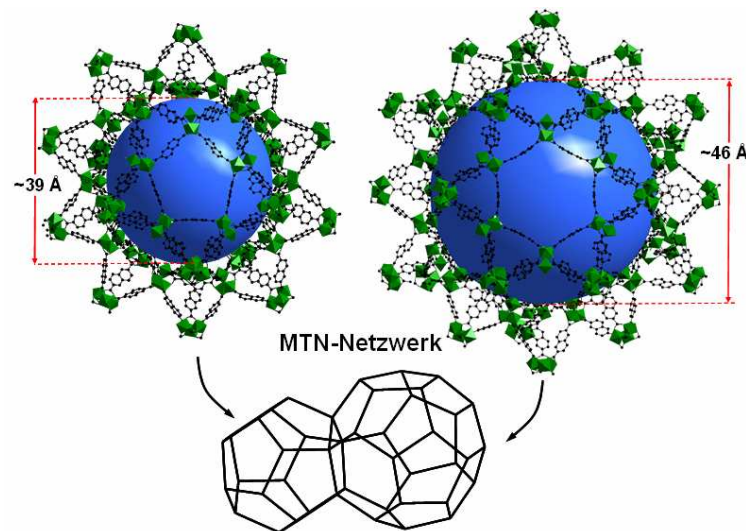


Abbildung 5.2 Zwei Typen von Käfigen in MIL-101_NDC bilden ein MTN-Netzwerk. Links: pentagonaler Dodekaeder (5^{12}) und Rechts: Hexakaidekaeder ($5^{12}6^4$)

- II. Charakterisierung:** Die Verbindung wurde mittels Pulverdiffraktometrie, TEM-Untersuchungen, IR- und Raman-Spektroskopie, Stickstoffsorption sowie mittels Thermogravimetrie charakterisiert. Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm stimmt sehr gut mit dem simulierten überein und konnte Indiziert werden (kubisch: $a \sim 104.5 \text{ \AA}$). Aus den röntgenographischen Untersuchungen ergaben sich keine Hinweise auf eine zusätzliche kristalline Fremdphase. TEM-Untersuchungen zeigen allerdings, dass sich röntgenamorphe Hüllen um kristalline Kerne bestehend aus MIL-101_NDC bilden und dass eine plättchenartige Probemorphologie vorliegt. Die genaue Zusammensetzung des Hüllenmaterials konnte bisher nicht ermittelt werden. IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen liefern keine Hinweise auf den Einbau bzw. die Anwesenheit von Essigsäure bzw. Acetat in den Proben. Die Stickstoffsorptions-

messung an aktivierten MIL-101_NDC Proben zeigen eine hohe Porosität bzw. hohe spezifische Oberflächen von $S_{\text{Langmuier}} = 2800 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $S_{\text{BET}} = 2100 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Aufgrund des zusätzlichen Hüllenmaterials in den vermessenen Proben ist anzunehmen, dass Proben, die ausschließlich aus kristallinem MIL-101_NDC bestehen, weitaus höhere Werte für die spezifische Oberfläche erzielen können. Eine Abschätzung des Massenanteils von Hülle und kristallinen Kernen hat gezeigt, dass nur etwa 40 Gewichtsprozent der Gesamtprobe aus MIL-101_NDC bestehen. Thermogravimetrische Untersuchung in Luft-Atmosphäre haben gezeigt, dass MIL-101_NDC bis zu 260 °C stabil ist.

6 Summary

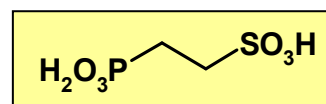
The presented work deals with the synthesis of the polyfunctional phosphonic acids $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}$ ($n = 2$ und 4) and $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$, which were reacted with metal salts to inorganic-organic hybrid compounds under solvothermal conditions. The reaction systems $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$), $\text{M}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} and Cu^{2+}) and $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ were investigated using high-throughput methods, which were developed in the working group of Prof. Stock. The evaluation of the experiments led to large amounts of data and often reaction trends could be extracted. Furthermore, this methodology allows a fast and easy discovery and the determination of fields of formation. The obtained compounds (Table 6.1) were characterized in detail and as far as possible synthesized in larger amounts using conventional reactors. The potential of the high-throughput methods for the synthesis optimization was demonstrated in the isorecticular synthesis of chromium containing MIL-101 based on 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (MIL-101_NDC) in the reaction system $\text{CrX}_3/\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2\text{H}/\text{solvents/additives}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , etc.). After the synthesis of MIL-101_NDC an activation procedure was developed and successfully used for extracting the pores. The highly porous compound MIL-101_NDC was characterized in detail by structure simulation, sorption experiments, TEM-investigations, IR- and Raman-spectroscopy as well as thermogravimetric investigations.

Table 6.1 List of compounds synthesized in this work.

No.	Compound	CCDC Number	Comment
1	La(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645751	EK
2	Ce(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645750	EK
3	Pr(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
4	Nd(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645752	EK
5	Sm(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	645749	EK
6	Eu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
7	Gd(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
8	Tb(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
9	Dy(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)	-	Elem./Ind.
10	Ho(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
11	Er(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	675109	EK
12	Tm(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
13	Yb(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
14	Lu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
15	Y(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	-	Elem./Ind.
16	[Er ₂ (O ₃ PC ₂ H ₄ SO ₃)(OH) ₃ (H ₂ O)]·H ₂ O	705223	EK
17	BaH(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	664309	EK
18	SrH(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)	692429	EK
19	Sr ₃ (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	692428	EK
20	Cu ₂ [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH)(H ₂ O)](H ₂ O)	680739	EK
21	Cu _{2.5} (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH) ₂	680741	EK
22	Cu _{1.5} [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O)]·H ₂ O	-	Elem./Ind.
23	Cu ₂ [(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(OH)(H ₂ O) ₂]·3H ₂ O	705222	EK
24	NaCu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃)(H ₂ O) ₃	-	Elem./Ind.
25	Cu _{1.5} (O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) ₂ (H ₂ O)	680740	EK
26	[Cu _{1.5} (O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃)(H ₂ O)]·1.15H ₂ O	697528	EK
27	Cu _{2.5} (O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃)(OH) ₂	697527	PD
28	Zn ₂ Na ₂ [(HO ₃ P) ₃ C ₆ H ₃] ₂	705224	EK
29	Zn ₂ [(HO ₃ P) ₂ (O ₃ P)C ₆ H ₃]	705225	PD
30	[Cr ₃ (OH)(H ₂ O) ₂ (μ ₃ -O)(O ₂ C-C ₁₀ H ₆ -CO ₂) ₃]· <i>guest</i>	-	SIM
31	H ₂ O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃ H	664308	EK
32	H ₂ O ₃ P-C ₄ H ₈ -SO ₃ H	-	Elem. / NMR
33	(H ₂ O ₃ P) ₃ C ₆ H ₃	-	Elem. / NMR

EK: Single crystal structure analysis; PD: Structure determination from powder data; Ind.: X-ray powder diffraction pattern could be indexed; Elem.: Composition was determined by elemental analyses; SIM: structure model was obtained from simulation.

6.1 Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on 2-Phosphonoethanesulfonic Acid ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$)



6.1.1 The System $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

- I. **$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$):** The compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ were synthesized under hydrothermal conditions (160 °C) starting from $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$. The structure was determined from non-merohedrally twinned crystals of the compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm}$). The structure consists of edge-sharing LnO_8 -polyhedra along the *c*-axis, which are connected by the phosphonate- and sulfonate groups to form layers. These layers are linked by the organic part $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ to a three-dimensional pillared framework. The compounds were characterized by X-ray powder diffraction, IR- and Raman spectroscopy as well as thermogravimetric measurements. Due to strong luminescence of $\text{Eu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ and $\text{Tb}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ in the visible region under UV excitation, luminescence spectroscopy was performed. For compound $\text{Gd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ a magnetic susceptibility measurement was recorded. The evaluation of the high-throughput investigation as well as light- and scanning electron microscopy studies showed trends regarding the influence of ionic radius and pH of the reaction mixture on the crystal growth.

- II. **$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$):** Hydrothermal reactions (170 °C) using the 48 reactor system under conventional heating and corresponding reactions under microwave heating starting from $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 4$), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH and $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ led to the compounds $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. The structure was solved from a racemically twinned crystal of $\text{Er}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ and consists of isolated LnO_6 -polyhedra. These polyhedra are connected by the organic part of the ligand to a three-dimensional framework. The network can be classified as a 1^0O^3 coordination polymer. All compounds were characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy as well as thermogravimetric measurements. In addition, elemental analyses from all compounds were performed. The relation between yield, reaction time and stirring rate during microwave assisted heating was investigated in detail for the formation of $\text{Y}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. An increasing stirring rate leads to a reduction of the yield. However, the yield

increases with longer reaction times at constant stirring rate. It could be shown, that microwave heating is a good controllable alternative to conventional heating systems. However, microwave heating does not lead to a reduction of the reaction time in this case.

- III. **[Er₂(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)₃(H₂O)]·H₂O**: The compound was obtained as a by-product in the hydrothermal reaction from Er(CH₃COO)₃·4H₂O and H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H in the presence of NaOH at 160 °C. The structure was solved from a suitable single-crystal and consists of edge- and face-sharing ErO₈ polyhedra, which form inorganic Er-O-Er layers in the *ac*-plane. While most often in metal phosphonosulfonates the organic linker bridges adjacent layers, in [Er₂(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)₃(H₂O)]·H₂O the anion (O₃P-C₂H₄-SO₃)³⁻ is only connected to one Er-O-Er layer. The connection between the layers is realised by hydrogen bonding.

6.1.2 The System M²⁺/H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H/NaOH/H₂O (M = Ba, Sr)

- I. **BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃)**: The compound BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃) can be synthesized hydrothermally and by a precipitation procedure. The hydrothermal synthesis starts from BaCl₂·2H₂O, H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H, and NaOH at 150 °C. In the precipitation procedure Ba(OH)₂·8H₂O is added to a boiling solution of H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H until the pH is adjusted to pH = 6. The microcrystalline precipitate was identified by X-ray powder diffraction and elemental analysis as BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃). The structure was solved by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the space group *lbam*. In this space group the phosphonate and sulfonate group can not be crystallographically distinguished and an averaged structure is observed. Due to reasons of charge neutrality a proton is necessary, which could not be located. This proton will break the high symmetry of the space group. ¹H and ³¹P MAS-FK-NMR measurements were performed, but no indication for an ordering of the phosphonate and sulfonate group was observed. The structure consists of edge-sharing BaO₈-polyhedra, which form one-dimensional chains. These chains are linked by the organic part of the ligand into a dense three-dimensional framework. The compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis.
- II. **SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃)**: SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃) can be synthesized hydrothermally and by a precipitation procedure as described for BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃). The hydrothermal synthesis starts from SrCl₂·6H₂O, H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H, and NaOH at 150 °C. However,

small traces of SrSO_4 are always observed due to the decomposition of small amounts of the linker under hydrothermal treatment. In the precipitation procedure $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is added to a boiling solution of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ until a white precipitate is obtained. The microcrystalline precipitate was identified by X-ray powder diffraction and elemental analysis as $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$. From suitable single-crystals the structure was solved by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the space group $C2/c$. In this space group the phosphonate and sulfonate group can not be crystallographically distinguished and an averaged structure is observed. Due to reasons of charge neutrality a proton is necessary, which could not be located. No indication for an ordering the phosphonate and sulfonate group was observed. The structure consists of edge-sharing SrO_8 -polyhedra, which form one-dimensional chains. These chains are linked by the organic part of the ligand into a dense three-dimensional framework. In comparison with $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ a different connection scheme is observed. The compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis. The compound exhibits an exceptional thermal stability up to 430°C .

- III. **$\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$** : $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ was synthesized under hydrothermal conditions (150°C) starting from $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ in the presence of NaOH . The structure was solved by single-crystal X-ray diffraction and contains two crystallographically independent $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)^{3-}$ anions. The structure consists of corner-, edge-, and face-sharing SrO_8 -polyhedra, which form Sr-O-Sr layers. As observed in $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ one of the anions is located in the layer, whereas the second anion connects the adjacent layers. Thus, a dense three-dimensional pillared framework is formed. The reaction product was always contaminated by SrSO_4 and therefore further characterization was not possible.

6.1.3 The System $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

Large amounts of data were obtained from the reaction system and reaction trends could be extracted. These trends are shown in Figure 6.1.

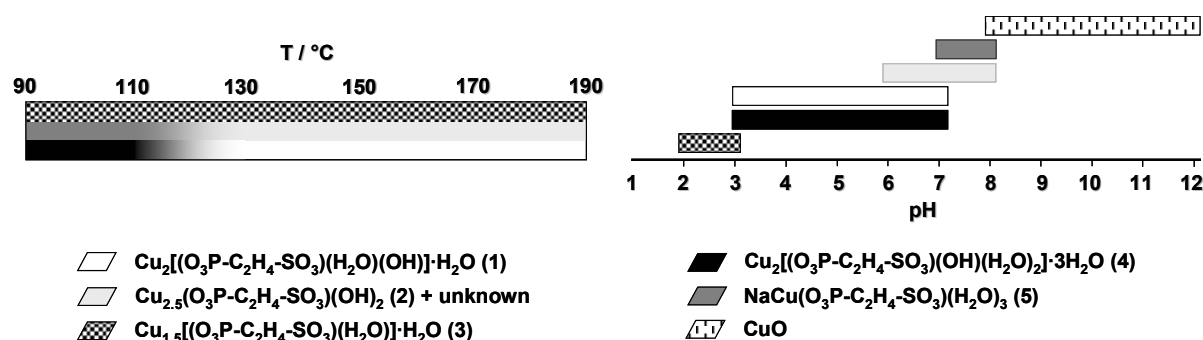


Figure 6.1 Temperature und pH depending reaction trends in the system $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

I. **$\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$** : Based on $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ and NaOH the compound $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ was synthesized hydrothermally in the temperature range 130-190 °C. The synthesis could be scaled-up successfully in a conventional glass reactor. The crystal structure was solved by single-crystal X-ray diffraction from non-merohedrally twinned crystals and contains edge-sharing CuO_6 -polyhedra, which form zigzag chains. These chains are connected by the phosphonate and sulfonate group, respectively, to layers. These layers are linked together by the organic $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ group of the ligand into a dense three-dimensional framework. The compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy, magnetic susceptibility- and thermogravimetric measurement.

II. **$\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$**

The compound $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ was synthesized under hydrothermal conditions in the temperature range 130-190 °C starting from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, and NaOH . The crystal structure was solved from suitable single-crystals by single-crystal X-ray diffraction and consists of corner-, edge-, and face-sharing CuO_6 polyhedra, which form Cu-O-Cu layers in the *ac*-plane. These layers are connected by the $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ groups of the ligand into a three-dimensional pillared framework. The reaction product was always contaminated by an unknown by-product.

III. Compound $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ was synthesized under hydrothermal conditions in the temperature range 90-190 °C starting from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ in the presence of NaOH. The reaction product was only obtained as a microcrystalline powder and a structure solution was not accomplished. The composition was determined by EDX- and elemental analyses as well as thermogravimetric measurement. The powder XRD pattern was fully indexed in a monoclinic space group. Phase purity was also demonstrated by IR-spectroscopy and magnetic susceptibility measurement.

IV. $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Starting from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ and NaOH the compound $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ could be synthesized in the temperature range 90-110 °C. The structure was solved from suitable single-crystals and consists of edge-sharing CuO_6 -polyhedra, which form zigzag chains. These chains are connected by the ligand to layers. In contrast to $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, which has a similar composition, in $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ these layers are connected by hydrogen bonding. In between the layers water molecules are observed. A controlled removal of the water molecules lead to a structural change, which could not be evaluated in detail. $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy, magnetic susceptibility- and thermogravimetric measurements. Furthermore, the synthesis of the compound could be successfully scaled-up in conventional glass reactors.

V. $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$

The compound $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ was synthesized under hydrothermal conditions starting from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ and NaOH in the temperature range from 90 to 110 °C. The field of formation of this compound is very small and high-throughput methods proved to be very helpful in its discovery. The composition was determined by EDX- and elemental analyses as well as thermogravimetric measurement. The X-ray powder diffraction pattern could be indexed unequivocally in a monoclinic space group. Additionally, the compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy as well as magnetic susceptibility and thermogravimetric measurements.

VI. $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$

Based on $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ and NaOH the compound $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ was synthesized under hydrothermal conditions in a glass reactor at

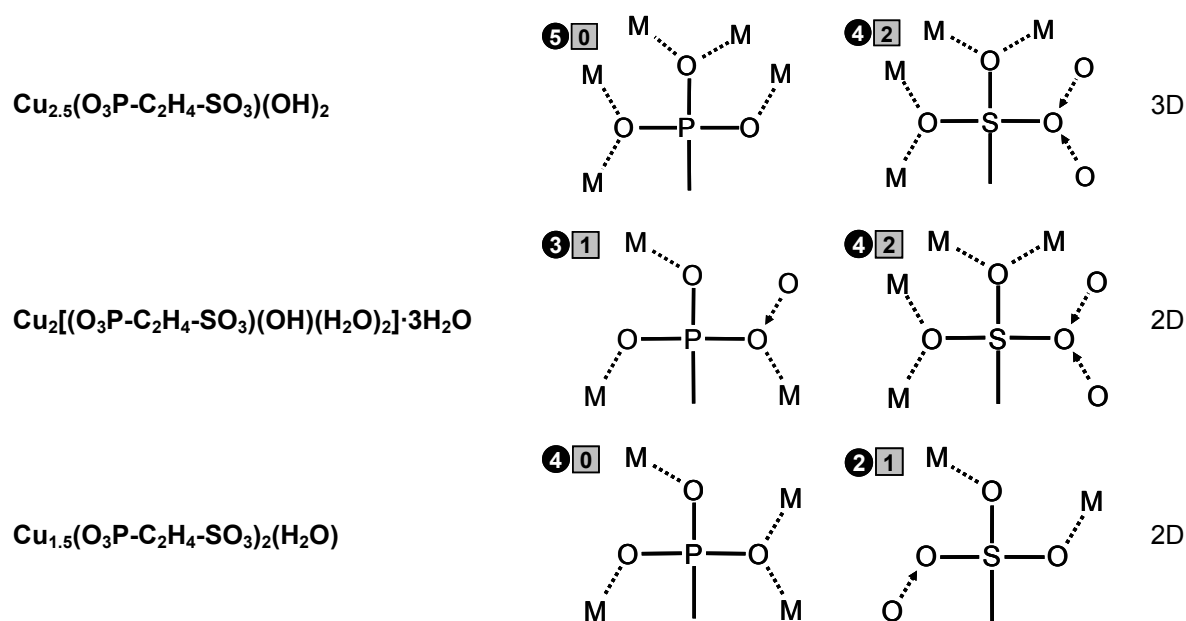
170 °C. The structure was solved from suitable a single-crystal and consists of square-planar and square-pyramidal coordinated Cu-O-units that form trimeric Cu_3O_{12} -cluster units. These clusters are connected by the organic part of the ligand to form layers in the *ac*-plane. The adjacent layers are connected by hydrogen bonds. The compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy as well as thermogravimetric and magnetic susceptibility measurements.

6.1.4 Overview and Trends Using $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$

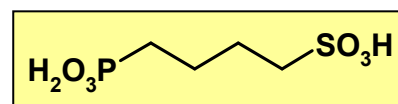
The high-throughput investigation of the systems $M^{n+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ led to a large number of new compounds. The fields of formation of the individual phases could be established. The high density of information regarding to product formation, composition, and structures allowed the determination of synthetic and structural trends. In general, the most profound influence on the product formation in the individual reaction systems has the pH value i.e. the amount of added NaOH. An increase of the pH value leads often to the incorporation of OH^- ions, which may allow a higher metal content of the compounds. This results often in higher condensed M-O-M substructure units. Furthermore, with increasing reaction temperature less H_2O molecules are incorporated into the structures and higher condensed M-O-M substructure units were observed. In contrast, the influence of the molar ratio metal:ligand seems to be small. In metal phosphonatophenylsulfonates reported in the literature, where often the formation of isolated clusters is observed and co-ligands as phen and bipy were used, the sulfonate group takes very rarely part in metal coordination. In the compounds described here the sulfonate group is always coordinated to metal centers. Most often one oxygen atom of the sulfonate group is not coordinated to a metal center, but is involved in strong hydrogen bonding. In almost all cases the ligand $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ is fully deprotonated to form the anion $(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{3-}$. This could also be observed at low reaction pH e.g. pH = 1 in the synthesis of $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. The dimensionality of the structures and coordination modes of the phosphonate- and sulfonate-group are summarized in Table 6.2.

Table 6.2 Summary of structural results (layered or framework compounds) and coordination modes of the phosphonate and sulfonate groups in the compounds based on $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$.

Compound	Coordination modes	Dimensionality
	<p>0 Number of hydrogen bonds</p> <p>3 Number of metal coordinations</p>	
$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ mit $\text{Ln} =$ La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	<p>4 0</p>	<p>2 2</p> <p>3D</p>
$\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ mit $\text{Ln} =$ Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	<p>3 0</p>	<p>3 0</p> <p>3D</p>
$[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<p>4 0</p>	<p>1 2</p> <p>2D</p>
$\text{BaH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$	<p>4 2</p>	<p>4 2</p> <p>3D</p>
$\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$	<p>3 1</p>	<p>3 1</p> <p>3D</p>
$\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	<p>5 1</p>	<p>3 0</p> <p>2 2</p> <p>3D</p>
$\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	<p>5 1</p>	<p>3 2</p> <p>3D</p>



6.2 Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on 2-Phosphonobutane-sulfonic Acid ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$)



6.2.1 The System $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

I. **$[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$** : The compound was synthesized from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ in the presence of NaOH at 170 °C. The structure of $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ was solved by single-crystal X-ray diffraction analysis and consists of trimeric Cu_3O_{12} -clusters, which are built up from edge-sharing CuO_6 - and CuO_5 -units. The clusters are connected by the organic $-\text{C}_4\text{H}_8-$ part of the ligand to form layers. Between these layers hydrogen bonds are observed. The compound was characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy as well as thermogravimetric and magnetic susceptibility measurement. The synthesis could be scaled-up in conventional glass reactors.

II. $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$

Starting from $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ the compound $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ was synthesized under hydrothermal conditions at 170 °C using NaOH as base. The composition was determined by EDX- and elemental analyses as well as thermogravimetric measurement. A preliminary model was obtained from multiple twinned crystals. This structure model was refined satisfyingly by the Rietveld method.

The structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ is built up from corner-, edge-, and face-sharing polyhedra, which form inorganic Cu-O-Cu layers. These layers are connected by the organic part $-\text{C}_4\text{H}_8-$ of the ligand into a three-dimensional pillared framework. A structural comparison with $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$ shows an identical structural topology. The only difference is the extended inter-layer distance. The compound was further characterized by IR-spectroscopy and magnetic susceptibility measurement. Larger amounts of the compound could be synthesized in conventional glass reactors.

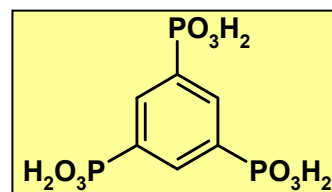
6.2.2 Overview and Trends Using $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$

The high-throughput investigation of the system $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ led to two new compounds as well as their fields of formation. Based on these results the following knowledge and trends could be extracted. The most profound influence on the product formation is due to changes of the pH value, i.e. the amount of NaOH in the reaction mixture. Larger amounts of OH^- ions lead to the formation of a higher condensed Cu-O-Cu substructure (Cu-O cluster vs. Cu-O-Cu layers). In addition, a higher pH value leads to a change from 2D to 3D extended structure. The molar ratio $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ has only a minor influence on the product formation. However, the crystal size depends very strong on this ratio. With a decreasing ratio the crystal size increases. An explanation for that could be the lower absolute amount of metal species in solution. The reduced charge of the sulfonate group in comparison to the phosphonate group is also reflected in the number of bonds to the Cu^{2+} ions. In both cases a non-coordinated oxygen atom of the sulfonate group is observed, which is involved in strong hydrogen bonding. The structural dimensionality and coordination modes of the phosphonate and sulfonate group are summarized in Table 6.3.

Table 6.3 Summary of structural results (layered or framework compounds) and coordination modes of the phosphonate and sulfonate groups in the compounds based on $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$.

Compound	Coordination modes	Dimensionality
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>☐ 0 Number of hydrogen bonds</p> <p>● 3 Number of metal coordinations</p> </div> </div>	
$[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>④☐①</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>●③②</p> </div> </div>	3D
$\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>⑤☐①</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>●④②</p> </div> </div>	2D

6.3 Inorganic-Organic Hybrid Compounds Based on 1,3,5-Benzenetriphosphonic Acid $((\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$



6.3.1 The System $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

- I. **$\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$** : $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ was synthesized under hydrothermal conditions (170 °C) starting from $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the presence of NaOH. The structure was solved from a suitable single-crystal by single-crystal X-ray diffraction. It consists of tetrahedrally surrounded zinc and octahedral surrounded sodium ions, which form edge-sharing dimers. The $[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]^{3-}$ anions are helically stacked and connected by the dimers into a dense three-dimensional framework. The compound exhibits strong luminescence in the visible range under UV excitation. Furthermore $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ was characterized by IR-spectroscopy and thermogravimetric measurement.
- II. **$\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]$** : Based on the starting materials $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH the compound $\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]$ was synthesized under hydrothermal conditions at 170 °C. The composition was determined from EDX- and elemental analyses as well as thermogravimetric measurements. The X-ray powder pattern could be indexed unambiguously. Since the compound was always obtained as a

microcrystalline powder, the structure solution was carried out from powder data. The obtained model was refined using the Rietveld method. The structure consists of octahedrally surrounded Zn^{2+} ions, which form Zn_2O_9 dimers. The $[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]^{4-}$ anions are stacked distorted each by 60° and are connected by the dimers into a dense three-dimensional framework. The compound was further characterized by IR-spectroscopy.

6.3.2 Overview and Trends using $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$

The high-throughput investigation of the system $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ led to two new compounds. Their fields of formation were established and the crystallisation diagram could be determined. Based on these results the following trends could be extracted. The pH value respectively the OH^- content has the most profound influence on the product formation. Higher amounts of OH^- ions promote the formation of octahedrally surrounded zinc ions, whereas lower amounts lead to the formation of bimetallic dimers. Furthermore the molar ratio $\text{Zn}^{2+}:(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ has a strong influence on the product formation. Higher ratios led to the incorporation of more zinc, which is supported by the formation of $\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_2(\text{O}_3\text{P})\text{C}_6\text{H}_3]$ in this region of the crystallisation diagram.

6.4 Chromium Containing MIL-101 Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylic Acid

I. **Compound $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CO}_2)_3]\cdot\text{guest}$ (MIL-101_NDC):** Starting from 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H_2NDC), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH and H_2O as solvent the compound MIL-101_NDC, $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CO}_2)_3]\cdot\text{guest}$ (*guest* = H_2O or EtOH) was synthesized at 200°C . The title compound is only obtained in a small parameter field, which was discovered by high-throughput methods. The temperature program (heating and cooling rate as well reaction time), starting materials and solvent as well as the presence of acetic acid play an important role.

Based on the structure of MIL-101 the structure of MIL-101_NDC was successfully simulated. MIL-101_NDC crystallizes in the MTN-structure, known from zeolites. The SiO_4 -tetrahedra are exchanged by "super-tetrahedra" (ST), which consists of trimeric $\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})$ -units (corners) and naphthalenedicarboxylate ions (edges). The corner-sharing ST's are connected to pentagonal and hexagonal rings with apertures of 13 \AA and $18\text{ \AA} \times 20\text{ \AA}$, respectively. These rings form two different kinds of cages. The

smaller one a pentagonal dodecahedron (5^{12}) consists exclusively of pentagonal rings (20 ST) with a free diameter of ~ 39 Å. The bigger cage a hexacaidecahedron ($5^{12}6^4$) contains pentagonal and hexagonal rings (28ST) with a free diameter of 46 Å (Figure 6.2).

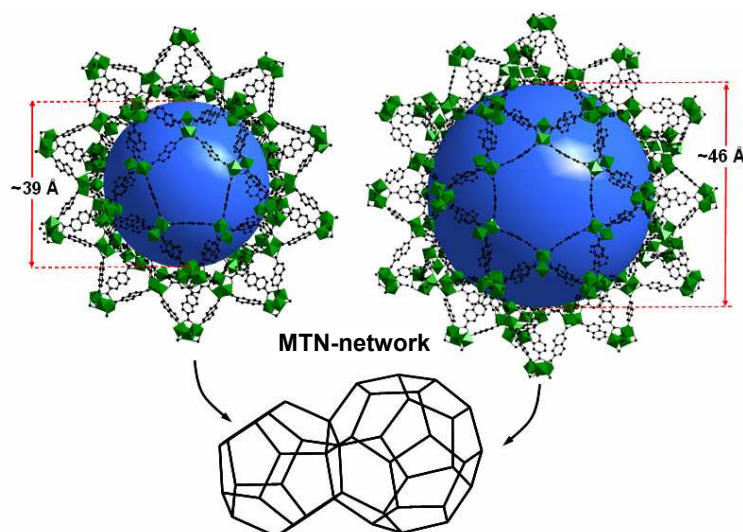


Figure 6.2 Two types of cages in MIL-101_NDC form the MTN-network. Left: pentagonal dodecahedron (5^{12}) and right: hexacaidecahedron ($5^{12}6^4$)

- II. Characterization:** The compound was characterized by powder X-ray diffraction, TEM investigations, IR- and Raman-spectroscopy, nitrogen sorption-experiments and thermogravimetric measurements. The measured XRD pattern compares very well with the simulated one and could be indexed (cubic: $a = 104.5$ Å). This value compares well with the lattices parameter from the structure simulation ($a = 104.13$ Å), and the TEM studies ($a = 104$ Å). The X-ray investigations indicate no additional crystalline product in the investigated samples. TEM investigations showed, that thin plate like particles are formed, which consist of X-ray amorphous shells around crystalline MIL-101_NDC cores. The composition of the shell material is up to now not clarified. The IR- and Raman spectroscopy study don't indicate the presence of acetic acid or acetate ions in the samples. Nitrogen sorption experiments show that the samples are highly porous with surface areas of $S_{\text{Langmuier}} = 2800 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $S_{\text{BET}} = 2100 \pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Due to the X-ray amorphous shells higher surface areas could be expected for pure crystalline MIL-101_NDC. An estimation based on the TEM-micrographs showed that measured samples only contain approximately 40 wt-% of crystalline MIL-101_NDC. Thermogravimetric analysis in air revealed that MIL-101_NDC is stable up to 260 °C.

7 Ausblick

Die Vielzahl an neuen Metall-Phosphonatoalkylphosphonaten, die in dieser Arbeit beschrieben wird, hat zum einen gezeigt, dass Phosphonoalkylsulfonsäuren zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen hervorragend geeignet sind und zum anderen, dass sie eine facettenreiche Strukturchemie besitzen.

Da erst wenige Ergebnisse und Verbindungen basierend auf $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$ vorliegen, ist es von Interesse die Erforschung neuer Strukturen und den Einfluss der Alkyl-Kettenlänge näher zu untersuchen. Die Anwesenheit einer Sulfonsäuregruppe verbessert die Löslichkeit der meist schlecht löslichen Phosphonsäuren und hat sich als äußerst vorteilhaft bei der Einkristallzüchtung erwiesen. Daher sollte es möglich sein, auch unter Einsatz vierwertiger Kationen (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}), Einkristalle zu züchten. Die Verwendung von Metall-Ionen wie z.B. Pb^{2+} und Sn^{2+} bietet sich ebenfalls an, da aufgrund des freien Elektronenpaares eine sehr interessante Strukturchemie zu erwarten ist.

Die Chemie von Metall-Phosphonophenylsulfonaten ist bisher kaum untersucht worden und es liegen dementsprechend nur wenige Ergebnisse vor. Diese beschränken sich auf den Einsatz von Phosphonophenylsulfonsäuren unter Verwendung von zusätzlichen Koliganden. Die Strukturchemie ohne zusätzlichen Koliganden ist nahezu unbekannt und stellt ein interessantes Neuland dar. Im Zuge dieser Untersuchungen wäre es von Interesse den strukturellen Einfluss von meta- bzw. para- sowie 1,3,5-substituierter Phosphonophenylsulfonsäuren zu erarbeiten. Die Verwendung von längeren und mehrfach verzweigten organischen Grundgerüsten, basierend auf starren Phenylringen, könnte die Grundlage für die Erforschung neuer poröser Verbindungen darstellen (Abbildung 7.1).

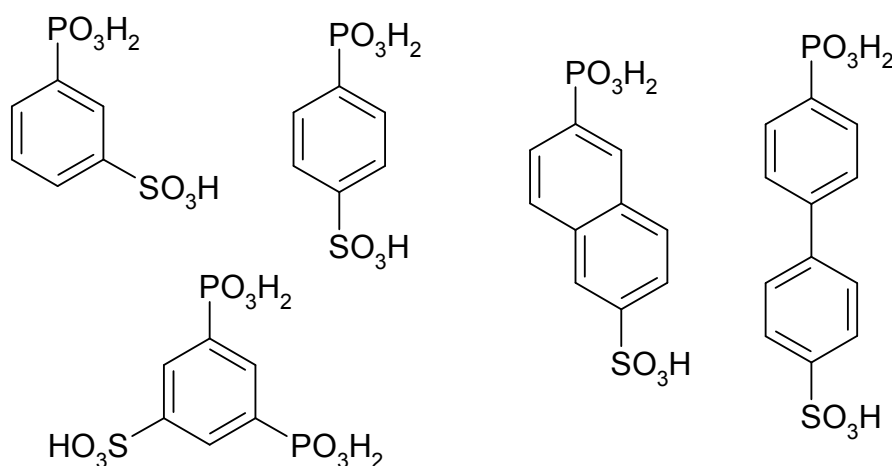


Abbildung 7.1 Mögliche Phosphonophenylsulfonsäuren zur Synthese neuer poröser anorganisch-organischer Hybridverbindungen.

Die Strukturrenchemie der anorganisch-organischen Hybridmaterialien unter Verwendung von 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3$ ist bisher nur sehr spärlich untersucht worden. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass häufig mikrokristalline Pulver erhalten werden und sich die Züchtung von Einkristallen als äußerst schwierig erweist. Um strukturelle Trends erfassen zu können, muss die Chemie dieses Liganden noch ausführlicher in Augenschein genommen werden. Die systematische Untersuchung mit unterschiedlichen Metall-Ionen sollte zu einer großen Zahl an neuen Verbindungen führen. Basierend auf diesen Erkenntnissen könnte erstmals ein struktureller Vergleich zum Carbonsäure-Analogon Trimesinsäure gezogen werden, die sehr erfolgreich in der Synthese poröser Hybridverbindungen eingesetzt wird. Aus diesen Experimenten könnten wichtige Erkenntnisse, hinsichtlich der Bildung von sekundären Baueinheiten zur gezielten Synthese offener Gerüststrukturen, gewonnen werden. Im Rahmen dieser Untersuchung wäre es auch von Interesse, Erkenntnisse zu neuen Verbindungen durch die Schließung der Lücke in der Substitutionsreihe $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3\text{H}_2$, $(\text{HOOC})\text{C}_6\text{H}_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ durch $(\text{HOOC})\text{C}_6\text{H}_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, zu erlangen.

Ein völlig neuer Weg in der Synthese neuer Hybridverbindungen auf Basis polyfunktionalisierter Phosphonsäuren wäre die Einführung zusätzlicher Thiolgruppen oder die Synthese kationischer Liganden basierend auf Phosphonsäuren. Thiolphosphonsäuren sollten sich aufgrund ihrer unterschiedlich koordinativ verhaltenden Gruppen hervorragend zur Synthese bimetallischer Hybridverbindungen eignen. Kationische Liganden können zu einer völlig neuen Strukturchemie führen, die sich in der Bildung von kationischen Metallphosphonatgerüststrukturen äußert. Eine Möglichkeit solche Liganden herzustellen wäre z.B. die Alkylierung tertiärer Amine, wodurch kationische funktionelle Gruppen entstehen (Abbildung 7.2). Diese könnten wiederum in Kombination mit unterschiedlichen Metall-Ionen und anionischen strukturdirigierenden Agenzien in Solvothermalreaktionen umgesetzt werden.

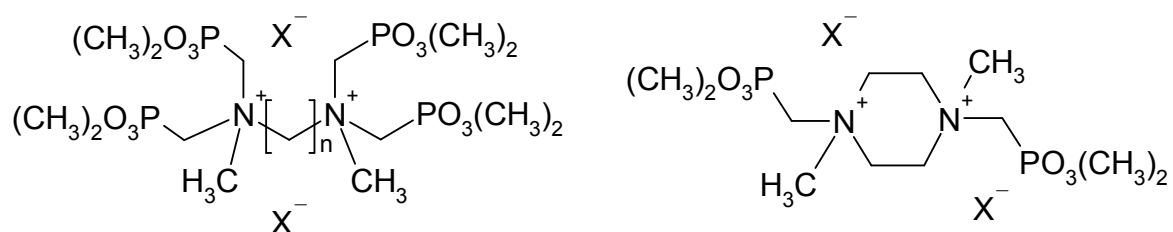


Abbildung 7.2 Mögliche Phosphonsäuren zur Synthese kationischer Metall-Phosphonatgerüststrukturen.

Die Verbindung MIL-101_NDC konnte durch eine systematische Syntheseoptimierung in einem Phasengemisch hergestellt werden. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen lieferten wichtige Hinweise über die Partikelmorphologie. Da die Verbindung nicht phasenrein hergestellt werden konnte sind weitere Syntheseoptimierungen notwendig. In diesem Zusammenhang muss die Art und Weise des Einflusses von Carbonsäuren während der Synthese näher untersucht werden. Weiter wäre mit Hilfe von *in situ*-Experimenten zu prüfen, welchen Einfluss die röntgenamorphen Hüllen der kristallinen Kerne auf die Stabilität und Bildung von MIL-101_NDC ausüben. Die isoretikuläre Synthese weiterer hochporöser Verbindungen basierend auf MIL-100 und MIL-101 stellt eine große Herausforderung dar. Interessant hierbei ist der Einsatz von Liganden mit zusätzlichen funktionellen Gruppen (-NH₂, -OH, -CH₃, etc.) oder die Verwendung von größeren Ligandmolekülen (Abbildung 7.3).

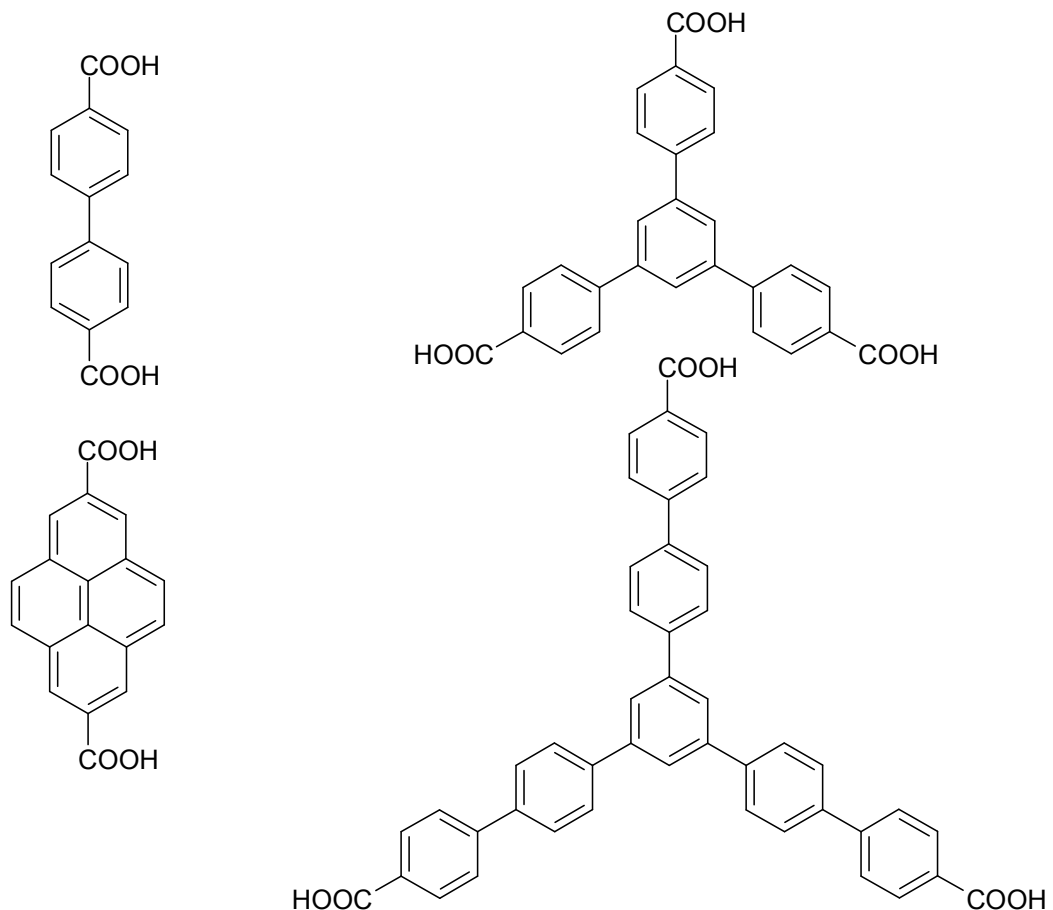


Abbildung 7.3 Mögliche Carbonsäureliganden zur Synthese neuer hoch-poröser MOFs auf Basis der MIL-101 Struktur (links) und der MIL-100 Struktur (rechts).

Anhang 1:

Supporting Information

A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höpfe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968.

**Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate
Framework Structures by High-Throughput methods - $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$
(Ln = La-Dy)**

Andreas Sonnauer,^a Christian Näther,^a Henning A. Höpfe,^b Jürgen Senker,^c and Norbert
Stock^{*,a}

*Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D
24118 Kiel, Germany, Institute of Inorganic and Analytic Chemistry, Albert-Ludwigs-
University Freiburg, Albertstr. 21, D 79104 Freiburg, and Department of Inorganic Chemistry
I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, D 95447 Bayreuth, Germany*

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

^a Christian-Albrechts-University Kiel.

^b Albert-Ludwigs-University Freiburg.

^c University of Bayreuth.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

item	molar ratios			H_3L mg	La^{3+} mg	H_2O μl	NaOH μl	pH^b	compound		
	H_3L	La^{3+}	NaOH								
1	1	:	1	:	0	10.0	22.8	260	0	1	1
2	1	:	1	:	0.5	10.0	22.8	247	13.2	1	1
3	1	:	1	:	1	10.0	22.8	234	26.3	1-2	1
4	1	:	1	:	2	10.0	22.8	207	52.6	3	1
5	1	:	1	:	3	10.0	22.8	181	78.9	7	no solid
6	1	:	1	:	4	10.0	22.8	207	52.6 ^a	7	no solid
7	1	:	1	:	6	10.0	22.8	181	78.9 ^a	10	$\text{La}(\text{OH})_3$
8	1	:	1	:	8	10.0	22.8	155	105 ^a	12	$\text{La}(\text{OH})_3$
9	2	:	1	:	0	10.0	11.4	260	0	1	1
10	2	:	1	:	1	10.0	11.4	247	13.2	1	1
11	2	:	1	:	2	10.0	11.4	234	26.3	1-2	1
12	2	:	1	:	3	10.0	11.4	221	39.5	3	1
13	2	:	1	:	4	10.0	11.4	207	52.6	7	no solid
14	2	:	1	:	5	10.0	11.4	194	65.8	7	no solid
15	2	:	1	:	6	10.0	11.4	181	78.9	9	$\text{La}(\text{OH})_3$
16	2	:	1	:	8	10.0	11.4	207	52.6 ^a	9	$\text{La}(\text{OH})_3$
17	3	:	1	:	0	10.0	7.6	260	0	1	1
18	3	:	1	:	2	10.0	7.6	242	17.5	2	1
19	3	:	1	:	3	10.0	7.6	234	26.3	3	1
20	3	:	1	:	5	10.0	7.6	216	43.9	7	1
21	3	:	1	:	6	10.0	7.6	207	52.6	7	no solid
22	3	:	1	:	7	10.0	7.6	199	61.4	8	$\text{La}(\text{OH})_3$
23	4	:	1	:	0	10.0	5.7	260	0	1	1
24	4	:	1	:	2	10.0	5.7	247	13.2	2	1
25	4	:	1	:	4	10.0	5.7	234	26.3	2-3	1
26	4	:	1	:	6	10.0	5.7	221	39.5	7	1
27	4	:	1	:	8	10.0	5.7	207	52.6	7	no solid
28	4	:	1	:	10	10.0	5.7	194	65.8	10	$\text{La}(\text{OH})_3$
29	1	:	2	:	0	10.0	45.6	260	0	1	1
30	1	:	2	:	1	10.0	45.6	234	26.3	1-2	1
31	1	:	2	:	2	10.0	45.6	207	52.6	3	1
32	1	:	2	:	3	10.0	45.6	181	78.9	5	1
33	1	:	2	:	4	10.0	45.6	207	52.6 ^a	5	1
34	1	:	2	:	5	10.0	45.6	194	65.8 ^a	6	1
35	1	:	2	:	6	10.0	45.6	181	78.9 ^a	6-7	1
36	1	:	2	:	8	10.0	45.6	155	105 ^a	10	$\text{La}(\text{OH})_3$
37	1	:	3	:	0	10.0	68.4	260	0	1	1
38	1	:	3	:	2	10.0	68.4	207	52.6	3	1
39	1	:	3	:	3	10.0	68.4	181	78.9	7	1
40	1	:	3	:	5	10.0	68.4	194	65.8 ^a	7-8	1
41	1	:	3	:	6	10.0	68.4	181	78.9 ^a	9	1
42	1	:	3	:	7	10.0	68.4	168	92.1 ^a	10	1
43	1	:	4	:	0	10.0	91.2	260	0	1	1
44	1	:	4	:	2	10.0	91.2	207	52.6	4	1
45	1	:	4	:	4	10.0	91.2	207	52.6 ^a	5	1
46	1	:	4	:	6	10.0	91.2	181	78.9 ^a	7	1
47	1	:	4	:	8	10.0	91.2	155	105 ^a	9	1
48	1	:	4	:	10	10.0	91.2	128	132 ^a	12	1 / $\text{La}(\text{OH})_3$
To fit the reaction volume the followed modifications were used: ^a 4.0 M NaOH Additional Information: ^b pH at end of the reaction 1: $\text{La}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$				reaction parameter: reaction volume (filled): 260 μl reaction time: 48 h temperature: 160 °C starting chemicals: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3L : $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ (dehydrated) 2.0 M aqueous solution NaOH							

Table S2. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the systems $\text{LnX}_3/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ for $\text{LnX}_3 = \text{La}(\text{NO}_3)_3, \text{Ce}(\text{NO}_3)_3, \text{Pr}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3, \text{SmCl}_3, \text{Eu}(\text{NO}_3)_3, \text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3, \text{TbCl}_3$ and DyCl_3 .

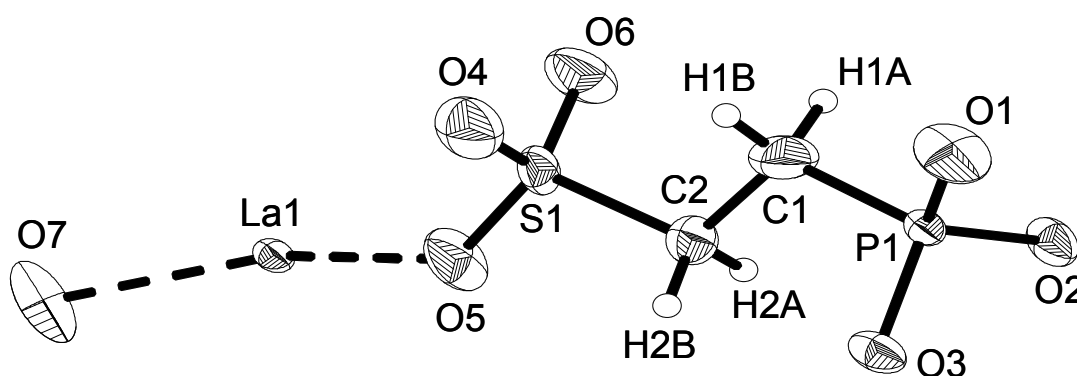
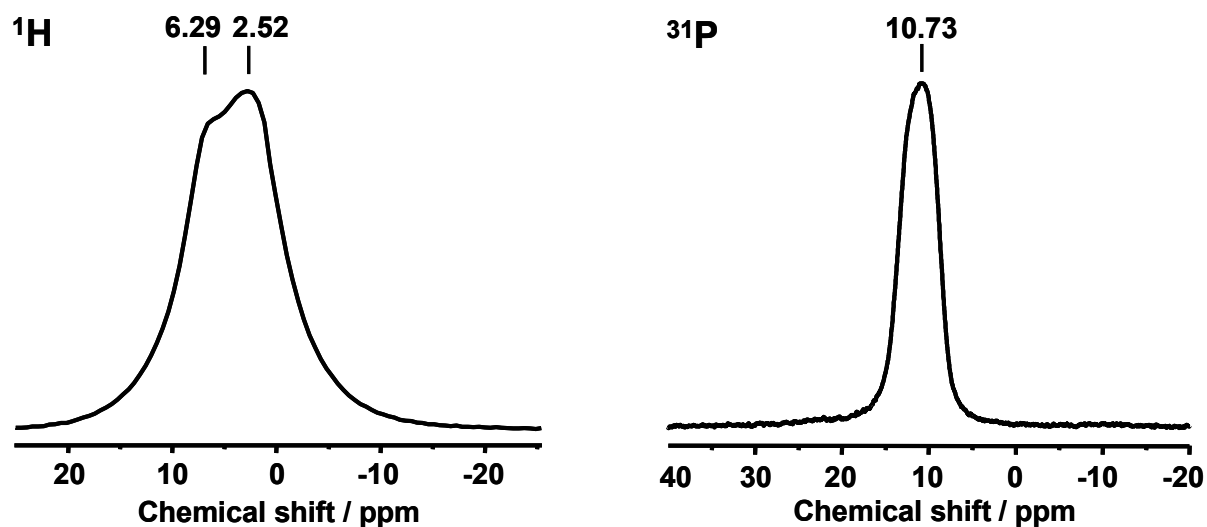
item	molar ratios				H_3L μl	Ln^{3+} μl	H_2O μl	NaOH μl	pH^a	compound
	Ln^{3+}	H_3L	Ln^{3+}	NaOH						
1	La^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	1
2	La^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	2	1
3	La^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	7	1
4	La^{3+}	2	1	6	42.1	31.6	52	94.7	13	$\text{La}(\text{OH})_3$
5	La^{3+}	2	1	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{La}(\text{OH})_3$
6	Ce^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	2
7	Ce^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	1-2	2
8	Ce^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	3	no solid
9	Ce^{3+}	2	1	6	42.1	31.6	52	94.7	12	$\text{Ce}(\text{OH})_3$
10	Ce^{3+}	2	1	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Ce}(\text{OH})_3$
11	Pr^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	3
12	Pr^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	1	3
13	Pr^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	8	no solid
14	Pr^{3+}	2	1	6	42.1	31.6	52	94.7	10	$\text{Pr}(\text{OH})_3$
15	Pr^{3+}	2	1	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Pr}(\text{OH})_3$
16	Nd^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	4
17	Nd^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	1	4
18	Nd^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	5	no solid
19	Nd^{3+}	2	1	6	42.1	31.6	52	94.7	9	$\text{Nd}(\text{OH})_3$
20	Nd^{3+}	2	1	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Nd}(\text{OH})_3$
21	Sm^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	5
22	Sm^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	1	5
23	Sm^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	6	no solid
24	Sm^{3+}	2	1	6	42.1	31.6	52	94.7	12	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
25	Sm^{3+}	2	1	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
26	Eu^{3+}	2	1	0	42.1	31.6	146	0	1	6
27	Eu^{3+}	2	1	1	42.1	31.6	131	15.8	1	6
28	Eu^{3+}	2	1	3	42.1	31.6	99	47.4	6	6
29	Eu^{3+}	2	2	6	42.1	31.6	52	94.7	13	$\text{Eu}(\text{OH})_3$
30	Eu^{3+}	2	2	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Eu}(\text{OH})_3$
31	Gd^{3+}	2	2	0	42.1	31.6	146	0	2	7
32	Gd^{3+}	2	2	1	42.1	31.6	131	15.8	3	7
33	Gd^{3+}	2	2	3	42.1	31.6	99	47.4	8	No solid
34	Gd^{3+}	2	2	6	42.1	31.6	52	94.7	13	$\text{Gd}(\text{OH})_3$
35	Gd^{3+}	2	2	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Gd}(\text{OH})_3$
36	Tb^{3+}	2	2	0	42.1	31.6	146	0	1	8
37	Tb^{3+}	2	3	1	42.1	31.6	131	15.8	2	8
38	Tb^{3+}	2	3	3	42.1	31.6	99	47.4	8	8
39	Tb^{3+}	2	3	6	42.1	31.6	52	94.7	13	$\text{Tb}(\text{OH})_3$
40	Tb^{3+}	2	3	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Tb}(\text{OH})_3$
41	Dy^{3+}	2	3	0	42.1	31.6	146	0	1	9
42	Dy^{3+}	2	3	1	42.1	31.6	131	15.8	2	9
43	Dy^{3+}	2	4	3	42.1	31.6	99	47.4	7	9
44	Dy^{3+}	2	4	6	42.1	31.6	52	94.7	13	$\text{Dy}(\text{OH})_3$
45	Dy^{3+}	2	4	8	42.1	31.6	20	126.3	13	$\text{Dy}(\text{OH})_3$

<p>Additional Information:</p> <p>^a pH at end of the reaction</p> <p>1: $\text{La}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 2: $\text{Ce}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 3: $\text{Pr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 4: $\text{Nd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 5: $\text{Sm}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 6: $\text{Eu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 7: $\text{Gd}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 8: $\text{Tb}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ 9: $\text{Dy}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$</p>	<p>reaction parameter:</p> <p>reaction volume (filled): ~220 μl reaction time: 48 h temperature: 160 °C</p> <p>starting chemicals:</p> <p>$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3L: 0.75 M solution (titrated) $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 1.0 M aqueous solution NaOH</p>
---	---

Table S3. Hydrogen bonds for Ce(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (**2**) and Sm(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (**5**).

D-H...A	Bond Distances (pm)			Bond angle (deg)
	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(2) O7-H4...O4 ^a	0.96(11)	1.76(11)	2.71(1)	172(10)
(2) O7-H3...O4 ^b	0.70(10)	1.99(12)	2.67(1)	166(11)
(5) O7-H4...O4 ^a	0.82(8)	1.88(8)	2.65(1)	156(8)
(5) O7-H3...O4 ^b	0.84(10)	1.86(10)	2.69(1)	168(9)

^a -x+1,y-1/2,-z+1/2, ^b -x+1,-y+2,-z+1

**Figure S1.** Asymmetric unit of La(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (**1**). Thermal ellipsoids are drawn at 90% probability. O7 represent a coordinated water molecule.**Figure S2.** ¹H (left) and ³¹P (right) MAS NMR spectra of La(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (**1**).

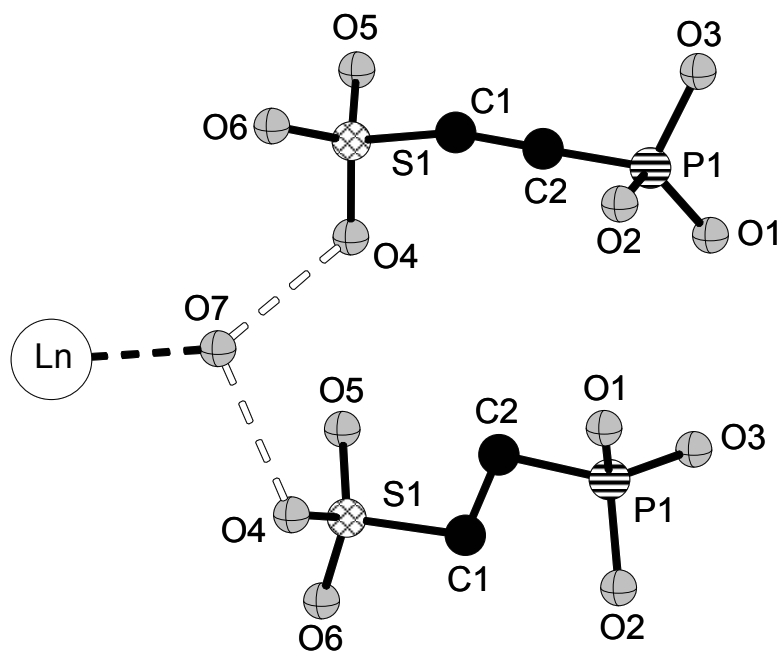


Figure S3. H-bonding modes of the sulfonate-groups and the coordinated water molecule (O7).

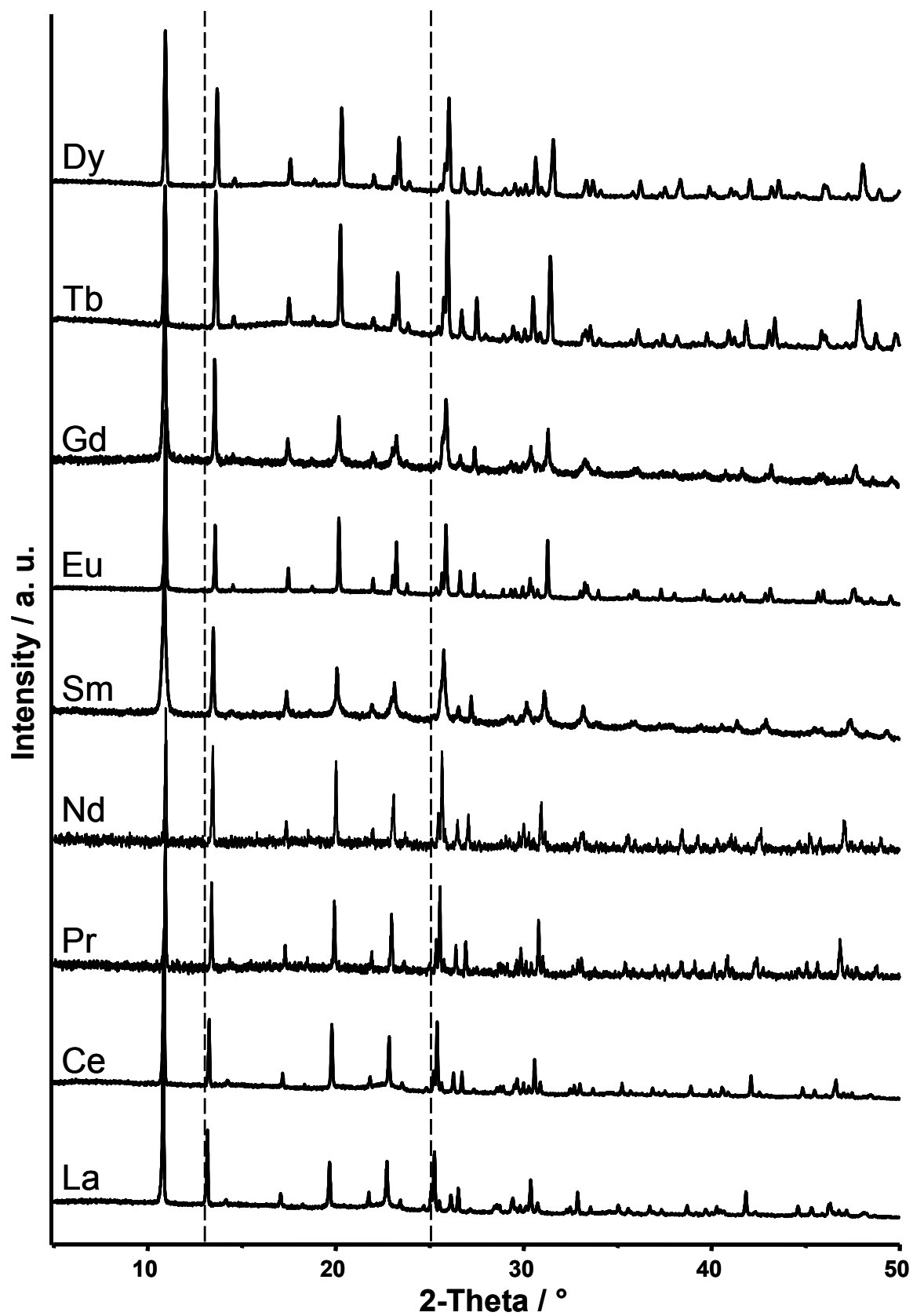


Figure S4. Powder XRD pattern of compound $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with Ln = La (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4), Sm (5), Eu (6), Gd (7), Tb (8) and Dy (9).

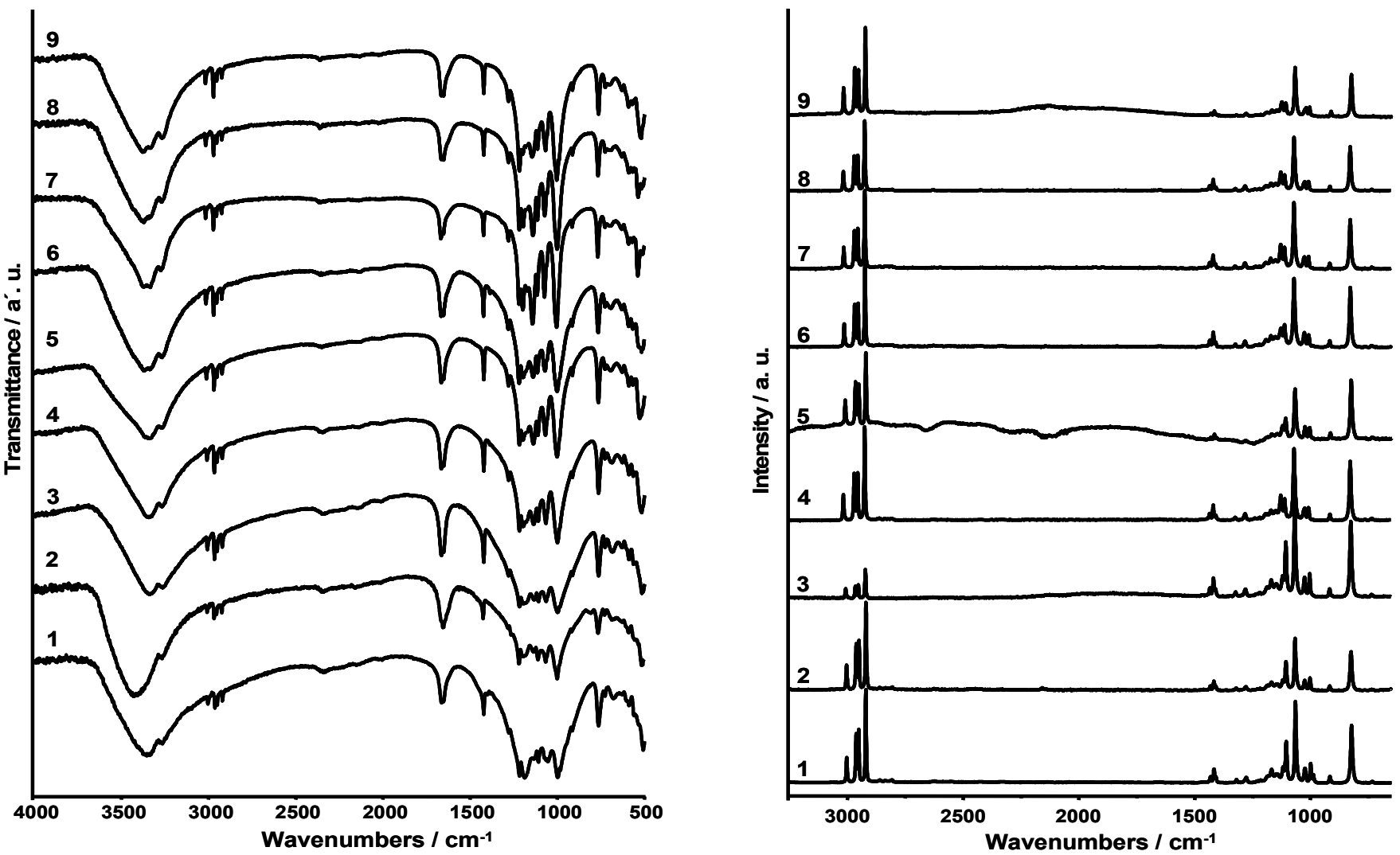


Figure S5. IR (bottom) and Raman (top) spectra of compound $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ with $\text{Ln} = \text{La}$ (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4), Sm (5), Eu (6), Gd (7), Tb (8) and Dy (9).

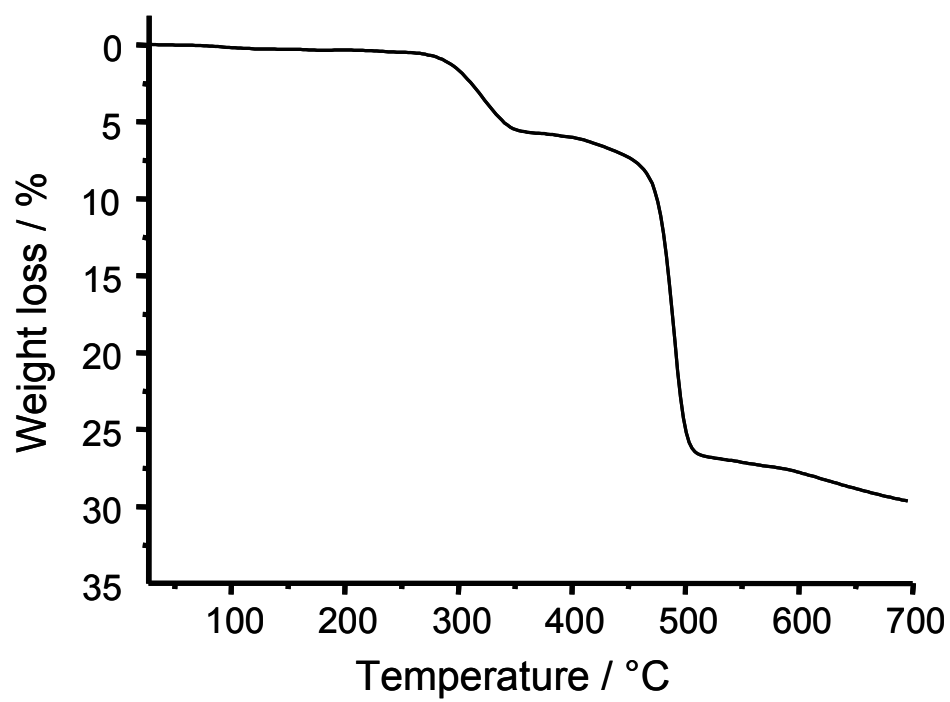


Figure S6. TG curve of $\text{La}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1).

Anhang 2:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3065.

**High-Throughput and Microwave Investigation of Rare Earth
Phosphonatoethanesulfonates - $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ($Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$)**

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

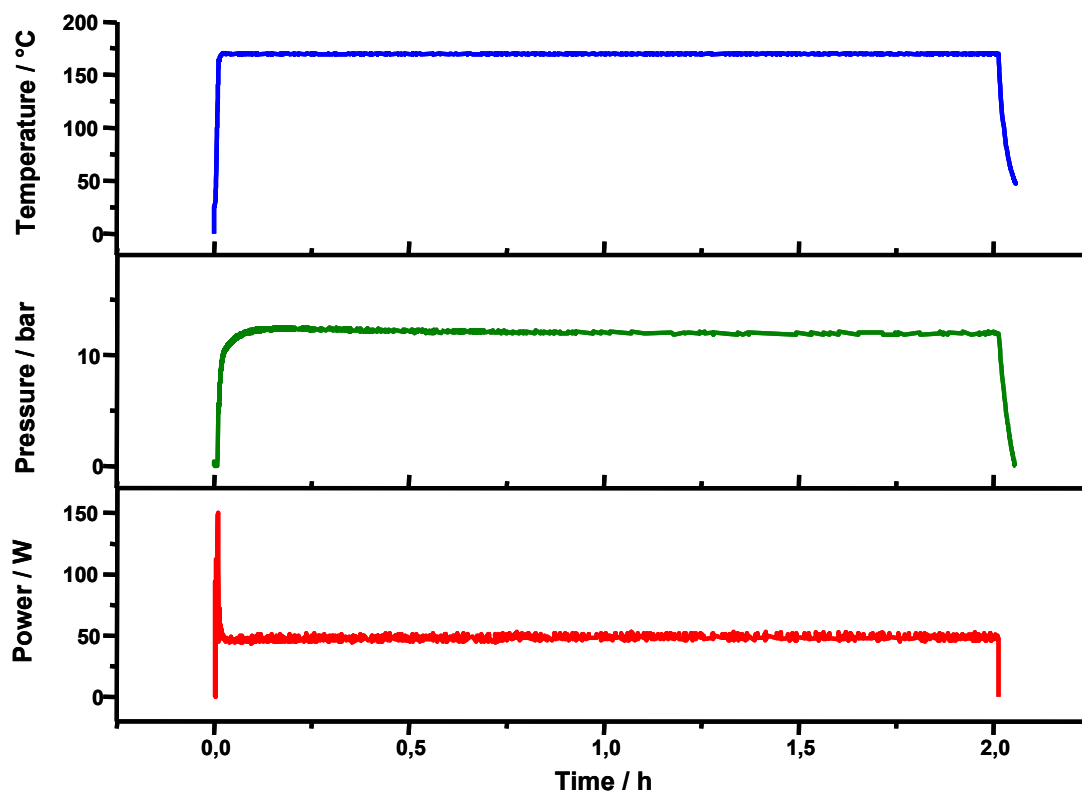
Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system $LnX_3/H_3L/NaOH/H_2O$ ($Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ and $X = CH_3COO^-, Cl^-, NO_3^-$).

item	Ln	Ln ³⁺ mol/l	molar ratios				H ₃ L μl	Ln ³⁺ μl	H ₂ O μl	NaOH μl	pH		compound ^a		
			H ₃ L		Ln ³⁺	NaOH					start	end			
1	Ho	0.25	1	:	1	:	0	12.5	100	87.5	0	3	3,5	1	
2	Ho	0.25	1	:	1	:	1	12.5	100	75.0	12.5	4,5	5	1	
3	Ho	0.25	1	:	1	:	2	12.5	100	62.5	25.0	6,5	5,5	X	
4	Ho	0.25	1	:	1	:	3	12.5	100	50.0	37.5	7,5	6,5	X	
5	Ho	0.25	1	:	1	:	4	12.5	100	37.5	50.0	9,5	7	X-ray amorphous	
6	Ho	0.25	1	:	1	:	5	12.5	100	25.0	62.5	11	7,5	X-ray amorphous	
7	Ho	0.25	1	:	1	:	6	12.5	100	12.5	75.0	11	10,5	Ho(OH) ₃	
8	Ho	0.25	1	:	1	:	7	12.5	100	0	87.5	>11	>11	Ho(OH) ₃	
9	Er	1	1	:	1	:	0	12.5	25	162.5	0	1	1	no precipitate	
10	Er	1	1	:	1	:	1	12.5	25	150.0	12.5	1,5	1,5	2	
11	Er	1	1	:	1	:	2	12.5	25	137.5	25.0	3	2,5	2	
12	Er	1	1	:	1	:	3	12.5	25	125.0	37.5	4	3,5	2	
13	Er	1	1	:	1	:	4	12.5	25	112.5	50.0	5	5	2 / X	
14	Er	1	1	:	1	:	5	12.5	25	100.0	62.5	7,5	7,5	X	
15	Er	1	1	:	1	:	6	12.5	25	87.5	75.0	9	8,5	X	
16	Er	1	1	:	1	:	7	12.5	25	75.0	87.5	>11	>11	X	
17	Tm	0.5	1	:	1	:	0	12.5	50	137.5	0	1	1-2	no precipitate	
18	Tm	0.5	1	:	1	:	1	12.5	50	125.0	12.5	1-2	1-2	3	
19	Tm	0.5	1	:	1	:	2	12.5	50	112.5	25.0	3	2-3	3	
20	Tm	0.5	1	:	1	:	3	12.5	50	100.0	37.5	4	4	3	
21	Tm	0.5	1	:	1	:	4	12.5	50	87.5	50.0	5	6	X	
22	Tm	0.5	1	:	1	:	5	12.5	50	75.0	62.5	7-8	7-8	X	
23	Tm	0.5	1	:	1	:	6	12.5	50	62.5	75.0	10	8-9	X	
24	Tm	0.5	1	:	1	:	7	12.5	50	50.0	87.5	>11	11	X-ray amorphous	
25	Yb	0.5	1	:	1	:	0	12.5	50	137.5	0	1	1	no precipitate	
26	Yb	0.5	1	:	1	:	1	12.5	50	125.0	12.5	1-2	1-2	4	
27	Yb	0.5	1	:	1	:	2	12.5	50	112.5	25.0	3	1-2	4	
28	Yb	0.5	1	:	1	:	3	12.5	50	100.0	37.5	4-5	5	4	
29	Yb	0.5	1	:	1	:	4	12.5	50	87.5	50.0	6-7	7	X	
30	Yb	0.5	1	:	1	:	5	12.5	50	75.0	62.5	8-9	7	no precipitate	
31	Yb	0.5	1	:	1	:	6	12.5	50	62.5	75.0	10	7	X	
32	Yb	0.5	1	:	1	:	7	12.5	50	50.0	87.5	>11	11	X	
33	Lu	0.5	1	:	1	:	0	12.5	50	137.5	0	1-2	1-2	5	
34	Lu	0.5	1	:	1	:	1	12.5	50	125.0	12.5	1-2	1-2	5	
35	Lu	0.5	1	:	1	:	2	12.5	50	112.5	25.0	1-2	1-2	5	
36	Lu	0.5	1	:	1	:	3	12.5	50	100.0	37.5	4-5	5	5 / X	
37	Lu	0.5	1	:	1	:	4	12.5	50	87.5	50.0	7	7	X	
38	Lu	0.5	1	:	1	:	5	12.5	50	75.0	62.5	9	10-11	X	
39	Lu	0.5	1	:	1	:	6	12.5	50	62.5	75.0	8	7	X	
40	Lu	0.5	1	:	1	:	7	12.5	50	50.0	87.5	11	10-11	X	
41	Y	1	1	:	1	:	0	12.5	25	162.5	0	1	1	no precipitate	
42	Y	1	1	:	1	:	1	12.5	25	150.0	12.5	1	1	no precipitate	
43	Y	1	1	:	1	:	2	12.5	25	137.5	25.0	1-2	1-2	6	
44	Y	1	1	:	1	:	3	12.5	25	125.0	37.5	4-5	5	6	
45	Y	1	1	:	1	:	4	12.5	25	112.5	50.0	7	5	no precipitate	
46	Y	1	1	:	1	:	5	12.5	25	100.0	62.5	7-8	8	no precipitate	
47	Y	1	1	:	1	:	6	12.5	25	87.5	75.0	8-9	8-9	X-ray amorphous	
48	Y	1	1	:	1	:	7	12.5	25	75.0	87.5	11	10-11	Y(OH) ₃	
			^a compound legend 1 Ho(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) 2 Er(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) 3 Tm(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) 4 Yb(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) 5 Lu(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) 6 Y(O ₃ P-C ₂ H ₄ -SO ₃) X unidentified product				reaction parameter: reaction volume (filled): 200 μl amount of H ₃ L in reaction: 0.025 mmol time: 24 h temperature 170 °C				starting chemicals: Ho(CH ₃ COO) ₃ ·xH ₂ O (x~4), Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, YbCl ₃ ·6H ₂ O, LuCl ₃ ·6H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (aqueous solutions) 2.0 M H ₂ O ₃ P(CH ₂) ₂ SO ₃ H (titrated solution) 2.0 M NaOH				

Table S2. Exact amounts of starting materials for the up-scale synthesis of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ ($Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ and $X = CH_3COO^-, Cl^-, NO_3^-$).

item	Ln	Ln^{3+} mol/l	molar ratios				H_3L μl	Ln^{3+} μl	H_2O μl	$NaOH$ μl	Yield		compound ^a	
			H_3L		Ln^{3+}						mg	based on H_3L		
1	Ho	-	1	:	1	:	0	100	82.8 ^b	1000	0	65	92 %	1
2	Er	0.5	1	:	1	:	2	100	100	400	200	59	83 %	2
3	Tm	0.5	1	:	1	:	2	100	100	400	200	54	76 %	3
4	Yb	0.5	1	:	1	:	2	100	100	400	200	50	69 %	4
5	Lu	0.5	1	:	1	:	2	100	100	400	200	25	35 %	5
6	Y	0.5	1	:	1	:	2	100	100	400	200	42	76 %	6

<p>^a compound legend</p> <p>(1) $Ho(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>(2) $Er(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>(3) $Tm(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>(4) $Yb(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>(5) $Lu(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>(6) $Y(O_3P-C_2H_4-SO_3)$</p> <p>^b solid / mg</p>	<p>reaction parameter:</p> <p>culture tubes 12x100 MM</p> <p>amount of H_3L in reaction: 0.2 mmol</p> <p>time: 24 h</p> <p>temperature 170 °C</p> <p>starting chemicals:</p> <p>$Ho(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$ ($x \sim 4$), $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$,</p> <p>$Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, $LuCl_3 \cdot 6H_2O$,</p> <p>$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$</p> <p>2.0 M $H_2O_3P(CH_2)_2SO_3H$ (titrated solution)</p> <p>2.0 M NaOH</p>
---	--

**Figure S1.** Microwave reaction parameter temperature (upper), pressure (middle) and microwave power (below) during the synthesis of $Y(O_3P-C_2H_4-SO_3)$.

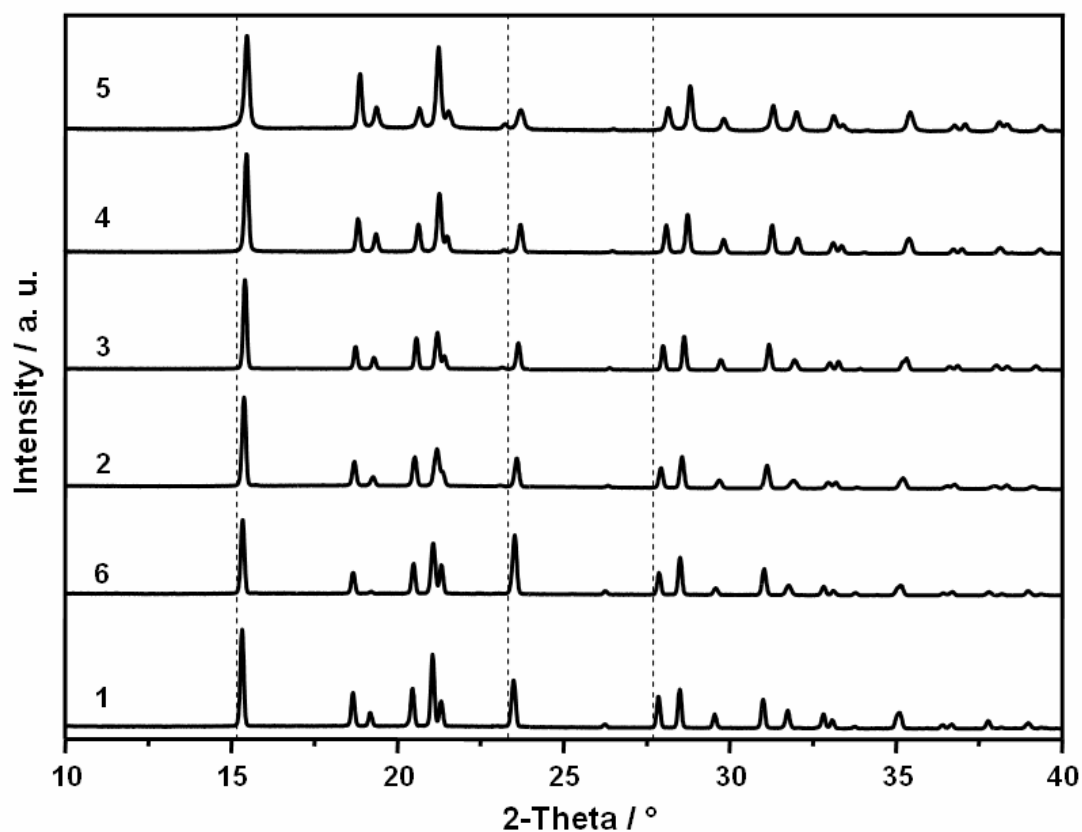


Figure S2. Powder X-ray diffraction patterns (Cu K α 1) of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho$ (1), Er (2), Tm (3), Yb (4), Lu (5) and Y (6). Dashed lines serve as orientation for 2-theta shifts.

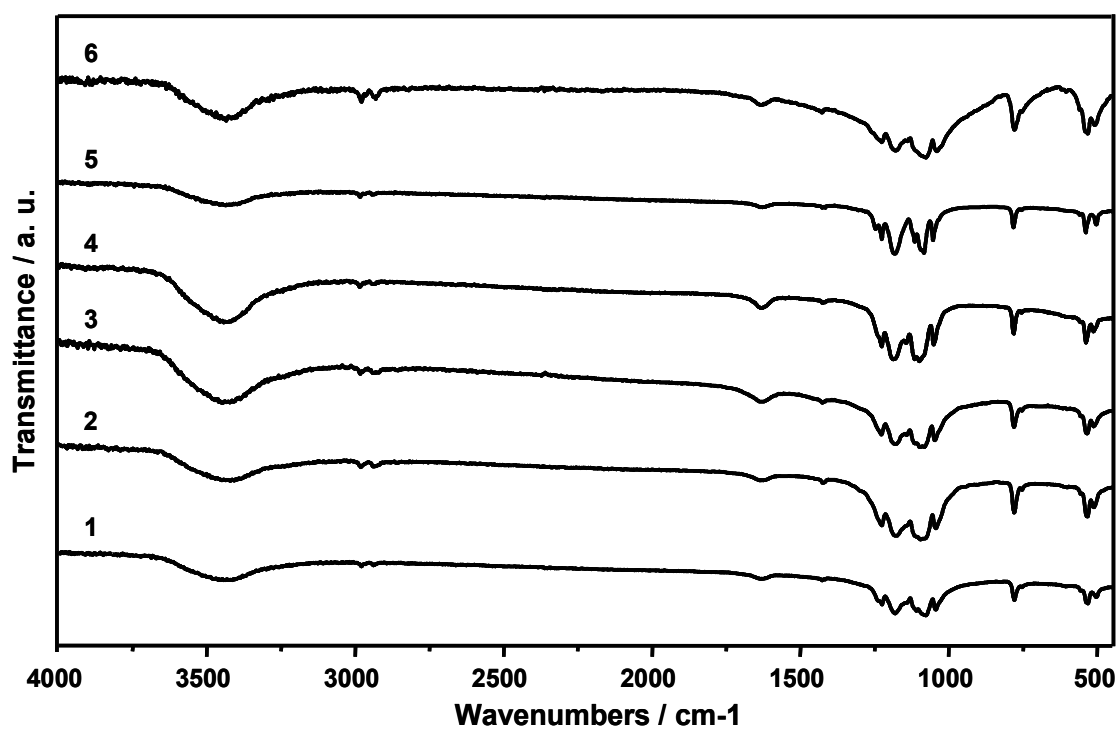


Figure S3. IR spectra of $Ln(O_3P-C_2H_4-SO_3)$ with $Ln = Ho$ (1), Er (2), Tm (3), Yb (4), Lu (5) and Y (6).

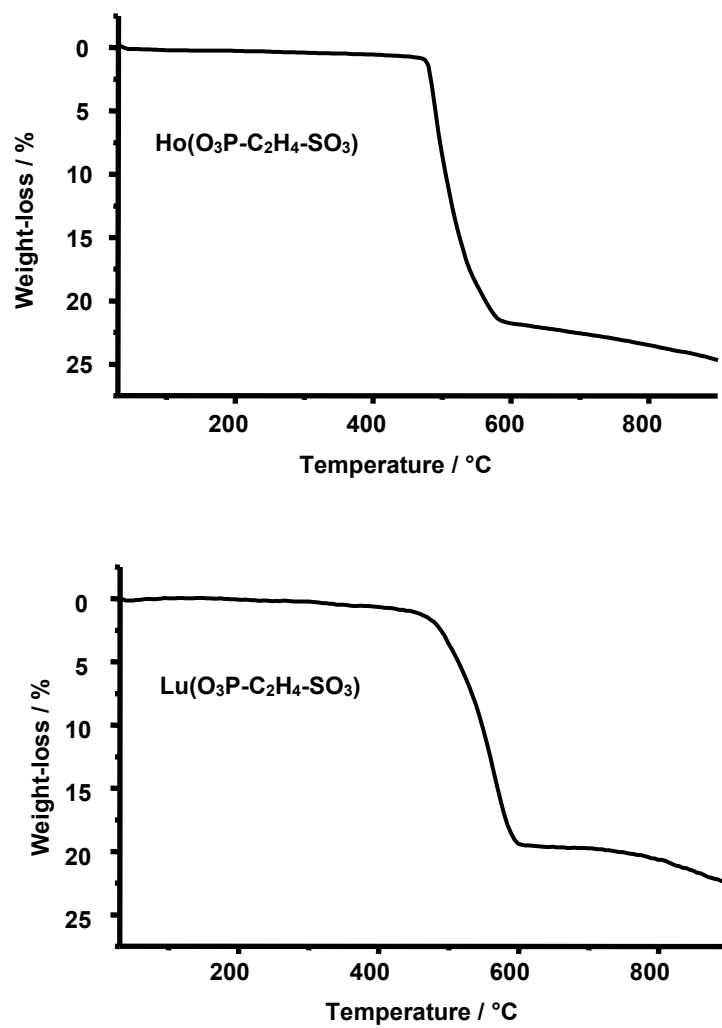


Figure S4. Thermogravimetric investigation of $\text{Ho}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (1) and $\text{Lu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (2).

Anhang 3:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Stock, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m1433.

**Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dierbium(III)]-
monohydrate] - [Er₂(O₃P-C₂H₄-SO₃)(OH)₃(H₂O)]·H₂O**

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Acta Cryst. (2008). E64, m1433 [doi:10.1107/S1600536808033230]

Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)dierbium(III)] monohydrate]

A. Sonnauer and N. Stock

Comment

Inorganic–organic hybrid materials based on metal carboxylates, sulfonates and phosphonates are intensively investigated due to their potential application *i.e.* in the field of gas separation, storage, as well as catalysis, or as sensor materials. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized hybrid compounds. Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic as well as a sulfonic acid group have only recently been investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids (Benedetto *et al.*, 1997; Adani *et al.*, 1998; Du *et al.*, 2006*a,b*; Du, Li *et al.*, 2007; Du, Prosvirin & Mao, 2007; Du, Xu *et al.*, 2007). Our group has started a systematic investigation using the flexible linker 2-phosphonoethansulfonic acid, which has been recently reported in the literature (Sonnauer *et al.*, 2007; Sonnauer & Stock, 2008*a,b*). Here we describe the crystal structure of the new rare earth phosphonosulfonate $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, which was obtained during a high-throughput screening experiment.

The title compound consists of two crystallographic independent erbium ions, one fully deprotonated $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ anion, three hydroxide ions, as well as two water molecules (one is coordinated to a erbium ion) (Fig. 1). The erbium ions are coordinated eightfold by oxygen atoms and form ErO_8 polyhedra (Fig. 2), which are linked (edge- and face-sharing) to inorganic layers Er-O-Er in the *ab*-plane (Fig. 3). While most often in metal phosphonosulfonates the organic linker bridges adjacent layers, in $[\text{Er}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ the anion $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ is only connected to one Er-O-Er layer. These layers are further linked *via* hydrogen bonds into a three-dimensional structure (Fig. 4). The non-coordinating H_2O molecules are located in between the layers.

Experimental

$\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ was synthesized as previously reported (Sonnauer & Stock, 2008*b*). All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. For the synthesis a special high-throughput reactor system was used. 79 μl (0.016 mmol) of 0.2 M $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 53.2 μl (0.032 mmol) of 0.5 M $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 23.7 μl (0.048 mmol) of 2.0 M NaOH, and 54 μl H_2O were filled in a teflon reactor and heated to 160 °C for 48 h. After filtration the pink rod-shaped single crystals were isolated.

Refinement

The H atoms connected to C atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropically with $U_{eq}(\text{H}) = 1.2 U_{eq}(\text{C})$ of the parent atom using a riding model with $\text{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$. The H atoms connected to O atoms could not be located from the difference Fourier map and were omitted from refinement.

supplementary materials

Figures

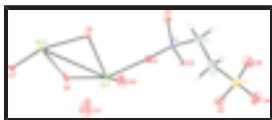


Fig. 1. Asymmetric unit of the title compound. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

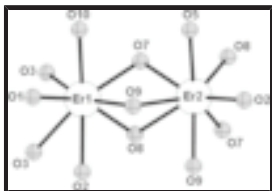


Fig. 2. First coordination sphere of the erbium ions.

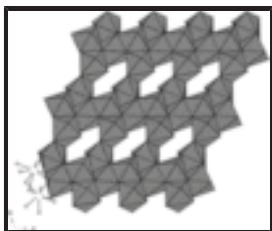


Fig. 3. Inorganic Er–O–Er layer in the *ab*-plane of edge- and face-sharing ErO₈ polyhedra.

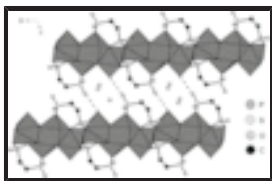


Fig. 4. The anions (O₃PC₂H₄SO₃)³⁻ are connected to one Er–O–Er layer at a time. The layers are linked *via* hydrogen bonds between the sulfonate groups and the coordinating water molecules into a three-dimensional structure.

Poly[[aquatri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)dierbium(III)] monohydrate]

Crystal data

[Er₂(C₂H₄O₆PS)(OH)₃(H₂O)]·H₂O

M_r = 608.65

Triclinic, *P* $\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

a = 5.8621 (6) Å

b = 9.0443 (9) Å

c = 11.6240 (11) Å

α = 105.543 (12)°

β = 101.713 (11)°

γ = 101.885 (11)°

V = 558.81 (10) Å³

Z = 2

*F*₀₀₀ = 554

D_x = 3.611 Mg m⁻³

Mo *K* α radiation

λ = 0.71073 Å

Cell parameters from 4793 reflections

θ = 2.5–28°

μ = 15.29 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Rod, pink

0.08 × 0.07 × 0.06 mm

Data collection

Stoe IPDS-1
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

2664 independent reflections

2207 reflections with *I* > 2 σ (*I*)

Monochromator: graphite $R_{\text{int}} = 0.041$
 $T = 293(2)$ K $\theta_{\text{max}} = 28.1^\circ$
 φ scans $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
 Absorption correction: ψ scan
 (X-RED and X-SHAPE; Stoe & Cie, 1999) $h = -7 \rightarrow 7$
 $T_{\text{min}} = 0.293$, $T_{\text{max}} = 0.399$ $k = -11 \rightarrow 11$
 4731 measured reflections $l = -15 \rightarrow 15$

Refinement

Refinement on F^2 Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
 Least-squares matrix: full H-atom parameters constrained
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.031$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0577P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $wR(F^2) = 0.082$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $S = 0.97$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.61 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 2664 reflections $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.07 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 155 parameters Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008),
 $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Primary atom site location: structure-invariant direct methods Extinction coefficient: 0.0044 (5)
 Secondary atom site location: difference Fourier map

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Er1	0.21965 (5)	0.71416 (3)	0.57132 (3)	0.00796 (12)
Er2	0.27992 (5)	1.10732 (3)	0.55352 (3)	0.00839 (12)
S1	0.6239 (4)	0.2840 (2)	0.86984 (18)	0.0197 (4)
P1	0.6867 (3)	0.5153 (2)	0.65414 (16)	0.0080 (3)
O1	0.5161 (10)	0.6197 (6)	0.6590 (5)	0.0150 (10)
O2	0.5556 (9)	0.3377 (5)	0.5872 (5)	0.0106 (9)
O3	0.8809 (9)	0.5494 (6)	0.5852 (5)	0.0129 (10)
O4	0.5879 (13)	0.2641 (8)	0.9845 (6)	0.0324 (15)
O5	0.3963 (11)	0.2164 (7)	0.7714 (5)	0.0214 (12)

supplementary materials

O6	0.8156 (13)	0.2224 (8)	0.8314 (7)	0.0323 (15)
O7	-0.0251 (9)	1.0829 (6)	0.3821 (5)	0.0110 (9)
O8	0.0459 (10)	0.7988 (6)	0.4152 (5)	0.0170 (11)
O9	0.5197 (9)	0.9454 (5)	0.6002 (5)	0.0100 (9)
O10	0.3173 (12)	0.8253 (7)	0.7926 (6)	0.0255 (13)
C1	0.8513 (15)	0.5462 (9)	0.8095 (7)	0.0185 (15)
H1A	0.9760	0.4907	0.8057	0.022*
H1B	0.9328	0.6592	0.8479	0.022*
C2	0.7080 (16)	0.4931 (10)	0.8961 (7)	0.0217 (16)
H2A	0.5621	0.5287	0.8864	0.026*
H2B	0.8053	0.5464	0.9813	0.026*
O11	0.093 (2)	1.0351 (13)	0.9079 (12)	0.078 (4)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Er1	0.00654 (18)	0.00560 (17)	0.01466 (18)	0.00295 (11)	0.00471 (12)	0.00566 (12)
Er2	0.00577 (18)	0.00797 (17)	0.01466 (18)	0.00329 (12)	0.00454 (12)	0.00646 (12)
S1	0.0221 (10)	0.0209 (9)	0.0176 (9)	0.0061 (8)	0.0051 (8)	0.0086 (7)
P1	0.0070 (8)	0.0064 (7)	0.0131 (8)	0.0029 (6)	0.0043 (6)	0.0053 (6)
O1	0.015 (3)	0.015 (2)	0.022 (3)	0.012 (2)	0.008 (2)	0.009 (2)
O2	0.010 (2)	0.009 (2)	0.015 (2)	0.0000 (18)	0.0045 (19)	0.0069 (18)
O3	0.010 (3)	0.017 (2)	0.016 (2)	0.004 (2)	0.008 (2)	0.009 (2)
O4	0.043 (4)	0.037 (4)	0.018 (3)	0.006 (3)	0.006 (3)	0.016 (3)
O5	0.019 (3)	0.025 (3)	0.012 (2)	0.000 (2)	-0.001 (2)	0.001 (2)
O6	0.032 (4)	0.035 (4)	0.039 (4)	0.019 (3)	0.015 (3)	0.014 (3)
O7	0.004 (2)	0.012 (2)	0.016 (2)	0.0030 (18)	0.0005 (19)	0.0030 (18)
O8	0.020 (3)	0.024 (3)	0.018 (3)	0.019 (2)	0.009 (2)	0.012 (2)
O9	0.007 (2)	0.009 (2)	0.015 (2)	0.0002 (18)	0.0050 (19)	0.0058 (18)
O10	0.032 (4)	0.027 (3)	0.022 (3)	0.015 (3)	0.009 (3)	0.009 (2)
C1	0.015 (4)	0.018 (4)	0.020 (4)	-0.001 (3)	0.003 (3)	0.006 (3)
C2	0.023 (4)	0.025 (4)	0.018 (4)	0.003 (3)	0.006 (3)	0.012 (3)
O11	0.108 (9)	0.093 (7)	0.119 (9)	0.082 (7)	0.093 (8)	0.086 (7)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Er1—O1	2.269 (5)	S1—O4	1.442 (6)
Er1—O3 ⁱ	2.287 (5)	S1—O6	1.449 (7)
Er1—O8	2.287 (5)	S1—O5	1.460 (6)
Er1—O9	2.334 (5)	S1—C2	1.777 (8)
Er1—O7 ⁱⁱ	2.354 (5)	P1—O1	1.509 (5)
Er1—O10	2.394 (6)	P1—O2	1.535 (5)
Er1—O3 ⁱⁱⁱ	2.450 (5)	P1—O3	1.547 (5)
Er1—O2 ⁱⁱⁱ	2.475 (5)	P1—C1	1.784 (8)
Er1—P1 ⁱⁱⁱ	3.1010 (18)	P1—Er1 ⁱⁱⁱ	3.1010 (18)
Er1—Er2	3.5662 (5)	O2—Er2 ^{vi}	2.242 (4)
Er1—Er2 ^{iv}	3.7884 (6)	O2—Er1 ⁱⁱⁱ	2.475 (5)

Er1—Er2 ⁱⁱ	3.8428 (6)	O3—Er1 ^{vii}	2.287 (5)
Er2—O2 ^v	2.242 (5)	O3—Er1 ⁱⁱⁱ	2.450 (5)
Er2—O8 ⁱⁱ	2.299 (5)	O5—Er2 ^{vi}	2.353 (5)
Er2—O7	2.317 (5)	O7—Er1 ⁱⁱ	2.354 (5)
Er2—O9	2.319 (5)	O7—Er2 ⁱⁱ	2.416 (5)
Er2—O9 ^{iv}	2.329 (5)	O8—Er2 ⁱⁱ	2.299 (5)
Er2—O5 ^v	2.353 (5)	O9—Er2 ^{iv}	2.329 (5)
Er2—O7 ⁱⁱ	2.416 (5)	C1—C2	1.544 (10)
Er2—O8	2.716 (6)	C1—H1A	0.9700
Er2—Er2 ⁱⁱ	3.2420 (8)	C1—H1B	0.9700
Er2—Er2 ^{iv}	3.7479 (7)	C2—H2A	0.9700
Er2—Er1 ^{iv}	3.7884 (6)	C2—H2B	0.9700
O1—Er1—O3 ⁱ	101.48 (18)	O7—Er2—O8	67.01 (16)
O1—Er1—O8	150.13 (18)	O9—Er2—O8	70.88 (16)
O3 ⁱ —Er1—O8	99.53 (19)	O9 ^{iv} —Er2—O8	76.51 (16)
O1—Er1—O9	87.87 (18)	O5 ^v —Er2—O8	126.96 (17)
O3 ⁱ —Er1—O9	160.71 (18)	O7 ⁱⁱ —Er2—O8	54.15 (16)
O8—Er1—O9	78.90 (19)	O2 ^v —Er2—Er2 ⁱⁱ	148.76 (13)
O1—Er1—O7 ⁱⁱ	141.65 (18)	O8 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ	55.60 (15)
O3 ⁱ —Er1—O7 ⁱⁱ	85.63 (17)	O7—Er2—Er2 ⁱⁱ	48.05 (12)
O8—Er1—O7 ⁱⁱ	60.84 (17)	O9—Er2—Er2 ⁱⁱ	108.32 (12)
O9—Er1—O7 ⁱⁱ	76.79 (17)	O9 ^{iv} —Er2—Er2 ⁱⁱ	109.66 (12)
O1—Er1—O10	70.82 (19)	O5 ^v —Er2—Er2 ⁱⁱ	112.02 (14)
O3 ⁱ —Er1—O10	86.1 (2)	O7 ⁱⁱ —Er2—Er2 ⁱⁱ	45.52 (12)
O8—Er1—O10	131.87 (19)	O8—Er2—Er2 ⁱⁱ	44.30 (11)
O9—Er1—O10	81.02 (19)	O2 ^v —Er2—Er1	142.54 (13)
O7 ⁱⁱ —Er1—O10	72.17 (18)	O8 ⁱⁱ —Er2—Er1	112.98 (13)
O1—Er1—O3 ⁱⁱⁱ	80.62 (18)	O7—Er2—Er1	105.98 (12)
O3 ⁱ —Er1—O3 ⁱⁱⁱ	69.78 (19)	O9—Er2—Er1	40.13 (11)
O8—Er1—O3 ⁱⁱⁱ	87.03 (18)	O9 ^{iv} —Er2—Er1	90.81 (11)
O9—Er1—O3 ⁱⁱⁱ	128.90 (16)	O5 ^v —Er2—Er1	90.97 (14)
O7 ⁱⁱ —Er1—O3 ⁱⁱⁱ	135.88 (18)	O7 ⁱⁱ —Er2—Er1	40.96 (11)
O10—Er1—O3 ⁱⁱⁱ	137.99 (18)	O8—Er2—Er1	39.89 (10)
O1—Er1—O2 ⁱⁱⁱ	76.65 (17)	Er2 ⁱⁱ —Er2—Er1	68.536 (15)
O3 ⁱ —Er1—O2 ⁱⁱⁱ	128.23 (17)	O2 ^v —Er2—Er2 ^{iv}	88.10 (13)
O8—Er1—O2 ⁱⁱⁱ	73.69 (17)	O8 ⁱⁱ —Er2—Er2 ^{iv}	168.52 (15)
O9—Er1—O2 ⁱⁱⁱ	70.13 (16)	O7—Er2—Er2 ^{iv}	108.96 (12)
O7 ⁱⁱ —Er1—O2 ⁱⁱⁱ	127.72 (16)	O9—Er2—Er2 ^{iv}	36.36 (11)
O10—Er1—O2 ⁱⁱⁱ	136.9 (2)	O9 ^{iv} —Er2—Er2 ^{iv}	36.18 (12)
O3 ⁱⁱⁱ —Er1—O2 ⁱⁱⁱ	58.77 (15)	O5 ^v —Er2—Er2 ^{iv}	110.34 (15)
O1—Er1—P1 ⁱⁱⁱ	76.23 (14)	O7 ⁱⁱ —Er2—Er2 ^{iv}	103.29 (11)

supplementary materials

O3 ⁱ —Er1—P1 ⁱⁱⁱ	99.19 (13)	O8—Er2—Er2 ^{iv}	69.65 (11)
O8—Er1—P1 ⁱⁱⁱ	79.66 (13)	Er2 ⁱⁱ —Er2—Er2 ^{iv}	113.801 (19)
O9—Er1—P1 ⁱⁱⁱ	99.42 (12)	Er1—Er2—Er2 ^{iv}	62.333 (12)
O7 ⁱⁱ —Er1—P1 ⁱⁱⁱ	140.41 (12)	O2 ^v —Er2—Er1 ^{iv}	38.73 (13)
O10—Er1—P1 ⁱⁱⁱ	147.01 (15)	O8 ⁱⁱ —Er2—Er1 ^{iv}	127.02 (12)
O3 ⁱⁱⁱ —Er1—P1 ⁱⁱⁱ	29.49 (11)	O7—Er2—Er1 ^{iv}	93.57 (12)
O2 ⁱⁱⁱ —Er1—P1 ⁱⁱⁱ	29.30 (11)	O9—Er2—Er1 ^{iv}	85.59 (11)
O1—Er1—Er2	126.95 (13)	O9 ^{iv} —Er2—Er1 ^{iv}	35.72 (12)
O3 ⁱ —Er1—Er2	126.08 (13)	O5 ^v —Er2—Er1 ^{iv}	109.15 (14)
O8—Er1—Er2	49.59 (14)	O7 ⁱⁱ —Er2—Er1 ^{iv}	159.77 (11)
O9—Er1—Er2	39.82 (12)	O8—Er2—Er1 ^{iv}	112.23 (11)
O7 ⁱⁱ —Er1—Er2	42.28 (11)	Er2 ⁱⁱ —Er2—Er1 ^{iv}	138.048 (15)
O10—Er1—Er2	88.68 (14)	Er1—Er2—Er1 ^{iv}	118.815 (12)
O3 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2	133.33 (11)	Er2 ^{iv} —Er2—Er1 ^{iv}	56.483 (10)
O2 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2	88.92 (10)	O4—S1—O6	114.3 (4)
P1 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2	112.89 (3)	O4—S1—O5	110.4 (4)
O1—Er1—Er2 ^{iv}	81.22 (13)	O6—S1—O5	111.1 (4)
O3 ⁱ —Er1—Er2 ^{iv}	161.90 (13)	O4—S1—C2	106.3 (4)
O8—Er1—Er2 ^{iv}	72.40 (14)	O6—S1—C2	107.4 (4)
O9—Er1—Er2 ^{iv}	35.63 (12)	O5—S1—C2	106.9 (4)
O7 ⁱⁱ —Er1—Er2 ^{iv}	103.46 (11)	O1—P1—O2	112.9 (3)
O10—Er1—Er2 ^{iv}	111.42 (16)	O1—P1—O3	116.1 (3)
O3 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ^{iv}	93.28 (11)	O2—P1—O3	103.3 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ^{iv}	34.51 (11)	O1—P1—C1	108.1 (4)
P1 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ^{iv}	63.81 (3)	O2—P1—C1	110.6 (3)
Er2—Er1—Er2 ^{iv}	61.185 (12)	O3—P1—C1	105.5 (3)
O1—Er1—Er2 ⁱⁱ	175.89 (14)	O1—P1—Er1 ⁱⁱⁱ	130.4 (2)
O3 ⁱ —Er1—Er2 ⁱⁱ	78.19 (13)	O2—P1—Er1 ⁱⁱⁱ	52.12 (18)
O8—Er1—Er2 ⁱⁱ	33.17 (13)	O3—P1—Er1 ⁱⁱⁱ	51.2 (2)
O9—Er1—Er2 ⁱⁱ	91.27 (12)	C1—P1—Er1 ⁱⁱⁱ	121.5 (3)
O7 ⁱⁱ —Er1—Er2 ⁱⁱ	34.35 (12)	P1—O1—Er1	153.3 (3)
O10—Er1—Er2 ⁱⁱ	105.08 (14)	P1—O2—Er2 ^{vi}	154.7 (3)
O3 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ⁱⁱ	103.01 (12)	P1—O2—Er1 ⁱⁱⁱ	98.6 (2)
O2 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ⁱⁱ	106.83 (11)	Er2 ^{vi} —O2—Er1 ⁱⁱⁱ	106.76 (19)
P1 ⁱⁱⁱ —Er1—Er2 ⁱⁱ	107.88 (4)	P1—O3—Er1 ^{vii}	150.2 (3)
Er2—Er1—Er2 ⁱⁱ	51.734 (13)	P1—O3—Er1 ⁱⁱⁱ	99.3 (2)
Er2 ^{iv} —Er1—Er2 ⁱⁱ	100.378 (12)	Er1 ^{vii} —O3—Er1 ⁱⁱⁱ	110.22 (19)
O2 ^v —Er2—O8 ⁱⁱ	100.04 (19)	S1—O5—Er2 ^{vi}	136.5 (3)
O2 ^v —Er2—O7	105.14 (17)	Er2—O7—Er1 ⁱⁱ	110.7 (2)
O8 ⁱⁱ —Er2—O7	61.23 (18)	Er2—O7—Er2 ⁱⁱ	86.43 (16)
O2 ^v —Er2—O9	102.46 (17)	Er1 ⁱⁱ —O7—Er2 ⁱⁱ	96.76 (17)

O8 ⁱⁱ —Er2—O9	146.13 (16)	Er1—O8—Er2 ⁱⁱ	113.9 (2)
O7—Er2—O9	133.96 (17)	Er1—O8—Er2	90.51 (19)
O2 ^v —Er2—O9 ^{iv}	74.44 (17)	Er2 ⁱⁱ —O8—Er2	80.09 (15)
O8 ⁱⁱ —Er2—O9 ^{iv}	138.60 (17)	Er2—O9—Er2 ^{iv}	107.46 (18)
O7—Er2—O9 ^{iv}	80.31 (17)	Er2—O9—Er1	100.05 (18)
O9—Er2—O9 ^{iv}	72.54 (18)	Er2 ^{iv} —O9—Er1	108.64 (19)
O2 ^v —Er2—O5 ^v	77.68 (19)	C2—C1—P1	117.8 (6)
O8 ⁱⁱ —Er2—O5 ^v	79.5 (2)	C2—C1—H1A	107.9
O7—Er2—O5 ^v	140.67 (19)	P1—C1—H1A	107.9
O9—Er2—O5 ^v	80.92 (19)	C2—C1—H1B	107.9
O9 ^{iv} —Er2—O5 ^v	135.8 (2)	P1—C1—H1B	107.9
O2 ^v —Er2—O7 ⁱⁱ	153.74 (18)	H1A—C1—H1B	107.2
O8 ⁱⁱ —Er2—O7 ⁱⁱ	72.76 (17)	C1—C2—S1	115.0 (6)
O7—Er2—O7 ⁱⁱ	93.57 (16)	C1—C2—H2A	108.5
O9—Er2—O7 ⁱⁱ	75.87 (16)	S1—C2—H2A	108.5
O9 ^{iv} —Er2—O7 ⁱⁱ	127.80 (16)	C1—C2—H2B	108.5
O5 ^v —Er2—O7 ⁱⁱ	76.18 (18)	S1—C2—H2B	108.5
O2 ^v —Er2—O8	150.83 (16)	H2A—C2—H2B	107.5
O8 ⁱⁱ —Er2—O8	99.91 (16)		

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x+1, y, z$.

Fig. 1

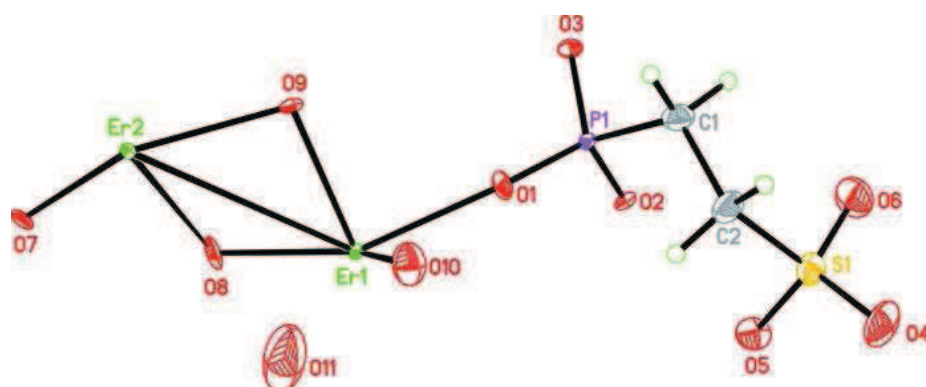


Fig. 2

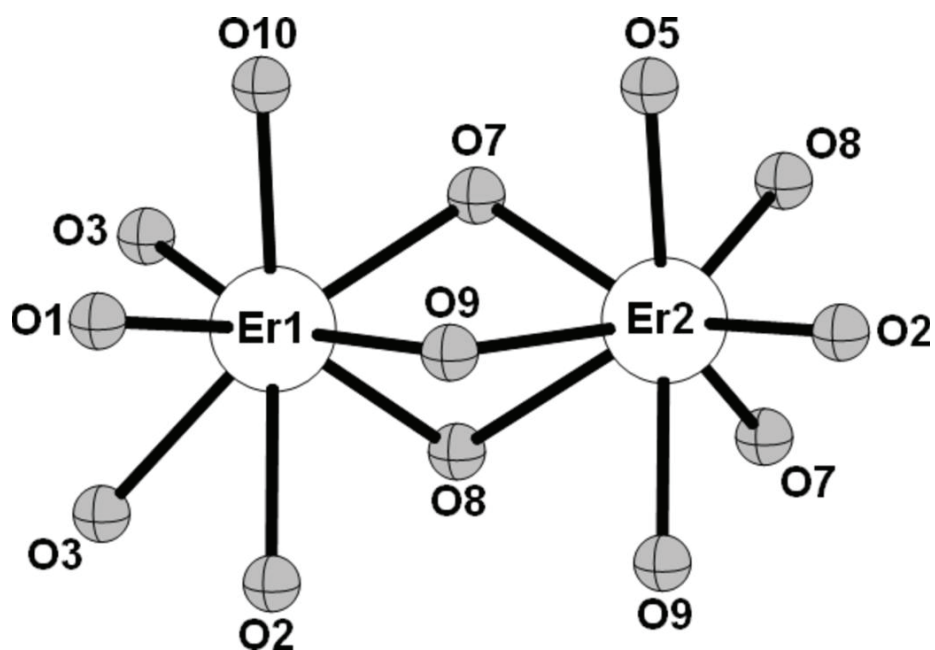


Fig. 3

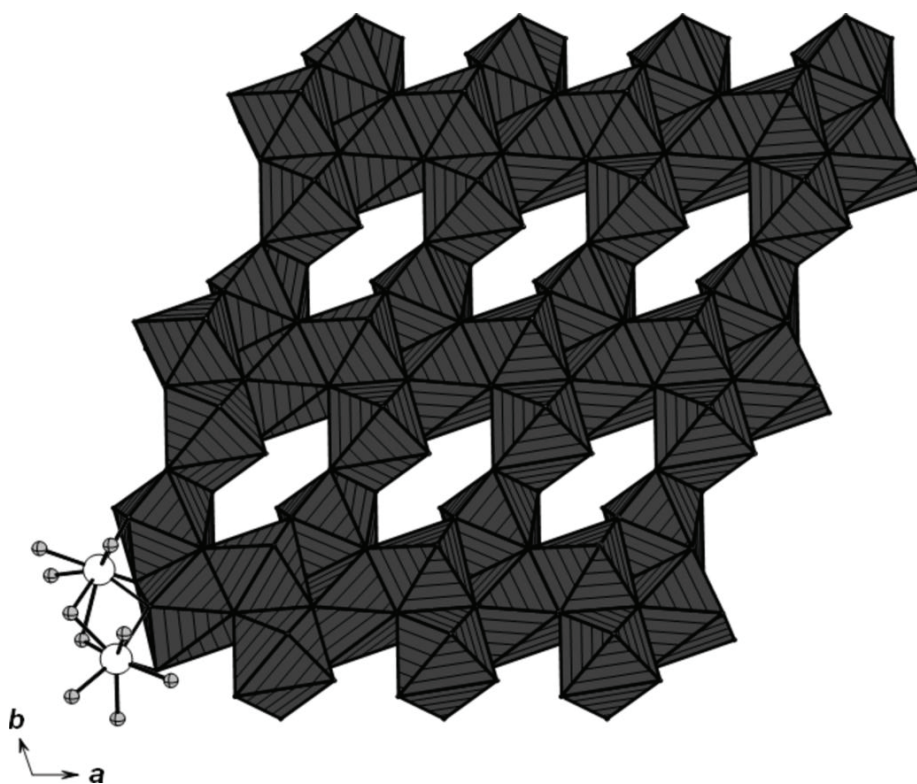
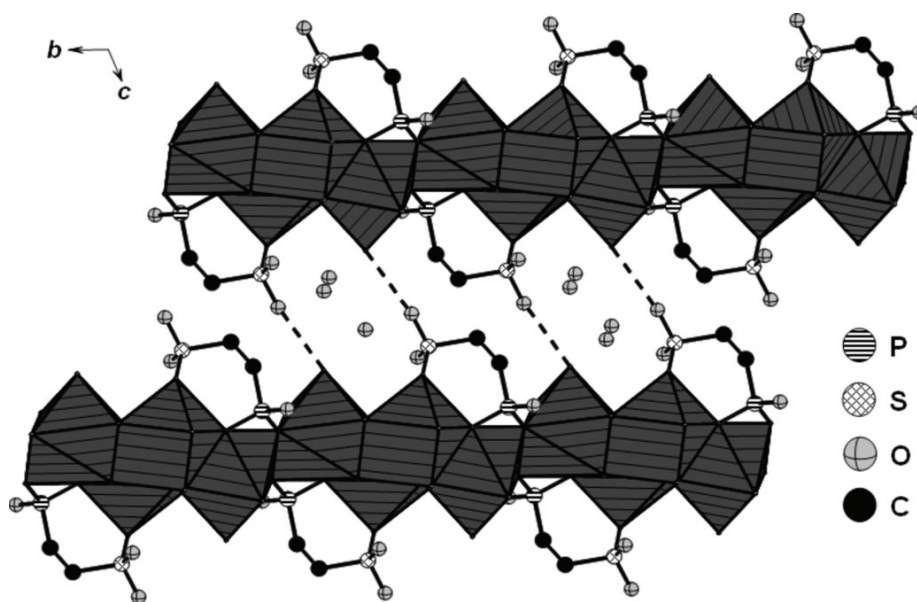


Fig. 4



Anhang 4:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473.

Synthesis and Characterization of 2-Phosphonoethanesulfonic Acid and a Barium-Hydrogenphosphonatoethanesulfonate - BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃)

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system Ba(Cl)₂/H₃L/NaOH/H₂O.

item	molar ratios				H ₃ L	Ba ²⁺	H ₂ O	NaOH	compound	
	H ₃ L		Ba ²⁺	NaOH	μl	μl	μl	μl		
1	1	:	1	:	0	26.3	37.6	186	0	no precipitate
2	1	:	1	:	0.5	26.3	37.6	173	13.2	no precipitate
3	1	:	1	:	1	26.3	37.6	160	26.3	2
4	1	:	1	:	2	26.3	37.6	133	52.6	2
5	1	:	1	:	3	26.3	37.6	107	78.9	BaCO ₃
6	1	:	1	:	4	26.3	37.6	81	105.3	BaCO ₃
7	1	:	1	:	6	26.3	37.6	28	157.9	BaCO ₃
8	1	:	1	:	8	26.3	37.6	81	105.3 ^a	BaCO ₃
9	2	:	1	:	0	26.3	18.8	205	0	no precipitate
10	2	:	1	:	1	26.3	18.8	192	13.2	no precipitate
11	2	:	1	:	2	26.3	18.8	179	26.3	no precipitate
12	2	:	1	:	3	26.3	18.8	165	39.5	2
13	2	:	1	:	4	26.3	18.8	152	52.6	2
14	2	:	1	:	5	26.3	18.8	139	65.8	BaCO ₃
15	2	:	1	:	6	26.3	18.8	126	78.9	BaCO ₃
16	2	:	1	:	8	26.3	18.8	100	105.3	BaCO ₃
17	3	:	1	:	0	26.3	17.5 ^b	206	0	no precipitate
18	3	:	1	:	2	26.3	17.5 ^b	189	17.5	no precipitate
19	3	:	1	:	3	26.3	17.5 ^b	180	26.3	no precipitate
20	3	:	1	:	5	26.3	17.5 ^b	162	43.9	2
21	3	:	1	:	6	26.3	17.5 ^b	154	52.6	no precipitate
22	3	:	1	:	7	26.3	17.5 ^b	145	61.4	no precipitate
23	4	:	1	:	0	26.3	13.2 ^b	211	0	no precipitate
24	4	:	1	:	2	26.3	13.2 ^b	197	13.2	no precipitate
25	4	:	1	:	4	26.3	13.2 ^b	184	26.3	no precipitate
26	4	:	1	:	6	26.3	13.2 ^b	171	39.5	2
27	4	:	1	:	8	26.3	13.2 ^b	158	52.6	no precipitate
28	4	:	1	:	10	26.3	13.2 ^b	145	65.8	no precipitate
29	1	:	2	:	0	26.3	75.2	149	0	no precipitate
30	1	:	2	:	1	26.3	75.2	122	26.3	2
31	1	:	2	:	2	26.3	75.2	96	52.6	2
32	1	:	2	:	3	26.3	75.2	70	78.9	BaCO ₃
33	1	:	2	:	4	26.3	75.2	43	105.3	BaCO ₃
34	1	:	2	:	5	26.3	75.2	17	131.6	BaCO ₃
35	1	:	2	:	6	26.3	75.2	70	78.9 ^a	BaCO ₃
36	1	:	2	:	8	26.3	75.2	43	105.3 ^a	BaCO ₃
37	1	:	3	:	0	26.3	112.8	111	0	no precipitate
38	1	:	3	:	2	26.3	112.8	58	52.6	no precipitate
39	1	:	3	:	3	26.3	112.8	32	78.9	BaCO ₃
40	1	:	3	:	5	26.3	112.8	45	65.8 ^a	BaCO ₃
41	1	:	3	:	6	26.3	112.8	32	78.9 ^a	BaCO ₃
42	1	:	3	:	7	26.3	112.8	19	92.1 ^a	BaCO ₃
43	1	:	4	:	0	26.3	150.4	73	0	no precipitate
44	1	:	4	:	2	26.3	150.4	21	52.6	no precipitate
45	1	:	4	:	4	26.3	150.4	21	52.6 ^a	BaCO ₃
46	1	:	4	:	6	26.3	51.4 ^c	66	157.9	BaCO ₃
47	1	:	4	:	8	26.3	51.4 ^c	13	210.5	BaCO ₃
48	1	:	4	:	10	26.3	51.4 ^c	92	131.6 ^a	BaCO ₃
<p>To fit the reaction volume the followed modifications were used:</p> <p>^a 4.0 M NaOH ^b 1.0 M BaCl₂ solution ^c BaCl₂·2H₂O in mg</p> <p>Additional Information:</p> <p>2: La(O₃P-C₂H₄-SO₃)</p>					<p>reaction parameter:</p> <p>reaction volume (filled): 250 μl reaction time: 48 h temperature: 150 °C</p> <p>starting chemicals:</p> <p>1.4 M solution BaCl₂ (started from C) H₃L: 2.0 M solution (titrated) H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H 2.0 M aqueous solution NaOH</p>					

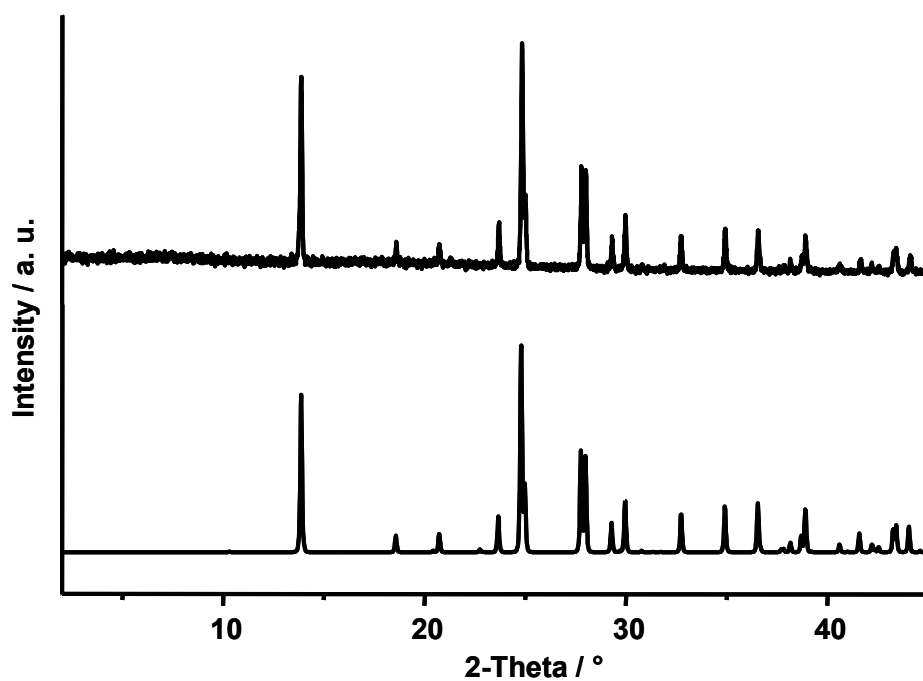


Figure S1. Comparison of the measured (synthesis scale up) and the calculated XRD-pattern of BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃).

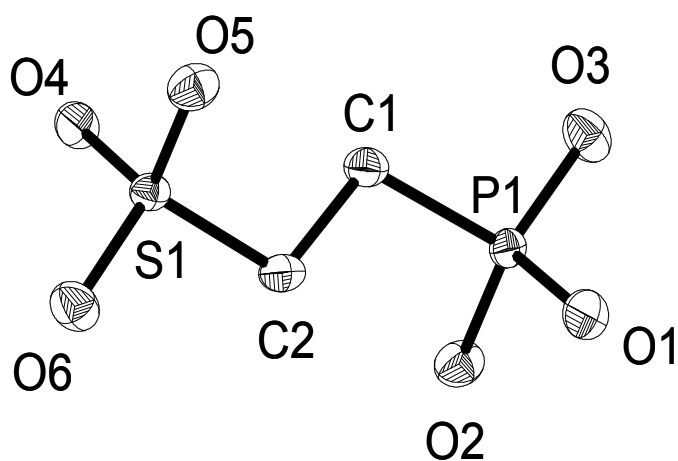


Figure S2. Asymmetric unit of H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H (1). Thermal ellipsoids are drawn at 50 % probability.

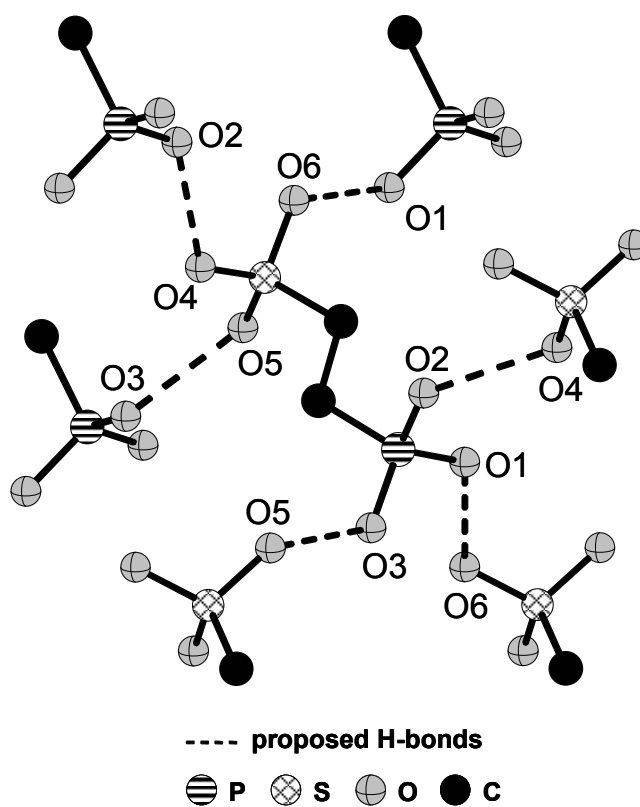


Figure S3. H-bonding modes of the sulfonate and phosphonate group in $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ (1).

Anhang 5:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Stock, *Solid State Sci.* **2008**, DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.002.

High-throughput investigation and characterization of strontium-phosphonatoethanesulfonates

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system SrCl₂/H₃L/NaOH/H₂O.

item	molar ratios				H ₃ L μl	Sr ²⁺ mg	NaOH μl	H ₂ O μl	pH ^c	compound	
	H ₃ L	SrCl ₂	NaOH								
1	1	:	1	:	0	52,6	14,0	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
2	1	:	1	:	0,5	52,6	14,0	13,2	134,2	1	SrSO ₄ traces
3	1	:	1	:	1	52,6	14,0	26,3	121,1	2-3	1
4	1	:	1	:	2	52,6	14,0	52,6	94,7	8-9	SrSO ₄ traces
5	1	:	1	:	3	52,6	14,0	78,9	68,4	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
6	1	:	1	:	4	52,6	14,0	105,3	42,1	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
7	1	:	1	:	6	52,6	14,0	78,9 ^a	68,4	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
8	1	:	1	:	8	52,6	14,0	105,3 ^a	42,1	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
9	2	:	1	:	0	52,6	7,0	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
10	2	:	1	:	1	52,6	7,0	13,2	134,2	1-2	SrSO ₄ traces
11	2	:	1	:	2	52,6	7,0	26,3	121,1	2	1
12	2	:	1	:	3	52,6	7,0	39,5	107,9	5	SrSO ₄ traces
13	2	:	1	:	4	52,6	7,0	52,6	94,7	7	SrSO ₄ traces
14	2	:	1	:	5	52,6	7,0	65,8	81,6	10	SrSO ₄ traces
15	2	:	1	:	6	52,6	7,0	78,9	68,4	12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
16	2	:	1	:	8	52,6	7,0	52,6 ^a	94,7	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
17	3	:	1	:	0	52,6	4,7	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
18	3	:	1	:	2	52,6	4,7	17,5	129,8	1	SrSO ₄ traces
19	3	:	1	:	3	52,6	4,7	26,3	121,1	2	SrSO ₄ traces
20	3	:	1	:	5	52,6	4,7	43,9	103,5	6	SrSO ₄ traces
21	3	:	1	:	6	52,6	4,7	52,6	94,7	7	SrSO ₄ traces
22	3	:	1	:	7	52,6	4,7	61,4	86,0	10	SrSO ₄ traces
23	4	:	1	:	0	52,6	3,5	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
24	4	:	1	:	2	52,6	3,5	13,2	134,2	2	SrSO ₄ traces
25	4	:	1	:	4	52,6	3,5	26,3	121,1	2	SrSO ₄ traces
26	4	:	1	:	6	52,6	3,5	39,5	107,9	5	SrSO ₄ traces
27	4	:	1	:	8	52,6	3,5	52,6	94,7	7	SrSO ₄ traces
28	4	:	1	:	10	52,6	3,5	65,8	81,6	10	SrSO ₄ traces
29	1	:	2	:	0	52,6	28,1	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
30	1	:	2	:	1	52,6	28,1	26,3	121,1	2	1 ⁰
31	1	:	2	:	2	52,6	28,1	52,6	94,7	7	1
32	1	:	2	:	3	52,6	28,1	78,9	68,4	12	2 ⁰ / SrSO ₄ traces
33	1	:	2	:	4	52,6	28,1	105,3	42,1	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
34	1	:	2	:	5	52,6	28,1	131,6	15,8	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
35	1	:	2	:	6	52,6	28,1	78,9 ^a	68,4	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
36	1	:	2	:	8	52,6	28,1	105,3 ^a	42,1	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
37	1	:	3	:	0	52,6	42,1	0,0	147,4	1	SrSO ₄ traces
38	1	:	3	:	2	52,6	42,1	52,6	94,7	7	1
39	1	:	3	:	3	52,6	42,1	78,9	68,4	11	2 / SrSO ₄ traces
40	1	:	3	:	5	52,6	42,1	131,6	15,8	11	X-ray amorphous
41	1	:	3	:	6	52,6	42,1	78,9 ^a	68,4	12	SrCO ₃
42	1	:	3	:	7	52,6	42,1	92,1 ^a	55,3	12	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O
43	1	:	4	:	0	52,6	56,1	0,0	147,4	8	SrSO ₄ traces
44	1	:	4	:	2	52,6	56,1	52,6	94,7	12	X-ray amorphous
45	1	:	4	:	4	52,6	56,1	105,3	42,1	>12	SrCO ₃ / SrSO ₄ traces
46	1	:	4	:	6	52,6	56,1	78,9 ^a	68,4	>12	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O
47	1	:	4	:	8	52,6	56,1	105,3 ^a	42,1	>12	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O
48	1	:	4	:	10	52,6	56,1	131,6 ^a	15,8	>12	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O

To fit the reaction volume the followed modifications were used:

^a 4.0 M NaOH

Additional Information:

^b Single crystal for X-ray structure analysis

^c start and end pH of reaction are identical within the error margin

1: SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃)

2: Sr₃(O₃P-C₂H₄-SO₃)₂(H₂O)₂

reaction parameter:

reaction volume (filled): 200 μl
amount of H₃L in each reaction: 0.053 mmol
time ramp: 10 h / 48 h / 10 h
temperature: 150 °C

starting chemicals:

SrCl₂·6H₂O
1.0 M aqueous solution H₂O₃P-C₂H₄-SO₃H*
2.0 M aqueous solution NaOH
*Concentration determined by titration.

Table S2. Hydrogen bonds for $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**)

D-H...A	Bond Distances (pm)			Bond angle (deg)
	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O13-H6...O9 ^a	84(7)	198(7)	275.5(5)	153(7)
O13-H5...O4 ^b	80(7)	206(8)	284.3(5)	166(6)
O14-H7...O3 ^c	83(7)	195(7)	273.3(5)	156(7)
O14-H8...O4 ^d	107(14)	213(15)	293.5(5)	130(10)

^a $1-x, 1-y, -z$; ^b $1-x, 2-y, -z$; ^c $-x, 2-y, -z$; ^d $-1+x, y, z$

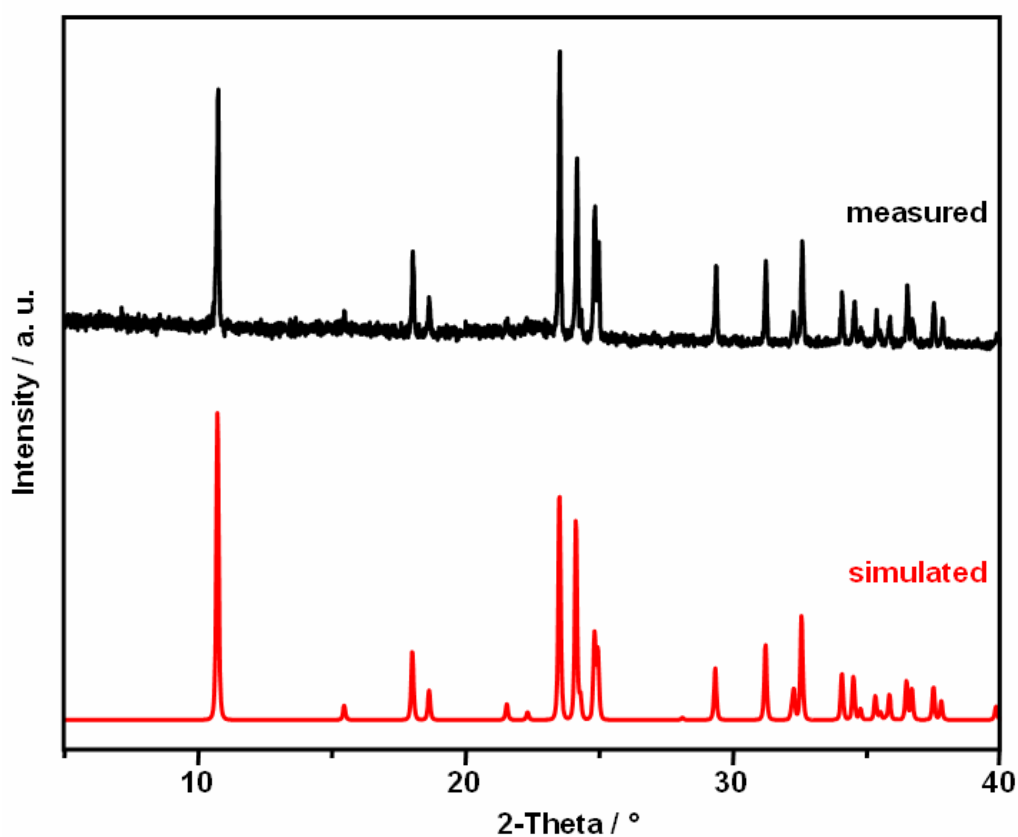


Figure S1. Simulated and measured powder X-ray diffraction pattern(Cu $K\alpha$) of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (**1**) obtained by the synthesis scale-up from the alternative synthesis in an open flask.

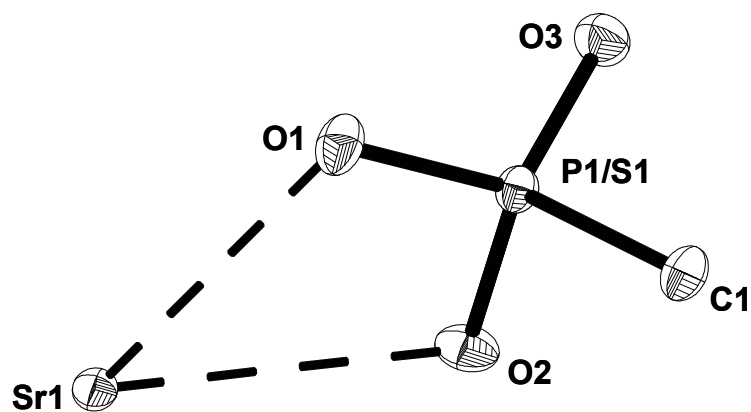


Figure S2. Asymmetric unit of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (1). The anion $\text{H}(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PO}_3)^{2-}$ is located on a center of inversion and therefore P and S occupy the same crystallographic position. Thermal ellipsoids are drawn at 50 % probability.

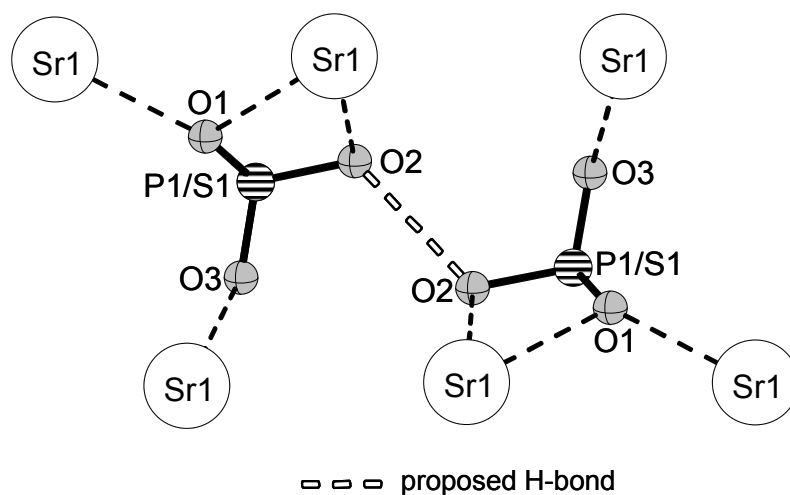


Figure S3. Proposed hydrogen bonding scheme of $\text{SrH}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)$ (1).

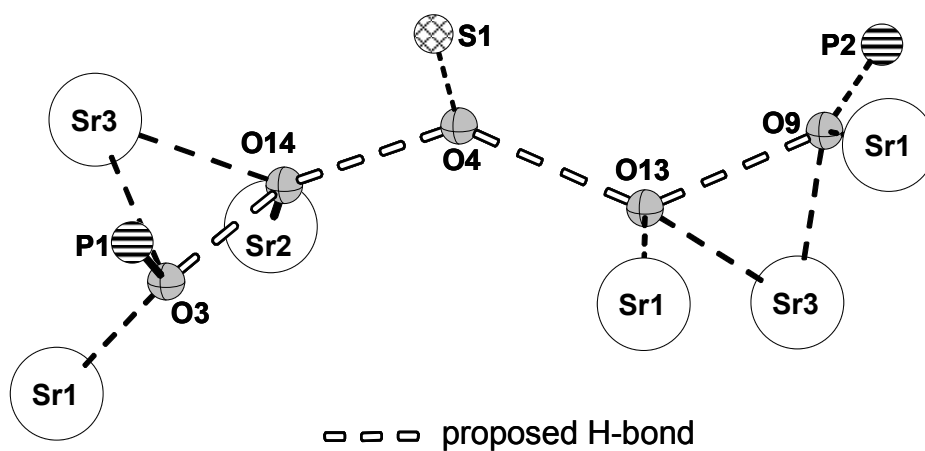


Figure S4. Hydrogen bonding scheme of $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2).

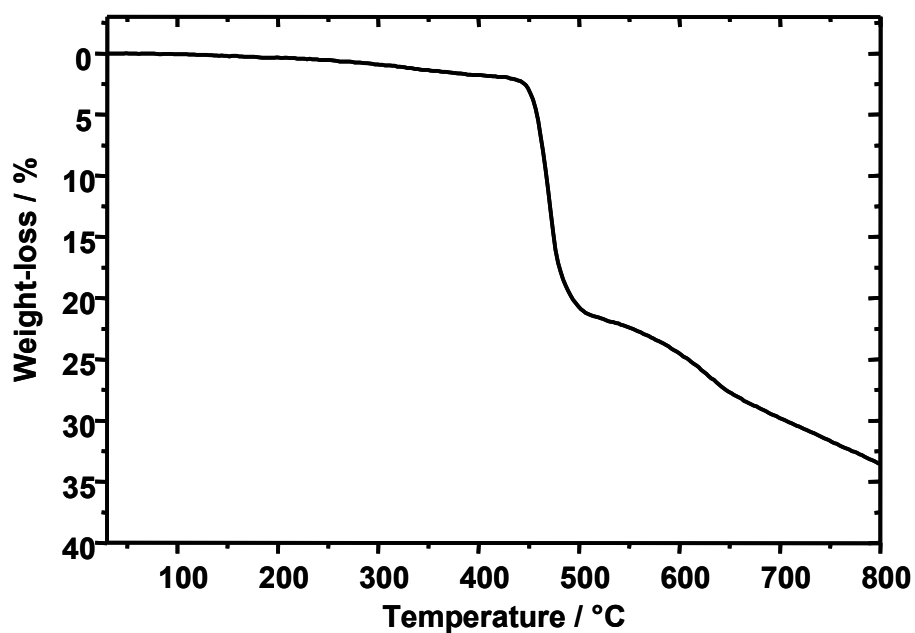


Figure S5. Thermogravimetric investigation of SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃).

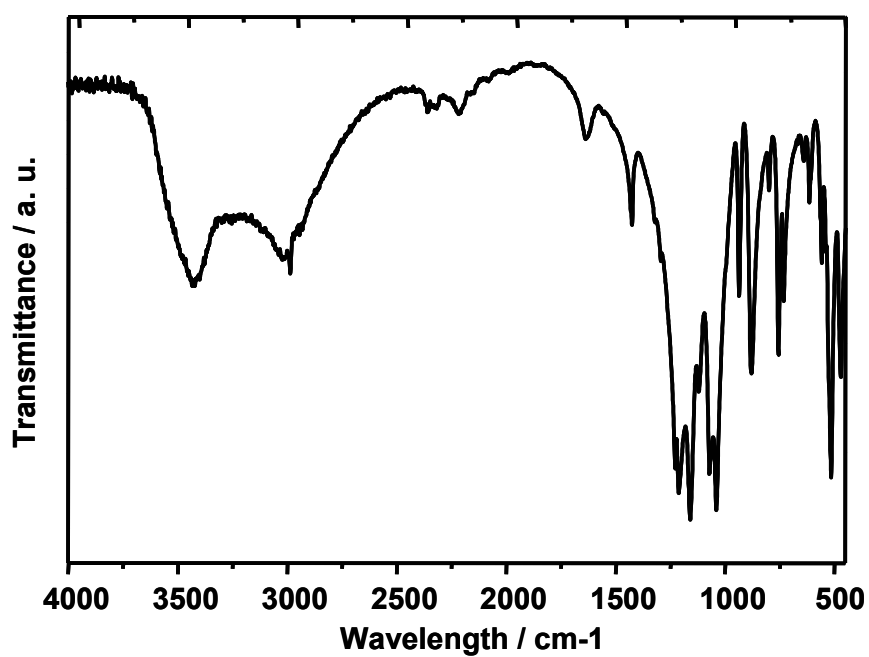


Figure S6. Infrared spectrum of SrH(O₃P-C₂H₄-SO₃) (1). The broad band at 3420 and 1632 cm⁻¹ results from traces of water in the used KBr.

P-O...M and P-O...O modes

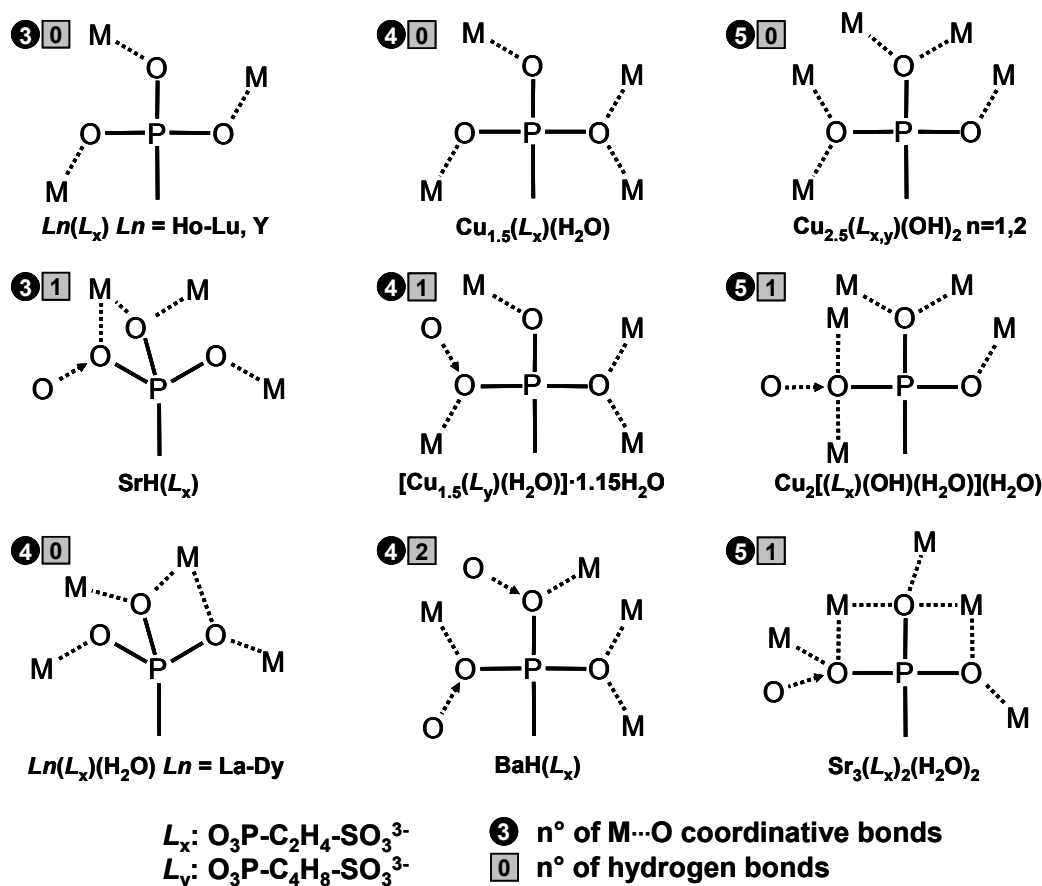


Figure S7. Schematic presentation of the coordination modes of the phosphonate group for the flexible phosphonatosulfonate ions $\text{H}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{2-}$, $(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{3-}$ and $(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)^{3-}$ in combination with the metal ions La^{3+} - Lu^{3+} , Y^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , respectively. The white numbers in black circles represent the number of coordinative bonds to metal sites. The black numbers in the grey square represent the number of hydrogen bonds.

S-O...M and S-O...O modes

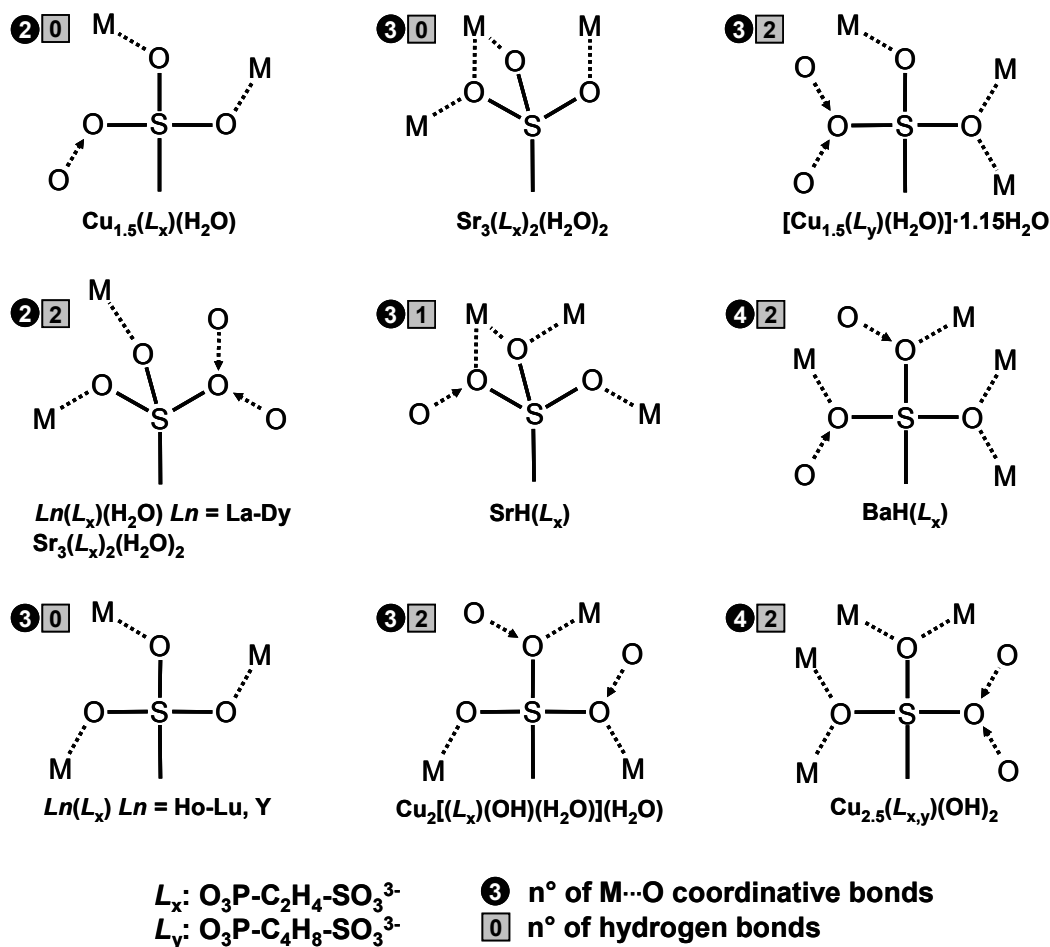


Figure S8. Schematic presentation of the coordination modes of the sulfonate group for the flexible phosphonatosulfonate ions $\text{H}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{2-}$, $(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)^{3-}$ and $(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)^{3-}$ in combination with the metal ions La^{3+} - Lu^{3+} , Y^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , respectively. The white numbers in black circles represent the number of coordinative bonds to metal sites. The black numbers in the grey square represent the number of hydrogen bonds.

Anhang 6:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5038.

Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods

Andreas Sonnauer, Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Temperature}$.

item	molar ratios			$\text{H}_3\text{L}^{\text{a}}$ μl	M^{b} μl	H_2O μl	NaOH^{d} μl	pH^{g}						compound ^h					
	H_3L	Cu^{2+}	NaOH^2					T [°C]	90	110	130	150	170	190	90	110	130	150	170
1	1	: 1	: 0	26.3	26.3	147	0.0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
2	1	: 1	: 0.5	26.3	26.3	134	13.2	1	1	1	2	1	1	-	-	-	-	-	-
3	1	: 1	: 1	26.3	26.3	121	26.3	1	2	1	2	1	2	-	-	-	-	-	-
4	1	: 1	: 2	26.3	26.3	95	52.6	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3
5	1	: 1	: 3	26.3	26.3	68	78.9	6	5	6	6	7	5	4	4	1	1	1/2/X	1
6	1	: 1	: 4	26.3	26.3	42	105	7	6	7	7	7	8	5/7	5/7	2/X7	2/X/7	2/X/7	7
7	1	: 1	: 6	26.3	26.3	68	78.9 ^e	10	9	8	12	10	10	7	7	7	7	7	7
8	1	: 1	: 8	26.3	26.3	42	105 ^e	13	12	12	13	12	12	7	7	7	7	7	7
9	2	: 1	: 0	26.3	13.2	161	0.0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
10	2	: 1	: 1	26.3	13.2	147	13.2	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
11	2	: 1	: 2	26.3	13.2	134	26.3	1	1	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-
12	2	: 1	: 3	26.3	13.2	121	39.5	2	2	2	2	3	2	-	-	-	3	-	-
13	2	: 1	: 4	26.3	13.2	108	52.6	3	5	3	3	3	4	-	3	-	3	1	1
14	2	: 1	: 5	26.3	13.2	95	65.8	5	5	5	5	6	6	4	4	3	1	1	2/X
15	2	: 1	: 6	26.3	13.2	82	78.9	7	6	6	6	6	6	1/5	7	2/X	2/X	2/X	7
16	2	: 1	: 8	26.3	13.2	55	105	8	7	8	7	7	6	7	7	7	7	7	7
17	3	: 1	: 0	26.3	17.5 ^c	156	0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
18	3	: 1	: 2	26.3	17.5 ^c	139	17.5	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
19	3	: 1	: 3	26.3	17.5 ^c	130	26.3	1	2	2	2	1	2	-	-	-	-	-	-
20	3	: 1	: 5	26.3	17.5 ^c	112	43.9	2	3	2	3	3	3	-	-	-	-	-	-
21	3	: 1	: 6	26.3	17.5 ^c	104	52.6	3	3	5	3	4	5	-	-	-	-	1	1
22	3	: 1	: 7	26.3	17.5 ^c	95	61.4	5	5	5	4	5	6	4	1	1	1	1	1
23	4	: 1	: 0	26.3	13.2 ^c	161	0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
24	4	: 1	: 2	26.3	13.2 ^c	147	13.2	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
25	4	: 1	: 4	26.3	13.2 ^c	134	26.3	1	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-
26	4	: 1	: 6	26.3	13.2 ^c	121	39.5	2	2	2	3	3	3	-	-	-	-	-	-
27	4	: 1	: 8	26.3	13.2 ^c	108	52.6	3	3	3	3	3	5	-	-	-	-	-	-
28	4	: 1	: 10	26.3	13.2 ^c	95	65.8	7	7	5	6	6	6	4	5	2/X	2/X	2/X	7
29	1	: 2	: 0	26.3	52.6	121	0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
30	1	: 2	: 1	26.3	52.6	95	26.3	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
31	1	: 2	: 2	26.3	52.6	68	52.6	2	2	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3
32	1	: 2	: 3	26.3	52.6	42	78.9	3	5	5	3	3	4	4	3	1/3	1/3	1/3	1/3
33	1	: 2	: 4	26.3	52.6	16	105	6	5	6	5	4	6	4	4	1	1	1	1
34	1	: 2	: 5	26.3	52.6	55	65.8 ^e	6	5	5	5	5	6	4	4	1	1/2/X	1/2/X	1
35	1	: 2	: 6	26.3	52.6	42	78.9 ^e	7	6	6	5	5	7	4/5	4/5/7	1/7	2/X/7	2/X/7	2/X/7
36	1	: 2	: 8	26.3	52.6	16	105 ^e	8	8	8	12	10	8	7	7	7	7	7	7
37	1	: 3	: 0	26.3	78.9	95	0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
38	1	: 3	: 2	26.3	78.9	42	52.6	2	2	2	2	1	2	3	3	3	1/3	3	3
39	1	: 3	: 3	26.3	78.9	16	78.9	3	3	4	3	3	3	4	1/3	1/3	1/3	1/3	1
40	1	: 3	: 5	26.3	78.9	29	65.8 ^e	6	5	6	5	5	3	4	4	1	1	1	1
41	1	: 3	: 6	26.3	78.9	16	78.9 ^e	6	5	5	6	5	5	4	4	1	1	1	1
42	1	: 3	: 7	26.3	78.9	0	92.1 ^e	7	6	6	6	6	5	4	4	1/7	1/7	1/2/X/7	2/X/7
43	1	: 4	: 0	26.3	105.3	68	0	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
44	1	: 4	: 2	26.3	105.3	16	52.6	2	1	2	2	1	2	3	3	3	3	3	3
45	1	: 4	: 4	26.3	105.3	16	52.6 ^e	3	3	3	4	3	3	4	3	1	1	1	1
46	1	: 4	: 6	26.3	105.3	50.8 ^f	158	6	5	5	5	5	6	4	4	1	1	1	1
47	1	: 4	: 8	26.3	105.3	50.8 ^f	105 ^e	7	6	6	6	5	7	4	4	1	1	1/7	2/X/7
48	1	: 4	: 10	26.3	105.3	50.8 ^f	132 ^e	7	7	7	6	6	6	7	5/7	1/7	2/X/7	7	7

^a 2.0 M $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$

^b 2.0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

^c 1.0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

^d 2.0 M NaOH

^e 4.0 M NaOH

^f solid $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

^g start/end pH

^h compound legend

- 1) $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (1)
- 2) $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})_2$ (2)
- 3) $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)
- 4) $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4)
- 5) $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (5)
- 6) $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6)
- 7) CuO (7)

X) unknown

reaction parameter:

reactor volume (filled): 240 μl (200 μl)

reaction temperatures: 90, 110, 130, 150, 170 and 190 °C

starting chemicals:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.0 M $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ (titrated solution)

Table S2. Hydrogen bonds for compounds **2** and **6**.

D-H...A	Bond distances (pm)			Bond angle (deg)
	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(2) O8-H3...O4 ^a	97(6)	181(7)	274.2(4)	161(6)
(6) O7-H2...O4 ^b	68(8)	246(8)	292.1(3)	127(8)
(6) O7-H1...O5 ^c	83(6)	197(6)	275.6(3)	156(5)

^a x, 1+y, z; ^b -x, 2-y, -1-z; ^c 1-x, 2-y, -1-z

Table S3. Selected bond distances (pm) for compounds **1**, **2**, and **6**.

1					
P1 – O1	152.5(3)	S1 – C2	177.1(5)	Cu2 – O3	191.8(3)
P1 – O2	153.5(4)	C1 – C2	152.9(7)	Cu2 – O4	203.1(3)
P1 – O3	152.1(3)	Cu1 – O2	193.6(3)	Cu2 – O7	199.9(3)
P1 – C1	179.1(5)	Cu1 – O5	253.1(4)	Cu2 – O9	194.9(4)
S1 – O4	146.8(4)	Cu1 – O7	198.7(3)	Cu3 – O1	196.0(3)
S1 – O5	146.0(4)	Cu2 – O1	238.3(3)	Cu3 – O6	244.2(4)
S1 – O6	147.1(4)	Cu2 – O2	245.4(3)	Cu3 – O7	198.0(3)
2					
P1 – O1	153.2(3)	C1 – C2	153.2(5)	Cu2 – O8	196.6(3)
P1 – O2	155.9(3)	Cu1 – O1	232.1(3)	Cu3 – O2	200.1(3)
P1 – O3	151.9(3)	Cu1 – O3	190.7(3)	Cu3 – O5	238.6(3)
P1 – C1	179.6(4)	Cu1 – O6	279.2(3)	Cu3 – O7	198.7(3)
S1 – O4	146.8(3)	Cu1 – O7	205.5(3)	Cu4 – O2	192.9(3)
S1 – O5	147.2(3)	Cu1 – O8	200.5(3)	Cu4 – O5	264.1(3)
S1 – O6	146.6(3)	Cu2 – O1	198.2(3)	Cu4 – O7	197.7(3)
S1 – C2	177.3(4)	Cu2 – O6	237.1(3)		
6					
P1 – O1	156.9(2)	S1 – O6	145.7(3)	Cu2 – O1	199.4(2)
P1 – O2	152.5(2)	S1 – C2	178.1(3)	Cu2 – O2	193.0(2)
P1 – O3	152.8(2)	C1 – C2	152.6(4)	Cu2 – O4	198.0(2)
P1 – C1	179.8(3)	Cu1 – O1	200.0(2)	Cu2 – O6	223.8(3)
S1 – O4	148.7(2)	Cu1 – O3	189.8(2)	Cu2 – O7	197.8(2)
S1 – O5	144.9(3)				

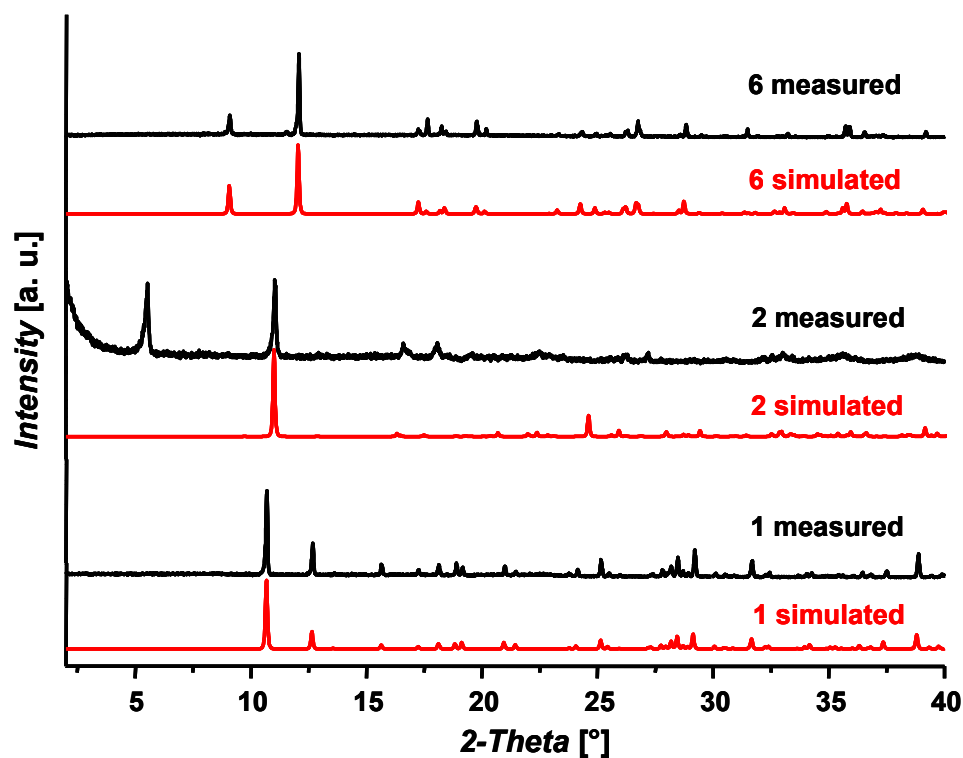


Figure S1. Measured and simulated powder XRD patterns for compounds 1, 2, and 6 (Cu $K\alpha_1$ radiation).

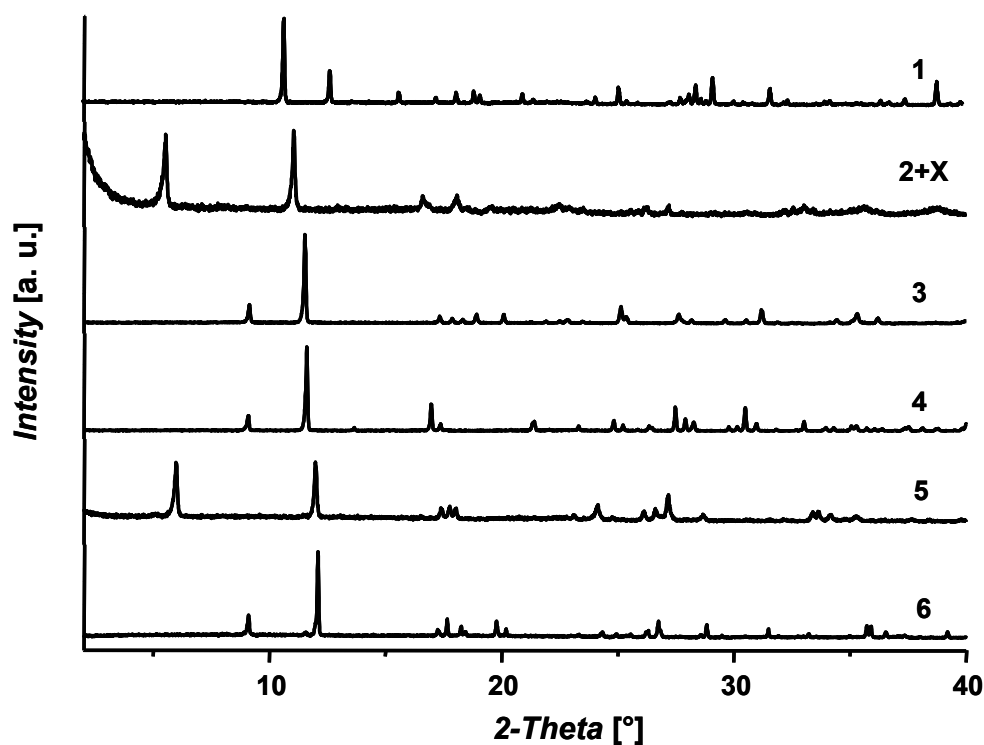


Figure S2. Measured powder XRD patterns of compounds 1, 2, 3, 4, 5, and 6. Compound 2 was always obtained in a mixture with an unidentified microcrystalline byproduct X. Compounds 3 and 4 were obtained as microcrystalline powders, whereas compound 5 crystallizes in very thin plates ($d = 1\text{-}2\ \mu\text{m}$). Powder XRD patterns are recorded with Cu $K\alpha_1$ radiation.

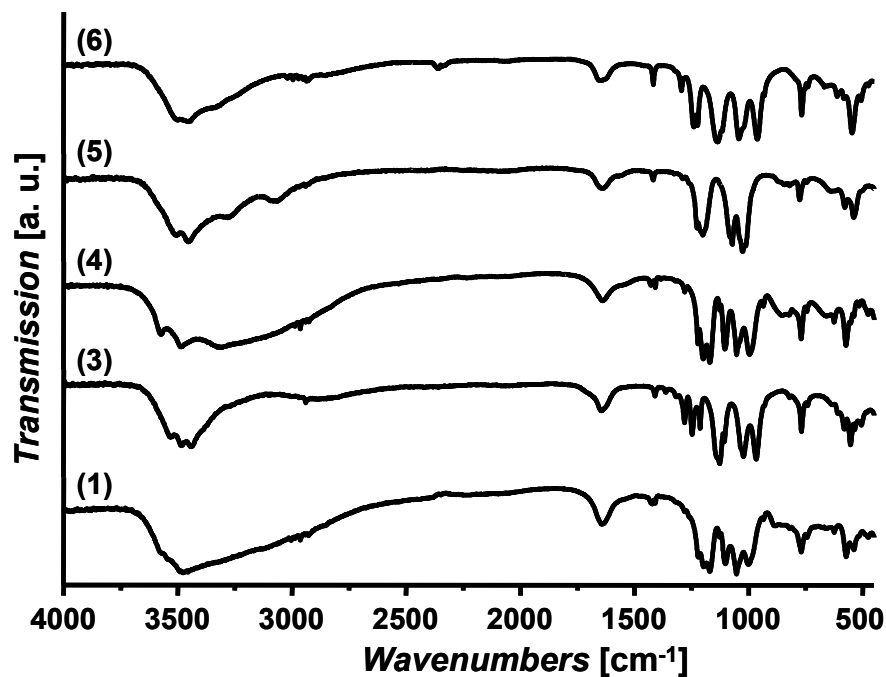


Figure S3. IR spectra of $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (5) and $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6).

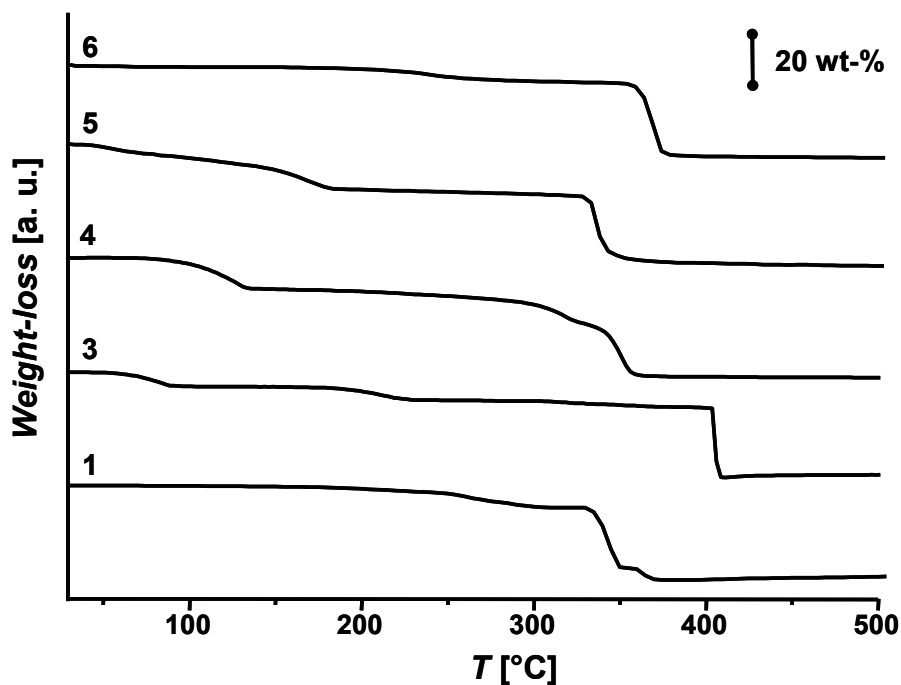


Figure S4. Results of the thermogravimetric investigations of $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (5) and $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6).

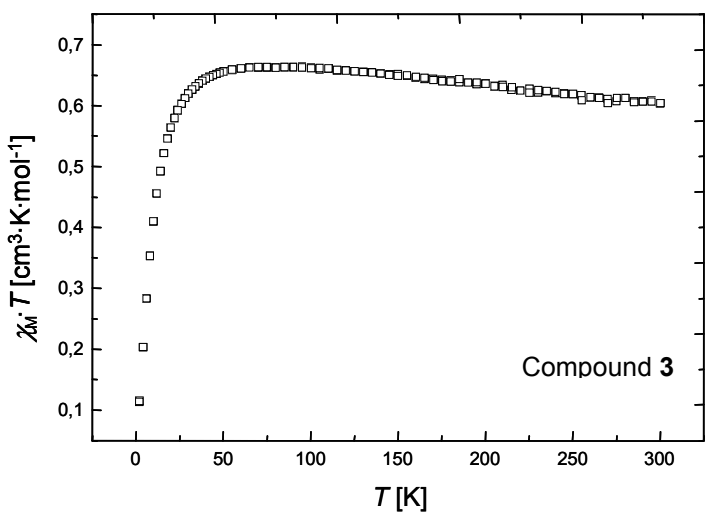
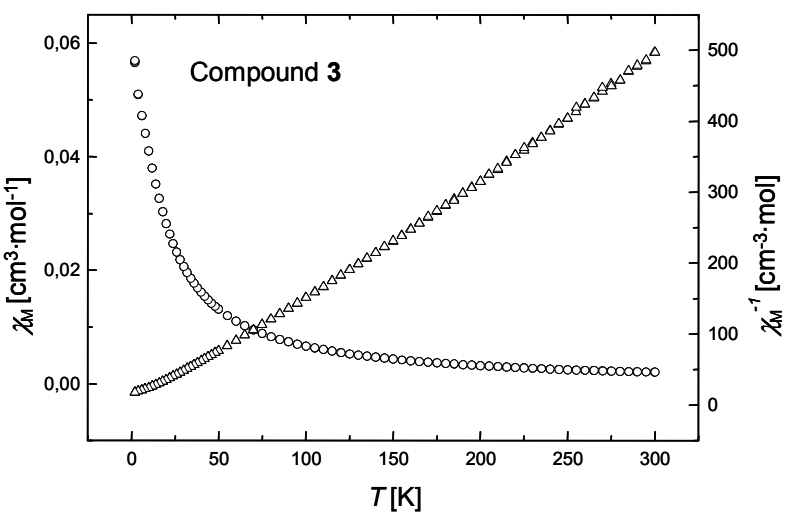
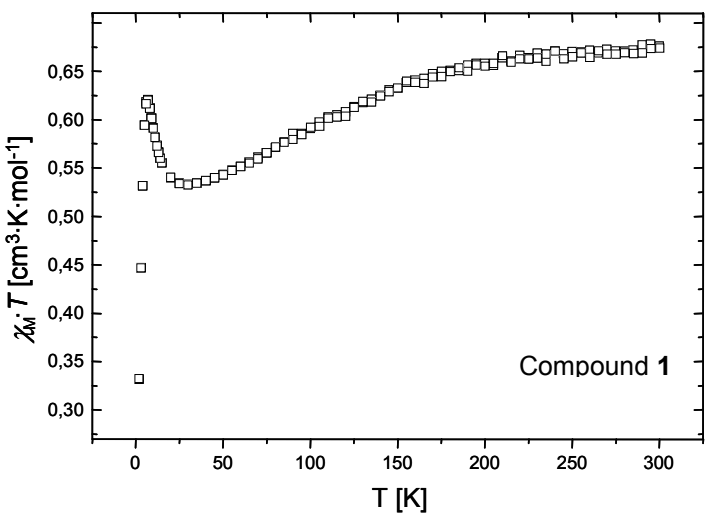
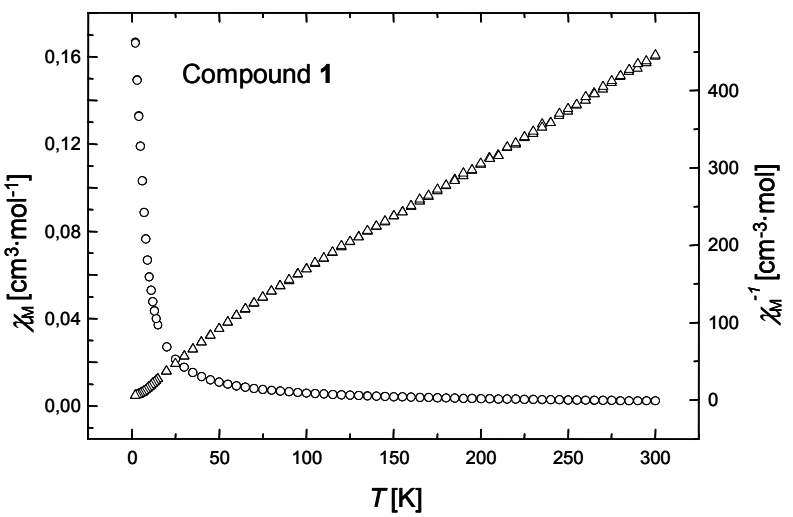


Figure S5a. Results of the magnetic investigations of $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (1) and $\text{Cu}_{1.5}[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3).

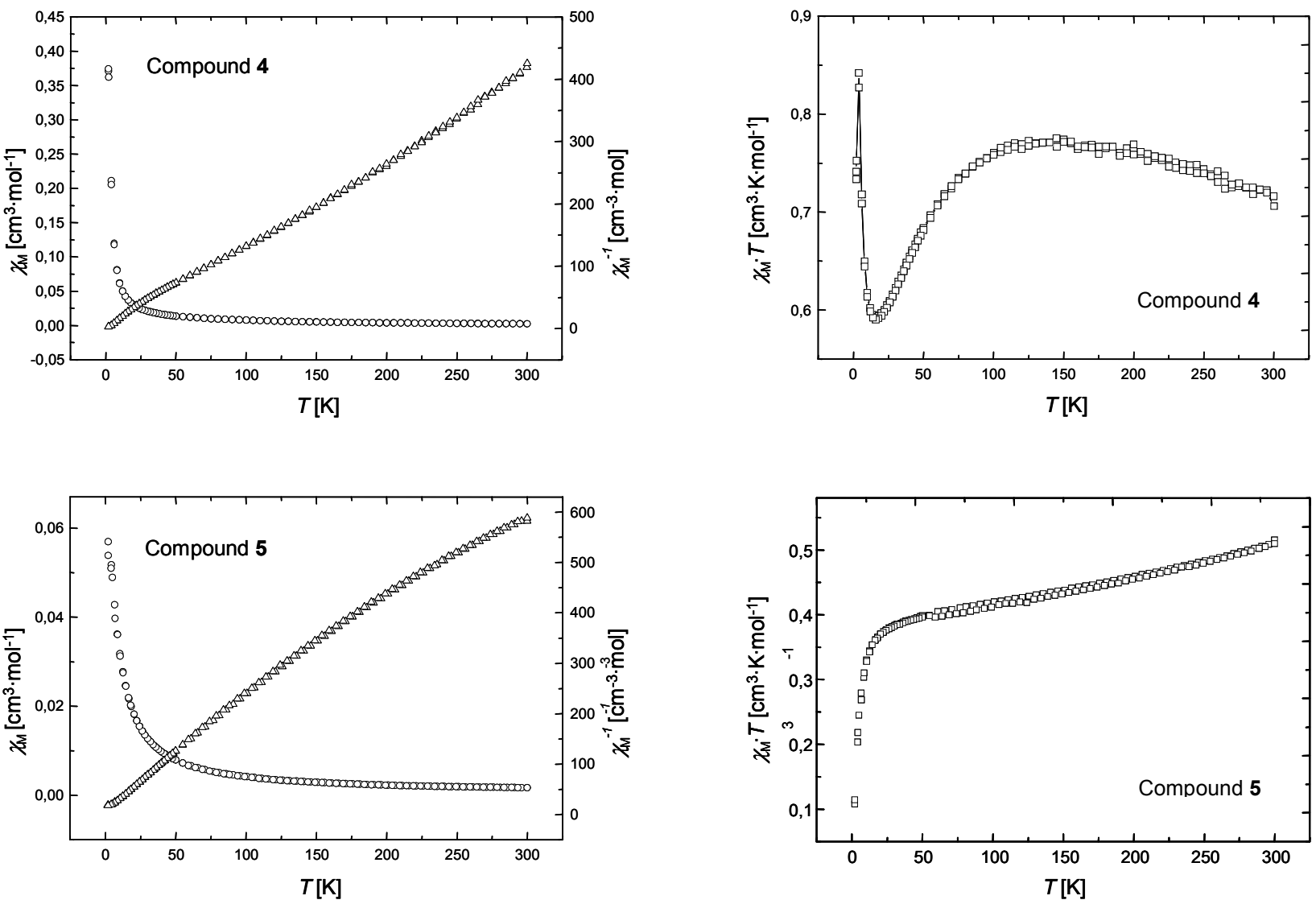


Figure S5b. Results of the magnetic investigations of $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) and $\text{NaCu}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**).

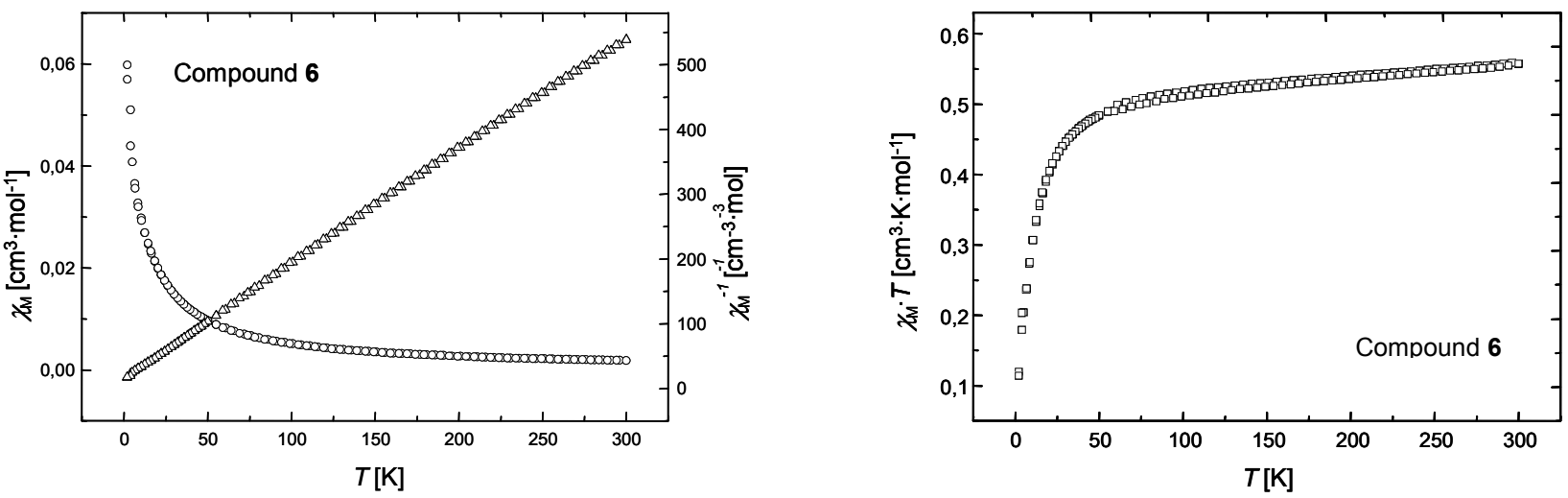


Figure S5c. Results of the magnetic investigation of $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**).

Anhang 7:

Supporting Information

A. Sonnauer, A. Lieb, N. Stock, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m1417.

**Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)-
dicopper(II)]trihydrate] - $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Andreas Sonnauer,^a Alexandra Lieb,^b Norbert Stock^{a,*}

*Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D
24118 Kiel, Germany, School of Chemistry, University of Southampton, Highfield,
Southampton SO17 1BJ, England*

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

^a Christian-Albrechts-University Kiel.

^b University of Southampton.

Acta Cryst. (2008). E64, m1417-m1418 [doi:10.1107/S1600536808033229]

Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)dicopper(II)] trihydrate]

A. Sonnauer, A. Lieb and N. Stock

Comment

Inorganic–organic hybrid materials based on metal carboxylates, sulfonates and phosphonates are intensively investigated due to their potential application in the field of gas separation, storage, as well as catalysis, or as sensor materials. We are interested in the use of organic ligands containing two or more different functional groups for the synthesis of functionalized hybrid compounds. Although a large number of metal phosphonates and metal sulfonates have been reported in the literature, compounds based on ligands containing simultaneously a phosphonic as well as a sulfonic acid group have only recently been investigated. These few studies are limited to the use of linker molecules based on rigid phosphonoarylsulfonic acids. Our group has started a systematic investigation using the flexible linker 2-phosphonoethanesulfonic acid, which has been reported in the literature (Sonnauer *et al.*, 2007; Sonnauer & Stock, 2008*a,b*). Here we report the crystal structure of the new copper phosphonosulfonate $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3$, which was obtained from a hydrothermal reaction in a glass tube.

The title compound consists of two crystallographic independent copper(II) ions, one fully deprotonated $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)^{3-}$ anion, one hydroxide ion, as well as five water molecules (two coordinated to the copper ions)(Fig. 1). The copper ions are coordinated by six oxygen atoms and form CuO_6 polyhedra. These polyhedra are connected by μ -O and μ_3 -O atoms. Thus, Cu—O—Cu zigzag chains of edge-sharing polyhedra are observed (Fig. 2), which are connected by the organic group $-\text{C}_2\text{H}_4-$ to form layers. These layers are connected *via* hydrogen bonds into a three-dimensional framework (Fig. 3).

Experimental

$\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ was synthesized as previously reported (Sonnauer & Stock, 2008*b*). All other reagents were of analytical grade (Aldrich and Fluka) and were used without further purification. The synthesis was performed in a glass reactor (DURAN culture tubes 12 × 100 mm D50 GL 14 M.KAP, SCHOTT 261351155). 263 μl of 2.0 *M* H_3L (0.53 mmol), 536 μl of 2.0 *M* $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1.06 mmol), and 789 μl of 2.0 *M* NaOH (1.59 mmol) were mixed and H_2O was added to give the final volume of 2900 μl . The mixture was heated at 90 °C for 24 h. After filtration single-crystals were isolated from the filtrate.

Refinement

The hydrogen atoms of the C—H groups were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The hydrogen atoms of the O—H groups were located in the Fourier difference map, their bond lengths were set to ideal values and afterwards the atom positions were refined using a riding model with $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or $U(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Figures

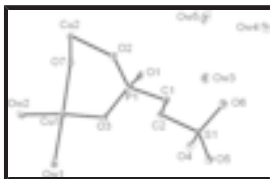


Fig. 1. Asymmetric unit of the title compound. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



Fig. 2. Chains of edge-sharing CuO_6 polyhedra along the b -axis. Polyhedra are shaded in grey.

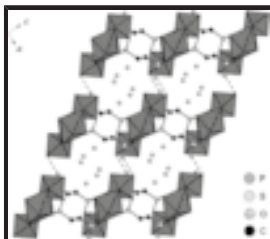


Fig. 3. The framework consists of layers, which are connected *via* hydrogen bonds (dotted line).

Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)dicopper(II)] trihydrate]

Crystal data

$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{PS})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 421.25$

Monoclinic, $P2_1/n$

Hall symbol: $-P\ 2_1/n$

$a = 10.553\ (2)\ \text{\AA}$

$b = 7.1312\ (14)\ \text{\AA}$

$c = 15.791\ (3)\ \text{\AA}$

$\beta = 105.07\ (3)^\circ$

$V = 1147.5\ (4)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F_{000} = 848$

$D_x = 2.438\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 30417 reflections

$\theta = 2.9\text{--}33.1^\circ$

$\mu = 4.09\ \text{mm}^{-1}$

$T = 120\ (2)\ \text{K}$

Cell measurement pressure: 101.3 kPa

Plate, colourless

$0.16 \times 0.05 \times 0.02\ \text{mm}$

Data collection

Bruker Nonius APEXII CCD diffractometer

20855 measured reflections

Radiation source: Bruker Nonius FR591 rotating-anode

4352 independent reflections

Monochromator: 10cm confocal mirrors

3542 reflections with $I > 2\sigma(I)$

Detector resolution: 4096 pixels mm^{-1}

$R_{\text{int}} = 0.061$

$T = 293(2)\ \text{K}$

$\theta_{\text{max}} = 33.1^\circ$

$P = 101.3\ \text{kPa}$

$\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$

φ and ω scans

$h = -15 \rightarrow 16$

Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2007)

$k = -10 \rightarrow 10$

$T_{\min} = 0.783$, $T_{\max} = 0.922$

$l = -24 \rightarrow 24$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.089$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 7.2829P]$
$S = 1.11$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4352 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
163 parameters	$\Delta\rho_{\max} = 0.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	$\Delta\rho_{\min} = -0.78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	Extinction correction: none

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.82890 (4)	0.68693 (6)	0.59499 (2)	0.00711 (8)
Cu2	0.75171 (4)	0.93431 (6)	0.75238 (3)	0.00646 (8)
P1	0.55820 (7)	0.69233 (12)	0.62006 (5)	0.00591 (13)
O1	0.5805 (2)	0.5079 (3)	0.67215 (15)	0.0087 (4)
O2	0.5796 (2)	0.8648 (3)	0.68088 (14)	0.0082 (4)
O3	0.6414 (2)	0.7048 (3)	0.55453 (14)	0.0080 (4)
S1	0.18276 (7)	0.82114 (11)	0.43204 (5)	0.00632 (12)
O4	0.1526 (2)	0.9848 (3)	0.37393 (15)	0.0099 (4)
O5	0.1833 (2)	0.6481 (3)	0.38242 (15)	0.0097 (4)
O6	0.0958 (2)	0.8096 (4)	0.49057 (15)	0.0123 (4)
C1	0.3885 (3)	0.6862 (5)	0.56008 (19)	0.0083 (5)
H1A	0.3725	0.5717	0.5258	0.010*
H1B	0.3350	0.6820	0.6015	0.010*
C2	0.3448 (3)	0.8532 (4)	0.4986 (2)	0.0096 (5)
H2A	0.4044	0.8679	0.4615	0.012*
H2B	0.3486	0.9667	0.5330	0.012*
O7	0.8254 (2)	0.6840 (3)	0.72394 (13)	0.0067 (4)

supplementary materials

H7	0.9031	0.6654	0.7482	0.010*
OW1	0.8352 (2)	0.6968 (4)	0.47036 (15)	0.0138 (5)
H1O1	0.8932	0.7573	0.4569	0.021*
H1O2	1.0598	0.7033	0.5919	0.021*
OW2	1.0209 (2)	0.6627 (3)	0.62678 (14)	0.0106 (4)
H2O1	0.7633	0.7017	0.4347	0.016*
H2O2	1.0403	0.5590	0.6487	0.016*
OW3	0.3840 (2)	0.2617 (4)	0.66291 (16)	0.0153 (5)
H1O3	0.4395	0.3368	0.6564	0.023*
H2O3	0.3752	0.3195	0.7059	0.023*
OW4	0.1112 (2)	0.3811 (4)	0.73327 (16)	0.0147 (5)
H1O4	0.1639	0.4569	0.7617	0.022*
H2O4	0.0512	0.3840	0.7574	0.022*
OW5	0.1476 (3)	1.0144 (4)	0.6947 (2)	0.0227 (6)
H1O5	0.0800	0.9714	0.6626	0.034*
H2O5	0.1251	1.1196	0.7059	0.034*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.00682 (16)	0.00862 (17)	0.00601 (15)	-0.00029 (14)	0.00186 (12)	0.00002 (13)
Cu2	0.00614 (15)	0.00526 (15)	0.00695 (15)	-0.00005 (12)	-0.00012 (11)	-0.00153 (12)
P1	0.0060 (3)	0.0054 (3)	0.0054 (3)	-0.0002 (3)	-0.0003 (2)	-0.0005 (3)
O1	0.0066 (10)	0.0079 (10)	0.0096 (10)	-0.0010 (8)	-0.0014 (8)	0.0024 (8)
O2	0.0094 (10)	0.0059 (9)	0.0083 (9)	-0.0011 (8)	0.0001 (8)	-0.0021 (7)
O3	0.0061 (9)	0.0104 (10)	0.0069 (9)	0.0002 (8)	0.0008 (7)	-0.0003 (8)
S1	0.0069 (3)	0.0057 (3)	0.0059 (3)	0.0002 (2)	0.0007 (2)	0.0003 (2)
O4	0.0107 (10)	0.0070 (10)	0.0106 (10)	0.0008 (8)	0.0003 (8)	0.0016 (8)
O5	0.0124 (10)	0.0064 (10)	0.0093 (9)	0.0006 (8)	0.0008 (8)	-0.0013 (8)
O6	0.0105 (10)	0.0144 (11)	0.0122 (10)	0.0006 (9)	0.0036 (8)	0.0017 (9)
C1	0.0067 (12)	0.0080 (12)	0.0090 (11)	-0.0011 (11)	-0.0002 (9)	0.0005 (11)
C2	0.0095 (13)	0.0085 (13)	0.0099 (12)	-0.0014 (10)	0.0007 (10)	0.0008 (10)
O7	0.0069 (9)	0.0050 (9)	0.0077 (8)	0.0004 (8)	0.0010 (7)	0.0000 (8)
OW1	0.0091 (10)	0.0230 (13)	0.0085 (9)	-0.0046 (10)	0.0010 (8)	0.0012 (9)
OW2	0.0121 (10)	0.0114 (11)	0.0102 (9)	0.0001 (8)	0.0061 (8)	0.0016 (8)
OW3	0.0141 (11)	0.0161 (12)	0.0146 (11)	-0.0034 (9)	0.0019 (9)	0.0018 (9)
OW4	0.0126 (11)	0.0165 (12)	0.0164 (11)	0.0000 (9)	0.0063 (9)	0.0016 (9)
OW5	0.0161 (13)	0.0183 (13)	0.0310 (15)	-0.0033 (11)	0.0010 (11)	-0.0078 (12)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Cu1—O3	1.919 (2)	O4—Cu1 ⁱ	2.389 (2)
Cu1—OW2	1.965 (2)	O5—Cu2 ^{vi}	2.420 (2)
Cu1—OW1	1.988 (2)	O5—Cu1 ⁱⁱ	2.424 (2)
Cu1—O7	2.046 (2)	C1—C2	1.530 (4)
Cu1—O4 ⁱ	2.389 (2)	C1—H1A	0.9700
Cu1—O5 ⁱⁱ	2.424 (2)	C1—H1B	0.9700

Cu2—O1 ⁱⁱⁱ	1.932 (2)	C2—H2A	0.9700
Cu2—O2	1.937 (2)	C2—H2B	0.9700
Cu2—O7 ⁱⁱⁱ	2.033 (2)	O7—Cu ^v	2.033 (2)
Cu2—O7	2.043 (2)	O7—H7	0.8200
Cu2—O5 ^{iv}	2.420 (2)	OW1—H1O1	0.8199
P1—O3	1.524 (2)	OW1—H2O1	0.8200
P1—O1	1.537 (2)	OW2—H1O2	0.8199
P1—O1	1.537 (2)	OW2—H2O2	0.8200
P1—O2	1.541 (2)	OW3—H1O3	0.8200
P1—C1	1.795 (3)	OW3—H2O3	0.8200
O1—Cu ^v	1.932 (2)	OW4—H1O4	0.8200
S1—O5	1.463 (2)	OW4—H2O4	0.8200
S1—O6	1.465 (2)	OW5—H1O5	0.8199
S1—O4	1.468 (2)	OW5—H2O5	0.8200
S1—C2	1.774 (3)		
O3—Cu1—OW2	175.39 (9)	O5—S1—O6	112.38 (15)
O3—Cu1—OW1	88.01 (10)	O5—S1—O4	111.51 (13)
OW2—Cu1—OW1	87.60 (10)	O6—S1—O4	111.70 (14)
O3—Cu1—O7	92.77 (9)	O5—S1—C2	106.77 (15)
OW2—Cu1—O7	91.66 (9)	O6—S1—C2	107.42 (14)
OW1—Cu1—O7	178.32 (10)	O4—S1—C2	106.68 (14)
O3—Cu1—O4 ⁱ	91.45 (9)	S1—O4—Cu ⁱ	131.14 (14)
OW2—Cu1—O4 ⁱ	90.56 (9)	S1—O5—Cu ^{vi}	134.67 (14)
OW1—Cu1—O4 ⁱ	98.45 (10)	S1—O5—Cu ⁱⁱ	138.17 (14)
O7—Cu1—O4 ⁱ	80.05 (9)	Cu ^{vi} —O5—Cu ⁱⁱ	85.68 (7)
O3—Cu1—O5 ⁱⁱ	91.43 (9)	C2—C1—P1	114.3 (2)
OW2—Cu1—O5 ⁱⁱ	88.08 (9)	C2—C1—H1A	108.7
OW1—Cu1—O5 ⁱⁱ	101.37 (10)	P1—C1—H1A	108.7
O7—Cu1—O5 ⁱⁱ	80.11 (8)	C2—C1—H1B	108.7
O4 ⁱ —Cu1—O5 ⁱⁱ	160.06 (8)	P1—C1—H1B	108.7
O1 ⁱⁱⁱ —Cu2—O2	177.30 (10)	H1A—C1—H1B	107.6
O1 ⁱⁱⁱ —Cu2—O7 ⁱⁱⁱ	89.73 (9)	C1—C2—S1	111.2 (2)
O2—Cu2—O7 ⁱⁱⁱ	88.38 (9)	C1—C2—H2A	109.4
O1 ⁱⁱⁱ —Cu2—O7	91.86 (9)	S1—C2—H2A	109.4
O2—Cu2—O7	90.07 (9)	C1—C2—H2B	109.4
O7 ⁱⁱⁱ —Cu2—O7	177.92 (2)	S1—C2—H2B	109.4
O1 ⁱⁱⁱ —Cu2—O5 ^{iv}	88.29 (9)	H2A—C2—H2B	108.0
O2—Cu2—O5 ^{iv}	89.48 (9)	Cu ^v —O7—Cu2	122.09 (10)
O7 ⁱⁱⁱ —Cu2—O5 ^{iv}	80.47 (8)	Cu ^v —O7—Cu1	107.67 (10)
O7—Cu2—O5 ^{iv}	100.90 (8)	Cu2—O7—Cu1	108.43 (10)
O3—P1—O1	112.24 (13)	Cu ^v —O7—H7	99.9
O3—P1—O1	112.24 (13)	Cu2—O7—H7	115.5
O3—P1—O2	111.09 (13)	Cu1—O7—H7	101.1
O1—P1—O2	111.86 (12)	Cu1—OW1—H1O1	119.6

supplementary materials

O1—P1—O2	111.86 (12)	Cu1—OW1—H2O1	114.7
O3—P1—C1	108.35 (13)	H1O1—OW1—H2O1	114.8
O1—P1—C1	104.75 (14)	Cu1—OW2—H1O2	117.4
O1—P1—C1	104.75 (14)	Cu1—OW2—H2O2	108.3
O2—P1—C1	108.21 (14)	H1O2—OW2—H2O2	119.3
P1—O1—Cu2 ^v	123.42 (14)	H1O3—OW3—H2O3	90.8
P1—O2—Cu2	122.06 (14)	H1O4—OW4—H2O4	103.0
P1—O3—Cu1	119.75 (13)	H1O5—OW5—H2O5	102.8

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (v) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}, ^\circ$)

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
OW1—H2O1 \cdots OW3 ⁱⁱ	0.82	1.90	2.709 (3)	168
OW1—H1O1 \cdots O6 ^{vii}	0.82	2.10	2.802 (3)	144
OW2—H1O2 \cdots O6 ^{vii}	0.82	1.90	2.689 (3)	162
OW2—H2O2 \cdots OW4 ^{vii}	0.82	1.85	2.634 (3)	159
OW3—H1O3 \cdots O1	0.82	1.89	2.692 (3)	166
OW3—H2O3 \cdots OW5 ^{viii}	0.82	2.16	2.967 (4)	170
OW4—H2O4 \cdots O2 ^{viii}	0.82	1.89	2.707 (3)	174
OW4—H1O4 \cdots OW5 ^{viii}	0.82	1.97	2.677 (4)	144
OW5—H1O5 \cdots OW2 ^{ix}	0.82	2.32	2.912 (4)	130
OW5—H2O5 \cdots OW4 ^x	0.82	1.93	2.735 (4)	168

Symmetry codes: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $x, y+1, z$.

Fig. 1

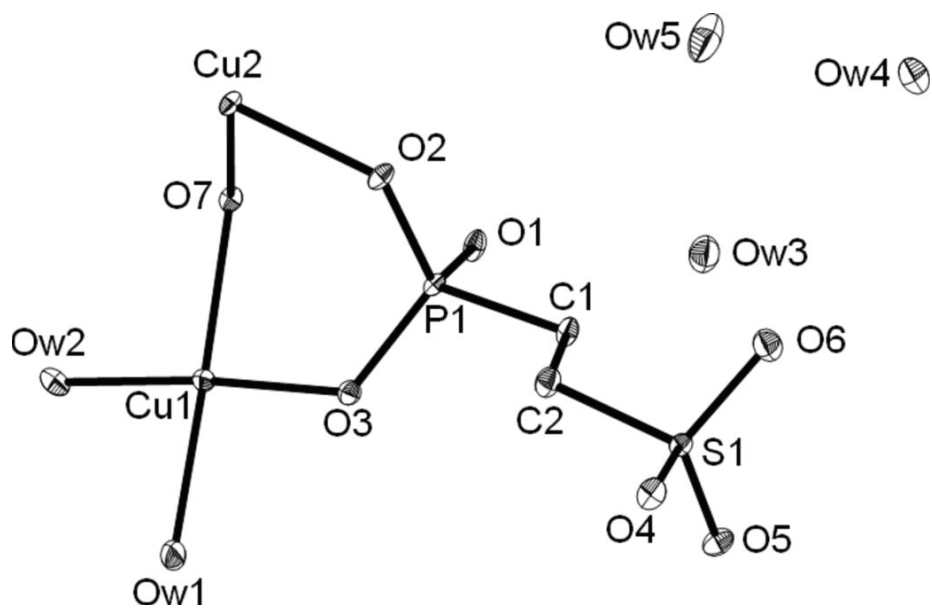


Fig. 2

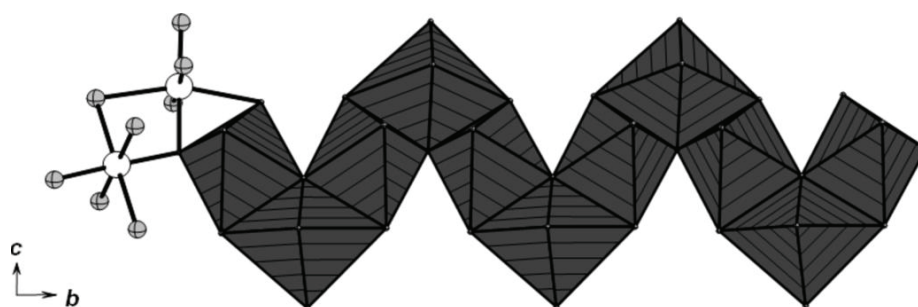
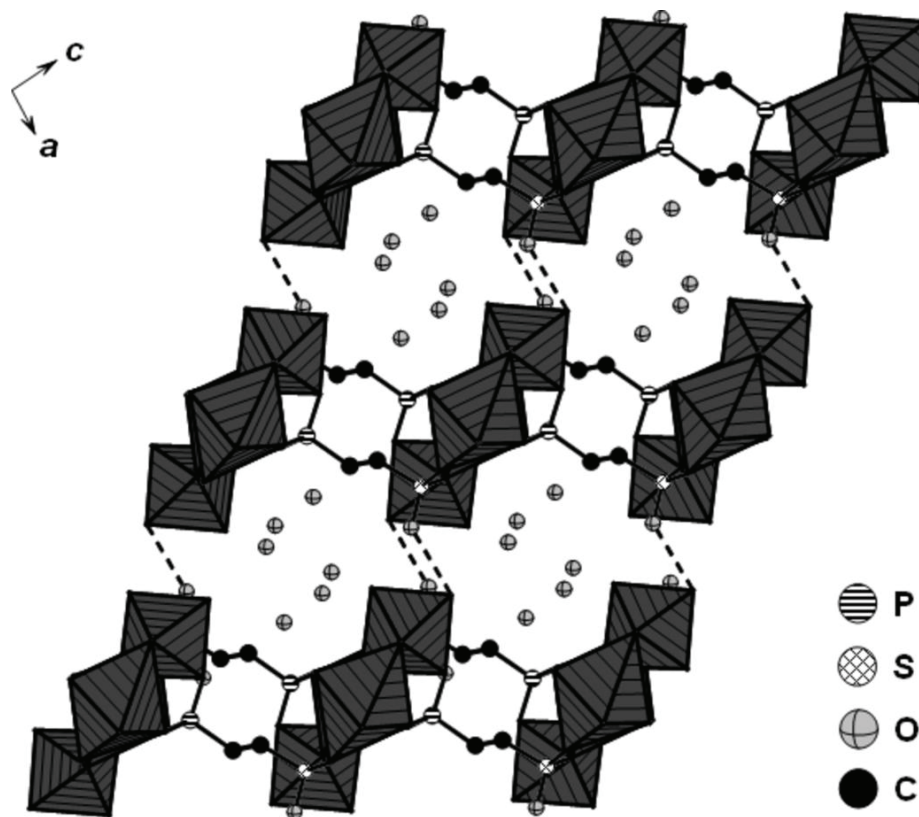


Fig. 3



Anhang 8:

Supporting Information

A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *in press*.

Synthesis of 4-phosphonobutanesulfonic acid and systematic investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods

Andreas Sonnauer, Mark Feyand, and Norbert Stock*

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

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

item	molar ratios			H_3L μl	Cu^{2+} μl	H_2O μl	NaOH μl	pH		Compound ^{e)}	colour ^{f)}	crystal description ^{g)}
	H_3L	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NaOH					start	end			
1	1	1	0	26.5	26.5	147	0	1	1	no. solid	-	-
2	1	1	0.5	26.5	26.5	134	13.3	1	1	no. solid	-	-
3	1	1	1	26.5	26.5	121	26.5	2	2	no. solid	-	-
4	1	1	2	26.5	26.5	94	53.0	5	5	1 ^{d)}	l.-b.	m.c
5	1	1	3	26.5	26.5	68	79.5	7	6	1/2	b.-g.	m.c
6	1	1	4	26.5	26.5	41	106.0	7	7	2	b.-g.	m.p.
7	1	1	6	26.5	26.5	68	79.5 ^{a)}	8	7	CuO	black	m.p.
8	1	1	8	26.5	26.5	41	106.0 ^{a)}	9	6	CuO	black	m.p.
9	2	1	0	26.5	13.3	160	0	1	1	no. solid	-	-
10	2	1	1	26.5	13.3	147	13.3	1	1	no. solid	-	-
11	2	1	2	26.5	13.3	134	26.5	2	2	no. solid	-	-
12	2	1	3	26.5	13.3	121	39.8	3	3	1	l.-b.	m.c
13	2	1	4	26.5	13.3	107	53.0	6	7	1/2 ^{d)}	b.-g.	m.c.(2) + m.p.(1)
14	2	1	5	26.5	13.3	94	66.3	7	6	2	b.-g.	m.c(2) + m.p. (1)
15	2	1	6	26.5	13.3	81	79.5	7	6	CuO	black	m.p.
16	2	1	8	26.5	13.3	54	106.0	8	7	CuO	black	m.p.
17	3	1	0	26.5	17.7 ^{c)}	156	0	2	1	no. solid	-	-
18	3	1	2	26.5	17.7 ^{c)}	138	17.7	2	2	no. solid	-	-
19	3	1	3	26.5	17.7 ^{c)}	129	26.5	2	3	no. solid	-	-
20	3	1	5	26.5	17.7 ^{c)}	112	44.2	3	4	1	l.-b.	l.c.
21	3	1	6	26.5	17.7 ^{c)}	103	53.0	6	6	1/2	b.-g.	m.c.(2) + m.p.
22	3	1	7	26.5	17.7 ^{c)}	94	61.8	6	7	1/2	b.-g.	m.c.
23	4	1	0	26.5	13.3 ^{c)}	160	0	1	2	no. solid	-	-
24	4	1	2	26.5	13.3 ^{c)}	147	13.3	1	1	no. solid	-	-
25	4	1	4	26.5	13.3 ^{c)}	134	26.5	1	1	no. solid	-	-
26	4	1	6	26.5	13.3 ^{c)}	121	39.8	2	2	no. solid	-	-
27	4	1	8	26.5	13.3 ^{c)}	107	53.0	3	2	1	l.-b.	m.c.
28	4	1	10	26.5	13.3 ^{c)}	94	66.3	6	5	1/2	b.-g.	m.p.
29	1	2	0	26.5	53.0	121	0	1	2	no. solid	-	-
30	1	2	1	26.5	53.0	94	26.5	2	1	no. solid	-	-
31	1	2	2	26.5	53.0	68	53.0	3	3	1	l.-b.	m.p./m.c.
32	1	2	3	26.5	53.0	41	79.5	5	5	1	l.-b.	m.c.
33	1	2	4	26.5	53.0	15	106.0	5	6	1/2	l.-b.	m.p.
34	1	2	5	26.5	53.0	54	66.3 ^{a)}	6	7	1/2	b.-g.	m.c.
35	1	2	6	26.5	53.0	41	79.5 ^{a)}	7	7	2	b.-g.	m.c.
36	1	2	8	26.5	53.0	15	106.0 ^{a)}	9	8	2/CuO	b.-g.	m.p.
37	1	3	0	26.5	79.5	94	0	2	2	no. solid	-	-
38	1	3	2	26.5	79.5	41	53.0	3	4	1	l.-b.	m.p.
39	1	3	3	26.5	79.5	15	79.5	4	5	1	l.-b.	m.p.
40	1	3	5	26.5	79.5	28	66.3 ^{a)}	5	6	1	l.-b.	m.p.
41	1	3	6	26.5	79.5	15	79.5 ^{a)}	7	8	1/2	b.-g.	m.p.
42	1	3	7	26.5	79.5	0	92.8 ^{a)}	8	7	2	b.-g.	m.p.
43	1	4	0	26.5	106	68	0	1	1	no. solid	-	-
44	1	4	2	26.5	106	15	53.0	2	3	1	b.-g.	m.p.
45	1	4	4	26.5	106	15	53.0 ^{a)}	5	5	1	b.-g.	m.p.
46	1	4	6	26.5	7.7 ^{b)}	94	79.5 ^{a)}	6	5	1/2	b.-g.	m.p.
47	1	4	8	26.5	10.2 ^{b)}	68	106.0 ^{a)}	7	7	2	b.-g.	m.p.
48	1	4	10	26.5	12.8 ^{b)}	41	132.5 ^{a)}	8	7	2	b.-g.	m.p.

a) 4.0 M NaOH

b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in mg

c) 1.0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution

d) single-crystal for single-crystal X-ray determination

reaction parameter:
 reaction volume (filled): 200 μl
 amount of H_3L in reaction: 0.053 mmol
 time ramp: 5 h / 24 h / 5 h (heating / hold / cooling)
 temperature 170 °C

starting chemicals:
 1.0 and 2.0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution in H_2O
 2.0 M $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3\text{H}$ solution in H_2O (titrated)
 2.0 M and 4.0 M NaOH in H_2O

e) 1: $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$
 2: $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-SO}_3)(\text{OH})_2$

f) **colour of reaction product:**
 l.-g.: light-blue
 b.-g.: blue-green

g) **crystal size of reaction product**
 (determined by SEM Figure S1)
 l.c.: large crystals (> 80 μm)
 m.c.: medium crystals (between 80 and 20 μm)
 m.p.: microcrystalline powder (< 20 μm)

Table S2. Selected bond distances (pm) and angles (deg) for compounds **1** (refinement from single crystal data), and **2** (Rietveld refined data).

1			
Cu1– O($\times 6$)	191.9(2)-281.0(2)	S1 – O4	148.3(2)
Cu2– O($\times 5$)	191.2(2)-223.2(2)	S1 – O5	143.9(2)
P1 – O1	155.8(2)	S1 – O6	146.6(2)
P1 – O2	152.0(2)	S1 – C4	177.7(3)
P1 – O3	153.4(2)	C1 – C2	153.3(4)
P1 – C1	179.2(3)	C2 – C3	152.4(4)
		C3 – C4	153.1(4)
O – P – C	107.0(1)-108.7(1)	P1 – C1 – C2	112.7(2)
O – P – O	109.0(1)-114.1(1)	S1 – C2 – C1	113.0(2)
O – S – C	106.0(1)-107.6(1)	C1 – C2 – C3	112.7(2)
O – S – O	110.0(1)-114.1(1)	C2 – C3 – C4	110.4(2)
2			
Cu1 – O($\times 6$)	200(3)-266(2)	S1 – O4	147(2)
Cu2 – O($\times 6$)	209(2)-262(3)	S1 – O5	151(1)
Cu3 – O($\times 6$)	189(4)-237(1)	S1 – O6	151(2)
Cu4 – O($\times 6$)	197(2)-236(3)	S1 – C4	179(2)
P1 – O1	154(2)	C1 – C2	158(4)
P1 – O2	150(3)	C2 – C3	150(3)
P1 – O3	149(1)	C3 – C4	155(4)
P1 – C1	182(3)		
O – P – C	106(3)-114(2)	P1 – C1 – C2	114(2)
O – P – O	100(2)-118(2)	S1 – C2 – C1	112(2)
O – S – C	102(2)-105(2)	C1 – C2 – C3	111(3)
O – S – O	114(2)-115(2)	C2 – C3 – C4	115(3)

Table S3. Hydrogen bonds for $[\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.15\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

D-H \cdots A	Bond distances (pm)			Bond angle (deg)
	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
(2) O7-H6 \cdots O5 ^a	69(5)	219(6)	279.5(3)	147(5)
(2) O7-H5 \cdots O8 ^b	83(5)	184(5)	265.7(4)	168(4)
(5) O8-H7 \cdots O5 ^c	78(7)	217(7)	284.8(4)	146(8)
(5) O8-H8 \cdots O3 ^d	93(7)	194(7)	285.9(4)	171(4)

^a 2-x, 1-y, -z; ^b x, y, z; ^c 1-x, 1-y, -z; ^d -1+x, y, 1+z

Anhang 9:

Supporting Information

A. Sonnauer, N. Guillou, H. A. Höppe, N. Stock, *Dalton Trans.* **2008**, eingereicht.

High-Throughput Study on Zinc-1,3,5-Benzenetriphosphonates with Luminescence Properties

Andreas Sonnauer,^a Nathalie Guillou,^b Henning A. Höppe,^c Norbert Stock^{*a}

^a *Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 6/7, D 24118 Kiel, Germany;* ^b *Lavoisier Institute, UMR CNRS 8180, University of Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45, France;* ^c *Institute of Inorganic and Analytic Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, Albertstrasse 21, D 79104 Freiburg, Germany*

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

Table S1. Exact amounts of starting materials for the high-throughput investigation of the system $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{BTP}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

item	molar ratios			BTP	Zn ²⁺	H ₂ O	NaOH	compound
	BTP	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	μl	mg	μl	μl	
1	1	1	0	49.4	24.7	126	0.0	traces of not identified product ^d
2	1	1	0.5	49.4	24.7	114	12.3	traces of not identified product ^d
3	1	1	1	49.4	24.7	101	24.7	traces of not identified product ^d
4	1	1	2	49.4	24.7	77	49.4	traces of not identified product ^d
5	1	1	3	49.4	24.7	52	74.0	1
6	1	1	4	49.4	24.7	27	98.7	1+unidentified product ^e
7	1	1	6	49.4	24.7	52	74.0 ^a	unidentified product ^e
8	1	1	8	49.4	24.7	27	98.7 ^a	unidentified product ^e
9	2	1	0	49.4	12.3	138	0.0	traces of not identified product ^d
10	2	1	1	49.4	12.3	126	12.3	traces of not identified product ^d
11	2	1	2	49.4	12.3	114	24.7	traces of not identified product ^d
12	2	1	3	49.4	12.3	101	37.0	traces of not identified product ^d
13	2	1	4	49.4	12.3	89	49.4	1
14	2	1	5	49.4	12.3	77	61.7	1
15	2	1	6	49.4	12.3	64	74.0	1
16	2	1	8	49.4	12.3	40	98.7	1+unidentified product ^e
17	3	1	0	49.4	16.5 ^c	134	0.0	traces of not identified product ^d
18	3	1	2	49.4	16.5 ^c	118	16.5	no precipitate
19	3	1	3	49.4	16.5 ^c	110	24.7	traces of not identified product ^d
20	3	1	5	49.4	16.5 ^c	93	41.1	no precipitate
21	3	1	6	49.4	16.5 ^c	85	49.4	1
22	3	1	7	49.4	16.5 ^c	77	57.6	1
23	4	1	0	49.4	16.5 ^c	138	0.0	no precipitate
24	4	1	2	49.4	16.5 ^c	126	12.3	no precipitate
25	4	1	4	49.4	16.5 ^c	114	24.7	no precipitate
26	4	1	6	49.4	16.5 ^c	101	37.0	no precipitate
27	4	1	8	49.4	16.5 ^c	89	49.4	1
28	4	1	10	49.4	16.5 ^c	77	61.9	no precipitate
29	1	2	0	49.4	49.4	101	0.0	2
30	1	2	1	49.4	49.4	77	24.7	2
31	1	2	2	49.4	49.4	52	49.4	2
32	1	2	3	49.4	49.4	27	74.0	2
33	1	2	4	49.4	49.4	52	49.4 ^a	2+1
34	1	2	5	49.4	49.4	40	61.7 ^a	1+unidentified product ^e
35	1	2	6	49.4	49.4	27	74.0 ^a	1+unidentified product ^e
36	1	2	8	49.4	29.4 ^b	52	98.7 ^a	unidentified product ^e
37	1	3	0	49.4	74.0	77	0.0	2
38	1	3	2	49.4	74.0	27	49.4	2
39	1	3	3	49.4	74.0	40	37.0 ^a	2
40	1	3	5	49.4	44.1 ^b	89	61.7 ^a	2+ unidentified product ^e
41	1	3	6	49.4	44.1 ^b	77	74.0 ^a	unidentified product ^e
42	1	3	7	49.4	44.1 ^b	64	86.4 ^a	unidentified product ^e
43	1	4	0	49.4	98.7	52	0.0	2
44	1	4	2	49.4	98.7	27	24.7 ^a	2
45	1	4	4	49.4	58.7 ^b	101	49.4 ^a	unidentified product ^e
46	1	4	6	49.4	58.7 ^b	77	74.0 ^a	unidentified product ^e
47	1	4	8	49.4	58.7 ^b	52	98.7 ^a	unidentified product ^e
48	1	4	10	49.4	58.7 ^b	27	123.4 ^a	unidentified product ^e

To fit the reaction volume the followed modifications were used:

^a 4.0 M NaOH
^b $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
^c 1.0 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Additional Information:

^d only smallest traces of a product containing no P or S were obtained
^e A powder of low crystallinity, which could not be indexed were obtained

1: $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$
2: $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$

reaction parameter:
reaction volume (filled): 200 μl
amount of H_3L in each reaction: 0.050 mmol
time ramp: 10 h / 48 h / 10 h
temperature: 170 °C

starting chemicals:
1.0 and 2.0 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1.0 M suspension of 1,3,5-benzentriphosphonic acid
2.0 M and 4.0 M NaOH

Table S2. Hydrogen bonds for $\text{Zn}_2\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**)

D-H...A	Bond distances (pm)			Bond angle (deg)
	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2B...O14	70(4)	195(4)	263.7(3)	167(5)
O7-H7B...O11 ^a	82(5)	178(5)	256.7(3)	160(5)
O15-H15B...O1 ^b	82(7)	180(4)	260.0(3)	169(4)
O17-H17B...O6 ^c	74(7)	186(4)	257.1(3)	160(5)
O4-H4B...O13 ^d	72(4)	211(5)	279.2(3)	158(5)

^a $-x+y, -x+2, z+1/3$; ^b $-y+3, x-y+1, z-1/3$; ^c $-y+4, x-y+3, z-1/3$; ^d $x, y+1, z$

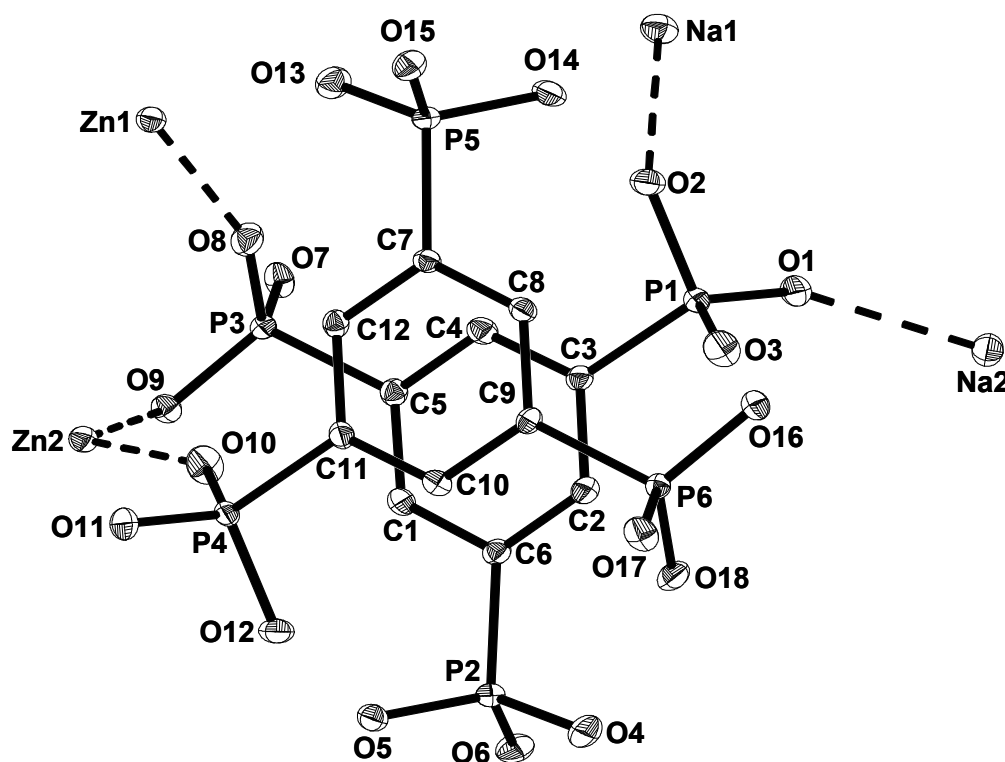


Figure S1. Asymmetric unit of $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**). Thermal ellipsoids are drawn with 50 % probability.

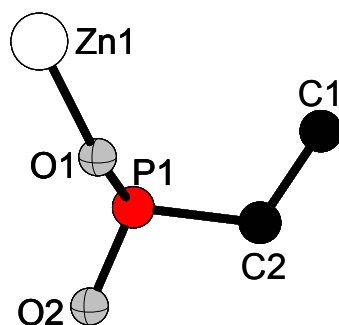


Figure S2. Asymmetric unit of $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**). Thermal ellipsoids are drawn with 50 % probability.

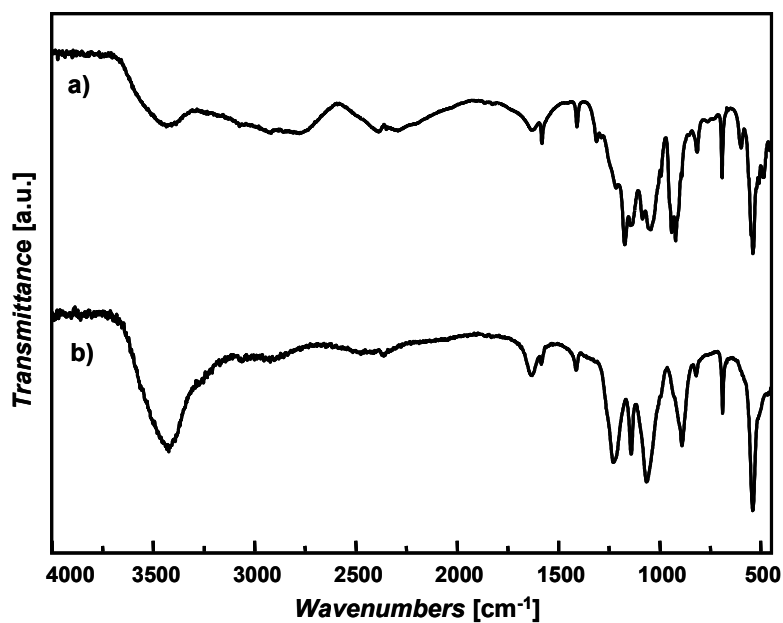


Figure S3. a) IR-spectrum of $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ and b) IR-spectrum of $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$.

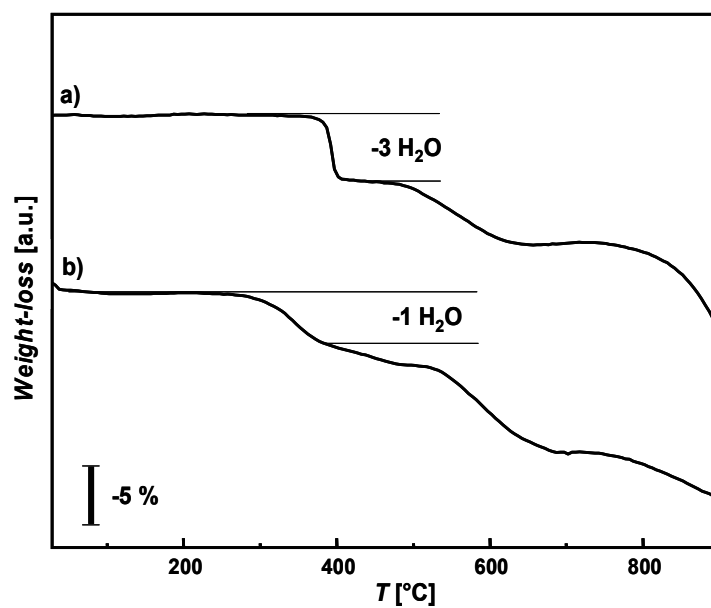


Figure S4. Thermogravimetric investigation a) $\text{Na}_2\text{Zn}_2[(\text{HO}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (**1**) and b) $\text{Zn}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{P})_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**).

Supporting Information

Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate with MIL-101 Topology

Andreas Sonnauer[†], Frank Hoffmann,[‡] Michael Fröba,[‡] Lorenz Kienle,[§] Viola Duppel,[§]
Matthias Thommes,[§] Christian Serre,[%] Gérard Férey,[%] and Norbert Stock^{*†}

[†]Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, [‡]Institute of Inorganic and Applied Chemistry, University of Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, [§]Institute of Material Science, Christian-Albrechts-University Kiel, Kaiserstraße 2, D-24143 Kiel, [§]Quantachrome Instruments, 1900 Corporate Drive, Boynton Beach, FL-33426, USA, [%]Institute Lavoisier, UMR 8637 CNRS, University of Versailles-Saint Quentin, 45 Avenue des États-Unis, F-78035 Versailles

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

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

- (1) General Information**
- (2) High-throughput experiments**
- (3) Construction of the MIL-101_NDC structure model**
- (4) Calculation of the surface area, pore volume**
- (5) TEM investigation**
- (6) Nitrogen sorption experiments and evaluation**
- (7) IR- and Raman-spectroscopy**
- (8) Thermal analysis**

(1) General Information

Starting materials were purchased from Sigma-Aldrich. 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid was synthesized by hydrolysis of dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate.

The high-throughput X-ray analyses were performed in transmission geometry using a STOE HT powder diffractometer equipped with a xy-stage and a linear position sensitive detector (PSD) system. MIR spectra were recorded on an ATI Matheson Genesis spectrometer in the spectral range of 4000-400 cm^{-1} using the KBr disk method. FT-Raman spectra were recorded on a Bruker IFS 66 FRA 106 in the range of 0-3300 cm^{-1} using a Nd/YAG-Laser (1064 nm). The thermogravimetric analyses were recorded using an NETSCH STA 409 CD analyzer under air atmosphere (75 ml/min, 30 – 450 °C, 4 °C/min). Nitrogen sorption experiments were performed using a BEL JAPAN INC. Belsorp_{max} at 77 K. For the sorption experiments MIL-101_NDC was heated over night at 160 °C in vacuum (10^{-3} mbar). TEM micrographs were recorded with a Philips CM30ST equipped with a LaB₆-kathode with an acceleration voltage of 300 kV.

(2) High-throughput experiments

Employing our 24-high-throughput reactor (Figure S1) the following parameters were investigated: molar ratio 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H_2NDC): Cr^{3+} , solvent, additives (HNO_3 , R-COOH), reaction temperature and time, Cr^{3+} salts ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), and concentration. More than 600 individual reactions were performed to determine the appropriate synthesis conditions for MIL-101_NDC. A short summary of the varied parameter and observed trends are given in Table S1.



Figure S1 24-High-throughput reaction block (left) and the corresponding teflon insert (right) with a maximum volume of 3 ml.

Table S1 Summary of trends and results in the synthesis optimization of MIL-101_NDC.

No.	Parameter	Result	Comment
1	molar ratio H₂NDC:Cr(NO₃)₃	Ratios of 2-3:1 promotes the formation of MIL-101.	- no additives were used - low reproducibility - poor crystallinity
2	solvents and mixtures H₂O, MeOH, EtOH, DMF, Pyridine	Almost all reaction led to X-ray amorphous products. Only the use of H ₂ O led to the formation of MIL-101_NDC.	- low reproducibility - poor crystallinity
3	addition of HF and HNO₃	The formation of MIL-101_NDC with very low crystallinity was observed.	- low reproducibility
4	addition of CH₃COOH	Strong increase of the crystallinity of MIL-101_NDC.	- reproducibility higher than 90 %.
5	Cr(C₅H₇O₂)₃, CrCl₃·6H₂O and Cr₃(CH₃COO)₇(OH)₂	No formation of 101_NDC was observed.	- unknown products of poor crystallinity
6	temperature	T > 215 °C lead to decomposition of small amount of H ₂ NDC. T < 190 °C no formation of MIL-101_NDC was observed.	- best reaction temperature at 200 °C.
7	reaction time / temperature program	3 h heating / x h hold / 3 h cooling: x < 3 no MIL-101_NDC x = 3-16 h MIL-101_NDC x > 16 h unknown product	- heating/cooling rates have a strong influence
8	Additive / R-COOH	HCOOH: no MIL-101_NDC CH ₃ COOH: MIL-101_NDC C ₂ H ₅ COOH: MIL-101_NDC C ₃ H ₇ COOH: MIL-101_NDC	- crystallinity decrease with longer aliphatic chains R - best crystallinity with CH ₃ COOH

(3) Construction of the MIL-101_NDC structure model

The experimental powder X-ray diffractogram was subjected to the indexing algorithm X-cell as implemented in the ReflexPlus module of the software package Materials Studio Version 4.3 [1]. The pattern could be successfully indexed as a cubic system with a lattice constant of $a = 104.5435 \text{ \AA}$. The automatically executed space group test gave $Fd-3$ as the extinction class with the highest figure of merit. Subsequently, the model was built-up from scratch in the space group $Fd-3$ with the lattice constant obtained by the indexing routine. Initially, only the atoms of the trimeric $\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})$ units and the carboxylate moieties (CO_2^-) were included using the fractional coordinates found in MIL-101 (CCDC entry No. 605510, CSD No. 415697). Note, while MIL-101 crystallizes in the space group $Fd-3m$ the symmetry of

MIL-101_NDC is reduced to $Fd-3$, which is caused by the break of symmetry of the naphthalene linker compared to the benzene linker. Therefore, a splitting of the Wyckoff positions 192i in $Fd-3m$ to 96g, 96g in the subgroup $Fd-3$ was necessary. Finally, the atoms of the naphthalene cores were inserted.

This model was submitted to a full energy minimization, including optimization of the unit cell dimension, using the universal force field (UFF) [2] as implemented in the Forcite module of Materials Studio 4.3. Van-der-Waals interactions (represented by a classical 12-6 Lennard-Jones potential) beyond 12.5 Å were neglected. The convergence criteria were set to 1.0×10^{-4} kcal mol⁻¹ (energy), 0.005 kcal mol⁻¹Å⁻¹ (forces), and 5.0×10^{-5} Å (displacement) respectively. The geometry optimizations converged to give finally a plausible crystal structure with a lattice constant of $a = 104.1264$ Å. The geometry optimization was repeated in the space group $P1$, including optimization of the unit cell dimension and metric, but no other energy minima with lower symmetry could be inferred. The calculated and measured powder X-ray diffraction patterns are in good agreement (Figure S2).

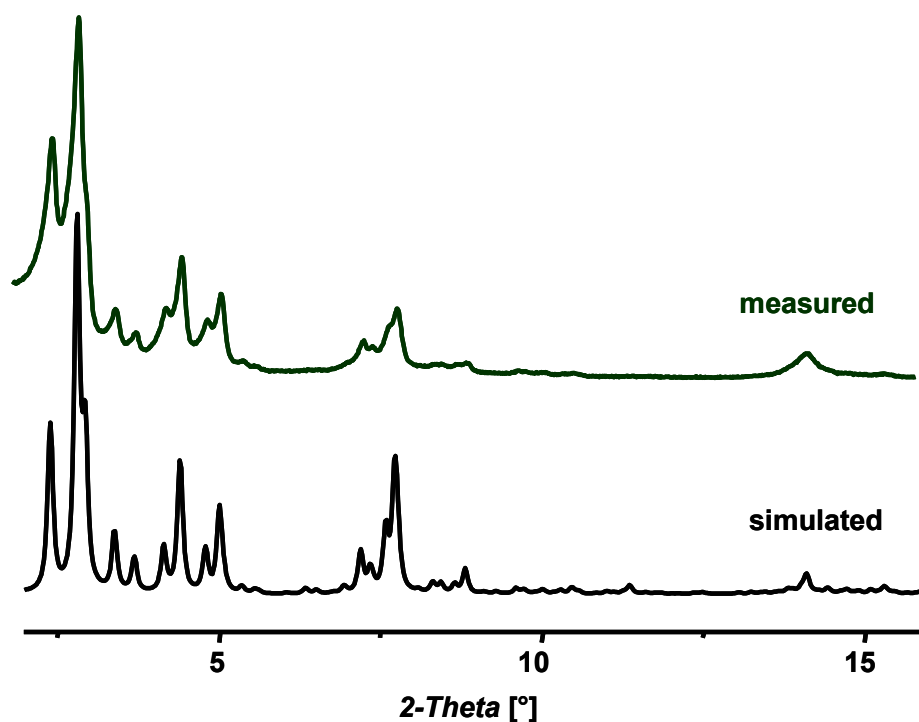


Figure S2 Measured and simulated powder X-ray diffraction patterns for MIL-101_NDC.

(4) Calculation of the surface area, pore volume

The pore volume V_p and surface area S_A can be obtained experimentally from nitrogen or helium sorption data or theoretically from calculations of the “solvent accessible volume” and “solvent accessible surface area” for a solvent with an appropriate radius. The algorithm ‘Volume and Surface’ as implemented within the ‘Visualizer module’ of Materials Studio 4.3 gave for a solvent with a radius of 1.4 Å the following values for MIL-101 and MIL-101_NDC, respectively:

	MIL-101	MIL-101_NDC
V_p [cm ³ /g]	1.255	1.889
S_A [m ² /g]	3211	3851

However, this method has a number of disadvantages, the dependence of the values on the probe radius being one of them.

Another, more reliable approach to obtain the pore volume from GCMC simulations has been introduced by Myers and co-workers [3-5]. In the spirit of simulation mimicking the experiment, these authors propose to simulate the amount of helium contained in a porous compound at low pressure and ambient temperature. Assuming that helium acts as a non-adsorbing gas, the pore volume can then be calculated from the ideal gas law:

$$V_p = \frac{R \cdot N_m \cdot T}{P \cdot m_m} \quad [\text{Eq. S-1}]$$

Here, N_m is the number of He-atoms per molar mass m_m of the adsorbent.

GCMC simulations were carried out for helium in MIL-101, and MIL-101_NDC, employing the UFF forcefield with modified parameters [6]. The ‘Sorption tool’ of the Accelrys package Materials Studio Version 4.3 was used for all calculations. Calculations were carried out for a temperature of 298 K and five different pressures ranging from 10 to 400 kPa. 250,000 steps were used for equilibration, followed by another 250,000 production steps. The pore volume V_p was then calculated from equation S-1 and gave the following values:

	MIL-101	MIL-101_NDC
$V_{p,GCMC}$ [cm ³ /g]	1.615(5)	2.345(3)

(5) TEM investigations

Experimental: Microcrystalline powders were transferred to holey carbon / copper grids for high resolution transmission electron microscopy, HRTEM (Philips CM 30ST, LaB₆ cathode, 300 kV, C_S = 1.15 mm). For low-temperature experiments a sample holder cooled by liquid nitrogen was used. SAED (selected area electron diffraction) and PED (precession electron diffraction) were carried out using a diaphragm which limited the diffraction to a circular area of 2500 Å in diameter. All HRTEM micrographs were evaluated (including Fourier filtering and the calculation of inverse FFT images) with the programs Digital Micrograph 3.6.1 (Gatan) or Crisp (Calidris). Chemical analyses by EDX were performed with a Si/Li detector (Noran, Vantage System).

Results (HRTEM): TEM observations point to characteristic features of the microstructure. The crystals form thin plates with cylindrical shape and average sizes below 100 nm (Figure S3). Each plate is composed of an amorphous shell of ca. 25 nm width surrounding a crystalline core. The bright-field contrast and particularly Fourier transforms calculated inside selected areas demonstrate the crystalline and amorphous nature of core and shell, respectively. Even when applying low-dose settings, the crystals are highly sensitive against full amorphization by radiation damage. However, the occurrence of an amorphous shell appears as an intrinsic feature due to its presence at the initial stage of irradiation as well as when performing TEM at low temperatures.^a EDX analyses indicate the constituting elements (Cr, C, O) and the strong contrast of the amorphous shell supports the presence of the heavy Cr inside the shell. The d-values determined from Fourier transforms of HRTEM micrographs are generally in good agreement to those calculated from the structure simulation; however, measurements on distinct crystals indicate significant variations of the lattice parameters.

^a The amorphization by electron beam impact is not significantly increased at the edges of the particles, but proceeds without any spatial preference.

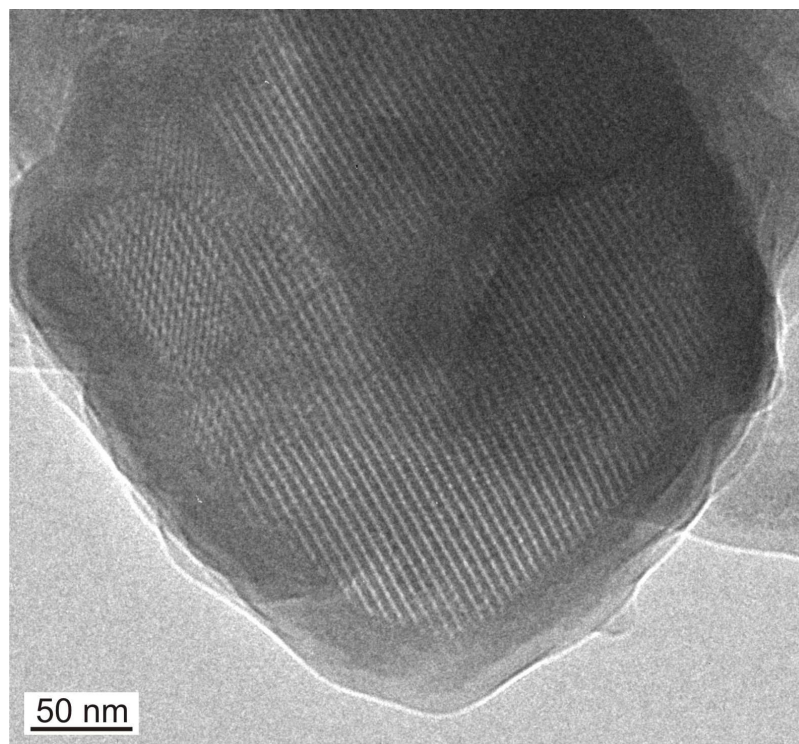


Figure S3: Bright-field image of a single crystal of MIL-101_NDC.

(6) Nitrogen sorption experiments and evaluation

MIL-101_NDC was characterized by nitrogen gas sorption experiments at 77 K. The samples were dehydrated overnight at 160 °C. Typical amounts of dehydrated products are 15 to 20 mg. The evaluation of the surface area was performed by applying the BET method. Because the pore filling of the mesopores occurs at rel. pressures $p/p_0 > 0.14$, i.e. in the classical BET range (i.e. $p/p_0 = 0.05 - 0.3$), the BET had to be applied at smaller relative pressures, and a linear BET region was found in the rel. pressure range 0.04 – 0.14. The resulting surface area corresponds to 2100(100) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for activated samples and 1100(50) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for as synthesized samples. The corresponding isotherms are presented in Figure S4. A comparison of the adsorption isotherms of activated MIL-101 and MIL-101_NDC is shown in Figure S5.

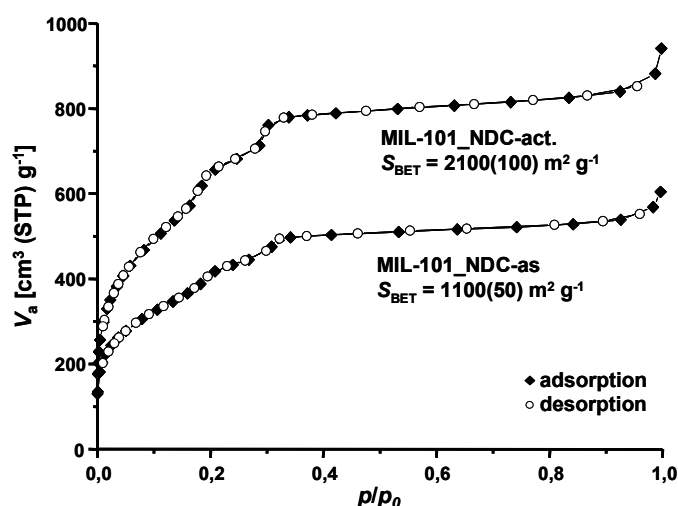


Figure S4. Ad- and desorption isotherms of activated (top) and as synthesized (bottom) MIL-101_NDC.

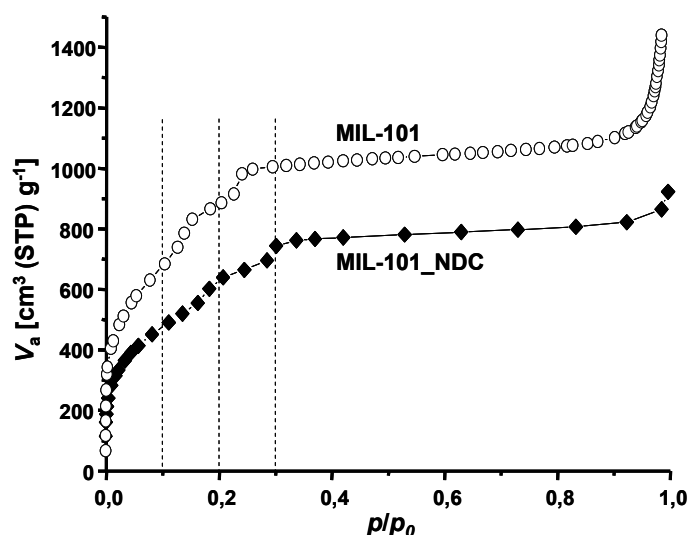


Figure S5 Nitrogen (77 K) adsorption isotherms on MIL-101 and MIL-101-NDC

In order to compare the shift in mesopore sizes to larger values for MIL-101-NDC with MIL-101, we calculated mesopore size distributions by applying the BJH as well as Non-Local-Density Functional (NLDFT) approaches [7]. The BJH method, which is based on the Kelvin equation, is not that sensitive to details of the adsorption potential, however it is known that this macroscopic, thermodynamic method underestimates the pore size up to 25 % for narrow mesopores (pore smaller than 100 Å in width) due to various reasons but also because they fail to correctly describe the thermodynamic and thermophysical properties of the confined pore fluid. It has been shown that microscopic methods based on statistical mechanics such as NLDFT are much more accurate, and although the assumed adsorption potential (N_2 -oxidic/siliceous surface) and geometry (cylindrical geometry) is not a perfect match with the real adsorbent situation, we have obtained particularly in the range of

mesopore filling good agreement between the calculated NLDFT isotherm and the experimental adsorption isotherm. It is indeed remarkable that in case of MIL-101 the NLDFT pore diameters for the smaller mesopore (27 Å) and for the larger mesopore (32.0 Å) are in good agreement with the pore diameters expected from crystallographic data.

In MIL-101-NDC these values are shifted clearly to higher values, i.e. 30 Å and 37 Å, respectively (see Figure S6). This shift in pore diameters to larger values for MIL-101 has also been observed in the BJH pore size analysis, however as indicated the pore sizes are largely underestimated (see Figure S7). For MIL-101 the BJH pore diameters for the smaller mesopore is 17 Å, and for the larger mesopore it is 22 Å, for MIL-101-NDC these values have been shifted to the following values: 19 Å for the small mesopore and 26 Å for the larger mesopores, respectively.

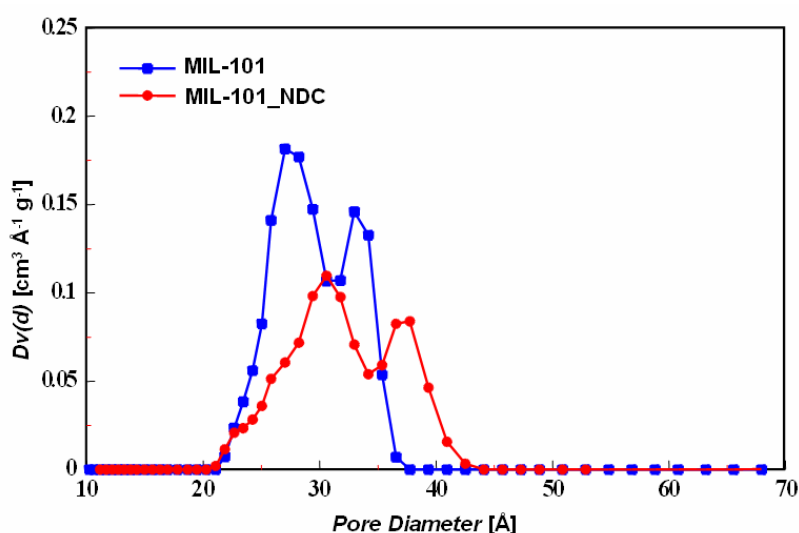


Figure S6 NLDFT pore size distribution curves for MIL-101 and MIL-NDC.

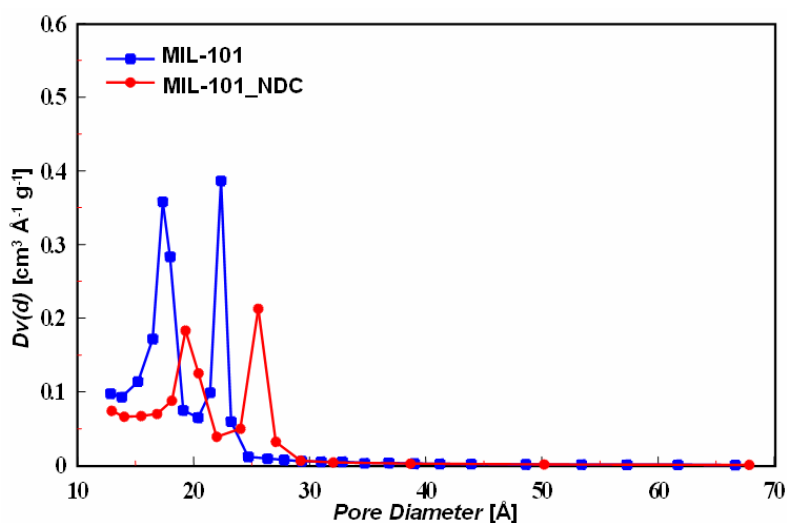


Figure S7 BJH pore size distribution curves for MIL-101 and MIL-NDC.

(7) IR- and Raman-spectroscopy

MIL-101_NDC was characterized by IR and Raman spectroscopy (Figure S8). A short summary of the observed vibrations is given in Table S2. The vibration at 1704 cm^{-1} (IR) indicates the presence of uncoordinated 2,6-naphthalenedicarboxylic acid. The incorporation of 2,6-naphthalenedicarboxylate in MIL-101_NDC is supported by the C=O vibrations at 1613 and 1418 cm^{-1} (IR). The corresponding vibrations appear in the Raman spectrum at 1637 and 1404 cm^{-1} . No aliphatic C-H vibrations are observed in the spectra. Thus, the incorporation of acetic acid or acetate in the MIL-101_NDC framework and the X-ray amorphous shell can be excluded.

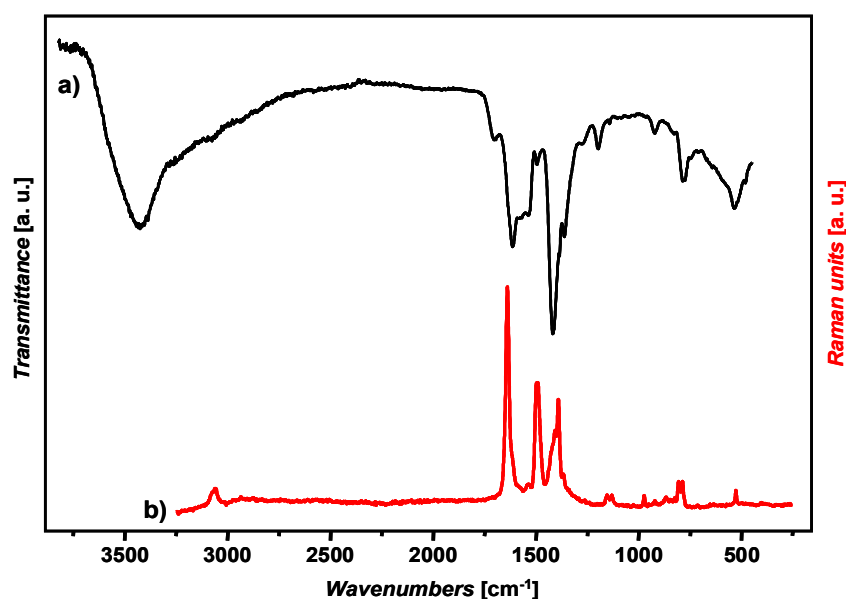


Figure S8. IR-spectrum a) and Raman-spectrum b) of activated MIL-101_NDC.

Table S2 Summary of IR and Raman vibrations in MIL-101_NDC.

Wavenumbers [cm^{-1}]		Vibration	Comment
IR / Intensity*	Raman / Intensity*		
3415 / m-s	-	O-H (H_2O)	- H_2O traces in KBr and - H_2O guest molecules in MIL-101_NDC
-	3060 / w	Ar-H	- aromatic C-H vibration of the 2,6-naphthalenedicarboxylate ion
1704 / w-m	-	C=O in Ar-COOH (dimers)	- uncoordinated 2,6-naphthalene- dicarboxylic acid in the pores or on the surface
-	1637 / s	C=C	- C=C stretching vibration (naphthalene- body)
1613 / m-s	-	Ar-CO ₂ ⁻ (C=O)	- asymmetric stretching vibration
1536 / m-s	1489 / m-s	C=C	- C=C (naphthalene-body)
1418 / s	1404 / m	Ar-CO ₂ ⁻ (C=O)	- symmetric stretching vibration
1382 / m-s	1389 / m	C=C	- C=C (naphthalene-body)

* w = weak, m = medium, s = strong

(8) Thermal analysis

The thermal stability of MIL-101_NDC was investigated in air atmosphere up to 450 °C with a heating rate of 4 K min⁻¹ (Figure S9). Three weight-losses are observed. The first loss of -11 % is due to uncoordinated H₂O molecules in the pores (guest molecules). Up to 175 °C no weight-loss is observed. Temperatures up to 260 °C lead to a small weight-loss of 2 %, which corresponds to the coordinated water molecules of the trimeric units. At higher temperatures, the decomposition of the framework starts and at the final temperature of 450 °C (-65 %) Cr₂O₃ is formed, which was characterized by powder X-ray diffraction. The water content of MIL-101_NDC varies considerably depending on the temperature, humidity, etc. in the lab. Furthermore, the exact assignment and the theoretical calculation of the weight-losses are not possible due to the existence of the X-ray amorphous shells.

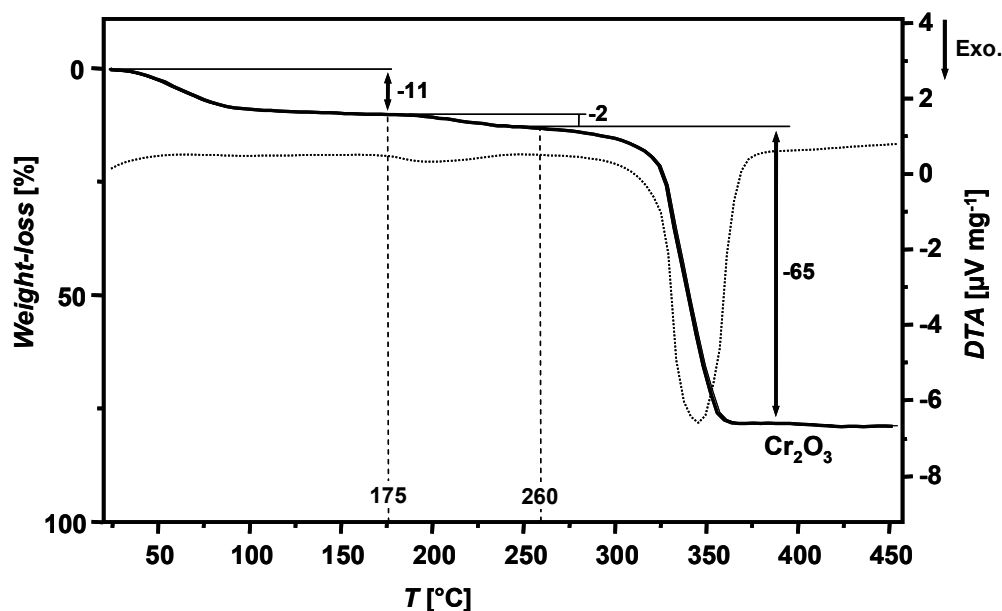


Figure S9. Thermogravimetric investigation of MIL-101_NDC in air (heating rate of 4 K min⁻¹).

References

- [1] Accelrys Inc., San Diego, CA, **2008**.
- [2] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A., Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024–10035.
- [3] Myers, A. L.; Calles, J. A.; Calleja, G. *Adsorption* **1997**, 3, 107–115.
- [4] Talu, O.; Myers, A. L. *AIChE Journal* **2001**, 47, 1160–168.
- [5] Myers, A. L.; Monson, P. *Langmuir* **2002**, 18, 10261–10273.
- [6] Fischer, M.; Hoffmann, F.; Fröba, M. *J. Chem. Theor. Comp.* **2008**, submitted.
- [7] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187-188, 11–21.

9 Publikationsliste / Tagungsbeiträge

VORTRÄGE

- 05. – 06.10.2006** **Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rostock/Warnemünde**
Hochdurchsatz Hydrothermalsynthese und Charakterisierung von Lanthanoid(III)-Phosphonatosulfonaten – $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 13.12.2007** **Weihnachtskolloquium der chemischen Institute, Kiel**
Effective Investigation of Complex Reaction Systems: The First Metal Phosphonatosulfonates Based on Flexible Ligands
- 01. – 04.09.2008** **Material Science and Engineering Congress, Nürnberg**
Functionalized Porous Metal-Organic Frameworks Based on MIL-53, MIL-88 and MIL-101 Explored by High-Throughput Methodology

POSTER

- 26. – 28.09.2007** **Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Bremen**
Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods
- 05. – 07.03.2008** **20. Deutsche Zeolith-Tagung, Halle-Wittenberg**
Porous Crystalline Materials from Solvothermal Reactions Discovery and Optimization by High-Throughput Methods

VERÖFFENTLICHUNGEN

- 1) **A. Sonnauer, A. Lechner**
Wet Chemical Production of Spherical Micro Lenses in Boronfloat-glass by means of a Double Metallic Mask
Forschungsbericht der Hochschule Regensburg 2006, 121.
- 2) **A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höppe, J. Senker, N. Stock**
Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate Framework Structures by High-Throughput Methods, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$)
Inorg. Chem. **2007**, 46, 9968.
- 3) **A. Sonnauer, N. Stock**
Synthesis and Characterization of 2-Phosphonethanesulfonic acid and a Barium-hydrogenphosphonatoethanesulfonate – $\text{BaH}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$
J. Solid State. Chem. **2008**, 181, 473.
- 4) **A. Sonnauer, N. Stock**
Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods
Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 5038.

- 5) **A. Sonnauer, N. Stock**
High-Throughput and Microwave Investigation of Rare Earth Phosphonatoethanesulfonates – $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$)
J. Solid State Chem. **2008**, 181, 3065.
- 6) **A. Sonnauer, N. Stock**
High-Throughput Investigation and Characterization of Strontium Phosphonatoethanesulfonates
Solid State Sci. **2008**, DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.002.
- 7) **A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock**
Synthesis of 4-Phosphonatobutanesulfonic acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods
Cryst. Growth Des. **2008**, im Druck.
- 8) **A. Sonnauer, N. Stock**
Poly[[aqua-tri- μ_3 -hydroxido-(μ_4 -2-phosphonatoethanesulfonato)-dierbium(III)] monohydrate] - $\text{Er}_2(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$
Acta Cryst. E. **2008**, E64, m1433.
- 9) **A. Sonnauer, A. Lieb, N. Stock**
[Poly[[diaqua- μ_2 -hydroxido-(μ_7 -2-phosphonatoethanesulfonato)dicopper(II)]trihydrate] - $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Acta Cryst. E. **2008**, E64, m1418.
- 10) **A. Sonnauer, N. Guillou, H. A. Höpfe, N. Stock**
The First Zinc-1,3,5-Benzenetriphosphonates with Luminescence Properties
Dalton Trans. **2008**, eingereicht.
- 11) **A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thomas, C. Serre, G. Férey, N. Stock**
Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate with MIL-101 Topology
Angew. Chemie **2008**, angenommen.

Curriculum Vitae

ANDREAS SONNAUER



PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum, Ort: 18.03.1982, Straubing
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

AUSBILDUNG

12/2005 – 02/2009 **Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**
Promotion in Anorganischer Chemie bei Prof. Dr. Norbert Stock
Thema: *Systematische Untersuchung neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis polyfunktionalisierter Phosphonsäuren unter Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden*

10/2001 – 09/2005 **Fachhochschule Regensburg**
Diplomstudiengang Mikrosystemtechnik
Diplomarbeit (Prof. Dr. Albert Lechner): *Herstellung dreidimensionaler Strukturen auf Glassubstraten mittels nasschemischer Verfahren*

09/1998 – 08/2000 **Fachoberschule Regensburg**
Fachrichtung Technik – Fachabitur

09/1994 – 08/1998 **Realschule Neutraubling**
Fachrichtung Technik – Realschulabschluss

09/1991 – 08/1994 **Hauptschule Wörth a. d. Donau / Wiesent**

09/1988 – 08/1991 **Grundschule Hofdorf**

WEHRDIENST

09/2000 – 06/2001 **Grundwehrdienst in der Artillerie – Hemau**



Andreas Sonnauer

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, Dezember 2008