

**Systematische Hochdurchsatz- und *in situ* EDXRD-
Untersuchungen neuer anorganisch-organischer
Hybridverbindungen:
Metall-Organogermanate und Metall-Aminoalkylphosphonate**

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

vorgelegt von
Corinna Schmidt

Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Januar 2012

Referent/in: Prof. Dr. Norbert Stock

Koreferent/in: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.2012

Zum Druck genehmigt: Kiel, Prof. Dr. Lutz Kipp

Der Dekan

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Norbert Stock für die interessante Aufgabenstellung sowie für die gesamte Unterstützung während meiner Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch und seinem Arbeitskreis danke ich besonders für die Bereitstellung der *in situ* Apparatur und jeglicher hilfreicher Unterstützung.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jeß für die Aufnahme der Einkristallröntgenbeugungsdaten und für die Beratung bei kristallographischen Fragen.

Dem gesamten Arbeitskreis Stock gilt mein besonderer Dank. Ich möchte mich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die hilfreichen Diskussionen bedanken. In dieser Zeit sind darüber hinaus aus Arbeitskollegen gute Freunde geworden.

Meiner Arbeitskollegin Antje Modrow danke ich für die freundschaftliche Laboratmosphäre. Mark Feyand gilt mein Dank für die Mithilfe im Besonderen für Fragen zur Strukturlösung aus Pulverröntgenbeugungsdaten.

Britta Bahn danke ich für ihre hervorragende Arbeit und ihre persönliche Unterstützung.

Dem Werkstattteam um Ralf Suren und unserem Hausmeister Peter Puddig sei für die Beratung und die schnelle Durchführung technischer Ideen gedankt.

Für die weitere Unterstützung bedanke ich mich bei:

- Ursula Cornelissen und Stephanie Pehlke, für die spektroskopischen Arbeiten
- Beatrix Seidlhofer und Nicola Herzberg, für thermogravimetrische Messungen
- der NMR-Abteilung um Herrn Prof. Dr. Sönnichsen
- den F-Praktikanten und Laboranten.

Insbesondere möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir auf meinem bisherigen Weg stets mit jedweder Unterstützung und Bestätigung zur Seite stand.

Mein Dank gilt auch meinen Freundinnen Katharina Marmulla, Sandra Nitz, Sandra Stolze und Nina Guth für die bewegende, wunderbare Zeit in Kiel und für ihren Rückhalt, meinem Freund Andreas Hommes für das Vertrauen und zu guter Letzt Gudrun Hommes und Katharina Marmulla für die Überarbeitung meiner Dissertation.

Weiterhin möchte ich mich bei allen bedanken, die hier namentlich nicht erwähnt wurden, mir aber während der ganzen Zeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Systematische Hochdurchsatz- und *in situ* EDXRD-Untersuchungen neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen:

Metall-Organogermanate und Metall-Aminoalkylphosphonate

Die vorliegende Arbeit behandelt die solvothermale Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf dem Organogermanat-Linkermolekül $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ und den primären Aminoalkylphosphonsäuren $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$, ($n = 2 - 4$) unter Einsatz von Hochdurchsatzmethoden (HD). Mittels der HD-Methodik ließen sich 48 Reaktionen parallel in kleinstem Maßstab durchführen, woraus eine große Anzahl an Produkten resultierte, die zunächst durch HD-Röntgenpulverbeugung (XRPD) charakterisiert wurden. Die HD-Methodik ermöglichte eine effiziente Untersuchung eines weiten Teils des Parameterraums sowie die Ermittlung von Reaktionstrends. Insgesamt wurden zehn neue Hybridverbindungen erhalten, welche alle durch XRPD-Messungen, IR/Raman-Spektroskopie, C,H,N-Elementaranalyse, Thermogravimetrie und EDX-Messungen charakterisiert wurden. Größere Mengen aller Verbindungen konnten durch Aufskalierung des Reaktionsansatzes unter konventionellen Bedingungen und zum Teil unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung hergestellt werden. Die Kristallstrukturen wurden sowohl aus Einkristall- und Pulverröntgenbeugungsdaten als auch durch Strukturmodellierung unter Verwendung von Kraftfeld-Methoden bestimmt. Zum genaueren Verständnis des Reaktionsverlaufs und zur Ermittlung kinetischer Größen wurden ausgewählte Reaktionen zusätzlich durch *in situ* energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) verfolgt. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das System $\text{M}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cu}$) systematisch untersucht. Hieraus resultierten zwei neue Hybridverbindungen: $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. Während für $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ein bereits bekanntes Strukturmotiv beobachtet wurde, wies das Kupfer-Organogermanat ein neues Strukturmotiv auf. Die Kristallisation von $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ wurde zusätzlich mittels EDXRD-Messungen studiert. Der zweite der Arbeit Teil beschäftigt sich mit der systematischen Untersuchung des Systems $\text{M}^{2+} / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2) / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$). Hierbei lag der Fokus der Studien primär auf dem Einfluss der Alkylkettenlänge ($n = 2 - 4$) der Aminoalkylphosphonsäure auf die Strukturbildung der Produkte. Die Linkermoleküle wurden synthetisiert und die Versuche resultierten in insgesamt acht neuen Hybridverbindungen. Mittels EDXRD-Messungen wurden unter anderem ein Intermediat $(\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ identifiziert und die Umwandlung von $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ in $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Systematic high-throughput and *in situ* EDXRD-investigations of new inorganic-organic hybrid compounds:

Metal organogermanates and metal aminoalkylphosphonates

The present work deals with the solvothermal synthesis of new inorganic-organic hybrid compounds based on the organogermanate linker molecule $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ and primary aminoalkylphosphonic acids $\text{H}_2\text{OPC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$, ($n = 2 - 4$) applying high-throughput methods (HT). These include high-throughput syntheses, i. e., 48 reactions were run in parallel using mg amounts of starting materials, which resulted in a large number of products that were initially characterized by HT X-ray powder diffraction (XRPD). The HT methodology allowed the efficient investigation of a large part of the parameter space and thus reaction trends were established. A total of ten new hybrid compounds were obtained, which were characterized by XRPD measurements, IR/Raman spectroscopy, C,H,N-elemental analysis, thermogravimetry and EDX measurements. Larger amounts of all compounds were obtained using scale-up syntheses under conventional conditions and in part using microwave-assisted heating methods. The crystal structures were determined from single crystal X-ray diffraction data, powder X-ray diffraction data as well as from structural modeling using force field methods. For a better understanding of the reaction mechanism and to determine kinetic parameter selected reactions were also monitored by *in situ* energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD). In the first part of this thesis, the system $\text{M}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-propanol}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cu}$) was systematically investigated. These experiments resulted in two new hybrid compounds: $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. While an already known structural motif was observed for $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the copper organogermanate offered a new structural motif. The crystallization of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ was also studied by EDXRD measurements. The second part deals with the systematic investigation of the system $\text{M}^{2+} / (\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2) / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$). These studies focused primary on the influence of the alkyl chain length ($n = 2 - 4$) of the aminoalkylphosphonic acids on the structure formation of the products. The linker molecules were synthesized and the systematic study resulted in a total of eight new hybrid compounds. Using EDXRD measurements an intermediate phase $(\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ was discovered and the transformation of $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ into $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ was studied.

INHALT

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Charakterisierungsmethoden	6
2.1 Röntgenbeugung an kristallinen Festkörpern	7
2.2 Einkristallstrukturanalyse.....	9
2.3 Strukturlösung aus Pulverröntgenbeugungsdaten	11
2.4 <i>In situ</i> energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD).....	13
3 Experimenteller Teil	22
3.1 Solvothermal- / Hydrothermalsynthese.....	22
3.2 Mikrowellengestützte Solvothermalsynthese	23
3.3 Hochdurchsatzmethodik für die Solvothermalsynthese.....	24
3.4 <i>In situ</i> Syntheseapparatur	28
4 Kumulativer Hauptteil	33
4.1 <i>In situ</i> EDXRD-Studien	33
4.2 Metall-Organogermanate	35
4.2.1 Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid).....	37
4.2.2 Literaturbekannte Verbindungen auf Basis von $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$...	41
4.2.3 Publikationen über Metall-Organogermanate.....	47
4.2.3.1 <i>Synthesis and Characterization of the Organogermanate-Based</i> <i>Inorganic-Organic Hybrid Compound</i> $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	47
4.2.3.2 <i>High-Throughput and in situ Energy Dispersive X-ray Diffraction</i> <i>Investigation on the Formation of the New Metal Organogermanate -</i> <i>Cu(OOCC₂H₄Ge)₂O₃</i>	55
4.3 Metall-Aminoalkylphosphonate.....	63
4.3.1 Metall-Phosphonate	63
4.3.1.1 <i>Literaturbekannte Verbindungen auf Basis primärer</i> <i>Aminoalkylphosphonsäuren</i>	66
4.3.2 Publikationen über Metall-Aminoalkylphosphonate.....	73

4.3.2.1 <i>High-Throughput and in situ EDXRD Investigation on the Formation of Two new Metal Aminoethylphosphonates – $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>	73
4.3.2.2 <i>Systematic Investigations of Zinc Aminoalkylphosphonate - Influence of the Alkylchain Lengths on the Structure Formation</i>	81
5 Zusammenfassung	98
6 Ausblick	104
7 Anhang	106
<i>Publikationsliste und Tagungsbeiträge</i>	106
<i>Anhang 1</i>	108
<i>Anhang 2</i>	112
<i>Anhang 3</i>	121
<i>Anhang 4</i>	126
8 Literaturverzeichnis	142

Abkürzungsverzeichnis

H ₂ AAPA	Aminoalkylphosphonsäuren
Abb.	Abbildung
H ₂ AEPA	1,2-Aminoethylphosphonsäure
AIPO	Aluminophosphat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
B	Verzweigkeit (branchedness)
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BTB	4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoat
BTC	1,3,5-Benzyltricarboxylat
CAU	Christian-Albrechts-Universität
CN	Koordinationszahl (coordination number)
D	Dimensionalität (dimensionality)
1,2-DAP	1,2-Diaminopropan
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-7-en
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
Dien	Diethylentriamin
DHBP	1,4-Dihydroxy-2,5-phenyldiphosphonat
DMF	Dimethylformamid
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
EDXRD	Energiedispersive Röntgenbeugung
EK	Einkristall
en	Ethylendiamin
ESEM	Environmental scanning electron microscope
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HD	Hochdurchsatz
HT	High-throughput
Ind.	Indizierung
IPDS	Imaging plate diffraction system
IPPSD	Image-plate position-sensitive detector
IR	Infrarot
IRMOF	Isoretikulärer MOF
L	Verknüpfungstyp (linkedness)
IB	loop-branched

M	Multiplizität (multiplicity)
mB	mixed-branched
MIL	Materiaux de l'Institut Lavoisier
MOF	Metal organic framework
oB	open-branched
P	Periodizität (periodicity)
RPM	Robuste Porphyrinmaterialien
s	Verknüpfungszahl (connectness)
SAPO	Silicoaluminophosphat
SM	Strukturmodellierung
STA	St. Andrews porous material
syn.	Synchrotronstrahlung
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
uB	unbranched
XRPD	Röntgenpulverbeugung

1 Einleitung

Der rasante Fortschritt im Bereich der Forschung und Entwicklung führt zunehmend zu wachsenden Anforderungen an neue Materialien. Insbesondere kristalline Verbindungen mit einem definierten Porensystem stehen hierbei im Mittelpunkt des Interesses, vor allem in Bezug auf ihre Anwendungsmöglichkeiten z. B. als Katalysatoren,¹ in der Gasspeicherung und -trennung² sowie als Sensormaterialien.³ Lag der Fokus zu Beginn der Entwicklungen ausschließlich auf den anorganischen Materialien wie den Zeolithen,⁴ Silicoaluminophosphaten (SAPO)⁵ und Aluminophosphaten (AIPO),⁶ wird seit den neunziger Jahren zunehmend die Erforschung poröser anorganisch-organischer Hybridverbindungen vorangetrieben.⁷ Diese Verbindungen beinhalten anorganische Einheiten (z. B. isolierte Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster), welche über organische Linkermoleküle zu dreidimensionalen Netzwerken verbunden sind. Im Gegensatz zu rein anorganisch porösen Verbindungen bietet diese Substanzklasse eine höhere Flexibilität in Bezug auf die strukturelle Vielfalt und damit verbunden die Möglichkeit, Verbindungen mit größeren Porensystemen zu erhalten. Die Linkermoleküle beinhalten funktionelle Gruppen wie z. B. Carbonsäure-,⁸ Phosphonsäure-,⁹ Sulfonsäuregruppen⁹ etc., über deren Koordination zu den anorganischen Einheiten das offene Gerüst aufgebaut wird. Die Substanzklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen (metal organic frameworks (MOFs)) stellt ein weites Forschungsgebiet der anorganisch-organischen Hybridverbindungen dar.¹⁰ Diese Verbindungen wurden ursprünglich durch carboxyfunctionalisierte Linkermoleküle aufgebaut und können große Käfige und Poren enthalten. Als Vertreter sind hier MOF-5,¹¹ Cr-MIL-101¹² und MIL-100¹³ zu nennen. Von besonderem Interesse in diesem Forschungsbereich ist es, gezielt die Porensysteme nach eigenen Vorstellungen „designen“ zu können. Dieses ist durch den Aufbau isoretikulärer Strukturen möglich, indem das Linkermolekül bereits bekannter Verbindungen verlängert wird und auf diese Art und Weise größere Porensysteme erhalten werden.¹⁴ Eine weitere Möglichkeit besteht in der Einbringung einer zusätzlichen Funktion in die Poren; dieses kann durch den Einsatz funktionalisierter Linkermoleküle, beispielsweise mit einer Aminogruppe, erreicht werden.¹⁵ Mittlerweile wurden ebenso poröse Gerüstverbindungen auf Basis von Polyphosphonsäuren aufgebaut, deren Porensysteme durch die Isoretikulärchemie vergrößert werden konnten.^{16,17}

Das Interesse an der Verwendung von Phosphonsäuren als Linkermoleküle beruht auf der erhöhten Koordinationsmöglichkeit der Phosphonsäuregruppe, wobei verglichen mit den Carboxylaten eine größere strukturelle Vielfalt erwartet werden kann. Zudem weisen die Phosphonate zumeist eine höhere Stabilität auf. Während die Erforschung anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf Phosphonsäuren bereits 1978 mit der Darstellung diverser Zirkonium-Phosphonate begann,¹⁸ sind mittlerweile Metall-Phosphonate mit nahezu allen Elementen des Periodensystems bekannt.¹⁹ Wurden bislang Schicht- und dreidimensionale Strukturen geringerer Porosität beobachtet,^{20,21} konnten durch die Synthese der STA-Materialien hochporöse Phosphonate dargestellt werden.^{16,17}

Auf Grund unterschiedlicher Koordinationsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen birgt der Einsatz funktionalisierter Phosphonsäurelinker die Möglichkeit neuer struktureller Motive. Carboxy-²² und Aminophosphonsäuren²³ sowie Phosphonosulfonsäuren²⁴ führten bereits in Kombination mit diversen Metallionen zu interessanten Hybridverbindungen. Während dabei die Synthese der Metall-Carboxyphosphonate²⁵ und Metall-Phosphonosulfonate²⁶ intensiv untersucht wurde, liegen über den Einsatz von Aminophosphonsäuren verhältnismäßig wenige Ergebnisse vor. Sekundäre und tertiäre Aminophosphonsäuren führten in einigen Fällen zu Hybridverbindungen mit schmalen Kanälen.²⁷ Über den Einsatz primärer Aminophosphonsäuren zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen wird hauptsächlich in Verbindung mit Aminomethyl-²⁸ und Aminoethylphosphonsäure²⁹ berichtet. Lediglich zwei Arbeiten beschäftigen sich mit der Synthese neuer Hybridverbindungen unter Verwendung der längerkettigen Aminopropylphosphonsäure.^{30,31} Der Einfluss der Alkylkettenlänge n von Aminoalkylphosphonsäuren ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$) wurde bislang in keiner Studie behandelt.

Neben polyfunktionalisierten Phosphonsäuren, findet in jüngster Zeit die Verwendung sogenannter Metalloliganden zur Synthese neuer Hybridverbindungen zunehmend Anklang. Die Einbringung von zusätzlichen Metallionen über das Linkermolekül kann hierbei interessante strukturelle sowie chemische Eigenschaften mit sich bringen. Zu nennen sind hier unter anderem Metalloporphyrine, welche die sogenannten robusten Porphyrinmaterialien (RPMs) aufbauen.³² Ein anderes Linkermolekül aus dieser Kategorie, das zum Aufbau neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen geeignet sein sollte ist Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid): $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. Dieses Linkermolekül weist eine Schichtstruktur auf, die der

von Schichtsilicaten ähnelt.³³ Während über die Synthese funktionalisierter poröser Silicate umfangreich berichtet wurde,^{34,35} liegen bislang nur wenige Arbeiten über organofunktionalisierte Germanatstrukturen vor.³⁶ Diese Tatsache ist recht erstaunlich, da auf Grund der chemischen Eigenschaften der Ge-O-Bindung und der flexibleren Koordinationszahl des Germaniums, verglichen mit der Koordinationsmöglichkeit des Siliciumatoms, neue strukturelle Motive zu erwarten sind.

Auf Grund zahlreicher Reaktionsparameter ist die Entdeckung neuer Hybridverbindungen mit einer hohen Anzahl an Reaktionsversuchen verbunden. Um einen umfangreichen Parameterraum systematisch und effektiv untersuchen zu können, werden daher sogenannte Hochdurchsatzmethoden (HD) angewandt.³⁷ Diese Methodik beinhaltet die Miniaturisierung und die Parallelisierung der Reaktionen und führt auf diese Weise zu einem minimalen Einsatz der Ausgangsmaterialien und zu einer erheblichen Zeitersparnis. Eine Automatisierung in der Probenpräparation sowie in der Produktcharakterisierung beschleunigt zudem den Prozess. In unserem Arbeitskreis wurden Stahlautoklaven für die HD-Methode unter solvothermalen Bedingungen entwickelt, die es ermöglichen, 24 oder 48 Reaktionen parallel bis zu einer Temperatur von 200 °C durchzuführen.³⁸ Obwohl die Hochdurchsatzmethoden die effektive Erforschung eines weiten Teils des Parameterraums ermöglichen, werden keine Informationen über den Verlauf einer chemischen Reaktion erhalten. Einen Ausweg bietet hierfür die *in situ* energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD). Mit Hilfe dieser Messmethode lässt sich der Kristallisationsprozess genauer betrachten und es können Rückschlüsse über den vorliegenden Reaktionsmechanismus gezogen sowie kinetische Größen ermittelt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen unter Einsatz des Metalloliganden Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$) sowie den primären Aminoalkylphosphonsäuren $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$, ($n = 2 - 4$) und deren Syntheseoptimierung. Mittels Hochdurchsatzmethodik sollte eine schnelle und effiziente Untersuchung des Parameterraums und die Ermittlung von Reaktionstrends ermöglicht werden. Der Schwerpunkt der Verwendung der Aminoalkylphosphonsäuren lag hierbei auf der Untersuchung zum Einfluss der Alkylkettenlänge auf die Strukturbildung. Mit Hilfe von *in situ* EDXRD-Messungen wurden ausgewählte Systeme dieser Arbeit eingehender untersucht.

- [1] Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6766.
- [2] Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [3] Xie, Z. G.; Ma, L. Q.; deKrafft, K. E.; Jin, A.; Lin, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *13*, 922.
- [4] Bielański, A.; Malecka, A. *Zeolites* **1986**, *6*, 249.
- [5] Xu, Y.; Maddox, P. J.; Couves, J. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 425.
- [6] Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351.
- [7] Poojary, D. M.; Hu, H.-L.; Campbell, F. L.; Clearfield, A. *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1993**, *49*, 996.
- [8] Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [9] Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
- [10] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 3.
- [11] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [12] Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [13] Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296.
- [14] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- [15] Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Loiseau, T.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.
- [16] Groves, J. A.; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- [17] Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266.
- [18] Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- [19] Clearfield, A. *In Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [20] Turner, A.; Jaffrès, P.-A.; MacLean, E. J.; Villemin, D.; McKee, V.; Hix, G. B. *Dalton Trans.* **2003**, 1314.
- [21] Clearfield, A. *Dalton Trans.* **2008**, 6089.
- [22] Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145.
- [23] Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *69*, 65.
- [24] Sonnauer, A.; Feyand, M.; Stock, N. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *9*, 586.
- [25] Liao, T.-B.; Ling, Y.; Chen, Z.-X.; Zhou, Y.-M.; Weng, L.-H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1100.
- [26] Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Li, X.-L.; Mao, J.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520.

- [27] Turner, A.; Jaffrès, P.-A.; MacLean, E. J.; Villemin, D.; McKee, V.; Hix, G. B. *Dalton Trans.* **2003**, 1314.
- [28] Samanamu, C. R.; Zamora, E. N.; Montchamp, J.-L.; Richards, A. F. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1462.
- [29] Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1051.
- [30] Rosenthal, G. L.; Caruso, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3104.
- [31] Zakowsky, N.; Wheatley, V.; Bull, I.; Attfield, M. P.; Morris, R. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2899.
- [32] Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
- [33] Tsutsui, M.; Kakimoto, N.; Axtell, D.D.; Oikawa, H.; Asai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8287.
- [34] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [35] Wang, W.; Lofgreen, J. E.; Ozin, G. A. *Small* **2010**, *6*, 2634.
- [36] Stock, N.; Jargstorff, C.; Wriedt, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 572.
- [37] Broach, J. R.; Thorner, J. *Nature* **1996**, *384*, 14.
- [38] Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.

2 Charakterisierungsmethoden

In der vorliegenden Arbeit sind folgende Methoden zur Charakterisierung der Produkte herangezogen worden:

- Röntgenbeugung an Einkristallen und mikrokristallinen Pulvern
- Infrarot- und Raman-Spektroskopie
- Thermogravimetrie
- Elektronenmikroskopie
- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
- C,H,N,S-Elementaranalyse
- *In situ* Energiedispersive Röntgenbeugung (Energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD))

Die Röntgenbeugung an Einkristallen und mikrokristallinen Pulvern wird im Folgenden näher beschrieben, da diese beiden Methoden zur Bestimmung der Kristallstrukturen angewandt wurden. Die Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung soll ebenfalls kurz dargestellt werden. Alle weiteren Charakterisierungsmethoden sowie Programme zur Strukturaufklärung sind in Tabelle 2.1 und 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.1 Auflistung der verwendeten Geräte zur Produktcharakterisierung

Methoden	Gerät / Hersteller	Bemerkung
Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS-I	Mo-K _α (λ = 0.71073 Å)
Pulverdiffraktometrie	HT-STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie, Cu-K _{α1} (λ = 1.5406 Å), IPPSD, xy Proben Tisch
	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie, Cu-K _{α1} (λ = 1.5406 Å), linearer PSD
	Beamline G3, HASYLAB, DESY Hamburg ¹	Synchrotronstrahlung
Infrarotspektroskopie	Bruker-Alpha	Diamant ATR-Einheit, 4000 – 450 cm ⁻¹ .
FT-Raman-Spektroskopie	Bruker IFS 66 FSA 106	3300 – 0 cm ⁻¹
Thermogravimetrie	Netzsch STA-409 CD	Luftstrom, 75 mL/min
Elektronenmikroskopie	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop, EDAX EDX Detektor
Elementaranalyse	Eurovektor Euro EA Elemental Analyzer	C,H,N,S-Analyse, Verbrennung in O ₂ bei 1010 °C
<i>In situ</i> EDXRD	Beamline F3, HASYLAB, DESY Hamburg ²	Synchrotronstrahlung

2.1 Röntgenbeugung an kristallinen Festkörpern

Die Beugung von Röntgenstrahlung an kristallinen Festkörpern ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden in der Festkörperchemie zur Aufklärung der Kristallstruktur. Die Röntgenstrahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome eines Kristalls gebeugt, welches zu einem spezifischen Beugungsbild führt. Dabei wird die Strahlung nur an Netzebenenscharen gebeugt, welche die Bragg'sche Bedingung erfüllen (G1):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (G1)$$

Für jede ganze Zahl n tritt in dem Fall eine konstruktive Interferenz auf. Die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ist eine bekannte Größe, während der Beugungswinkel θ des auftretenden Reflexes gemessen wird. Aus dieser Gleichung resultiert dann der Abstand d der Netzebenen.³

Das Beugungsbild einer kristallinen Verbindung wird von vorhandenen Symmetrieelementen innerhalb des Kristalls beeinflusst. Gitterzentrierungen sowie Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen führen hierbei zu systematischen Auslöschungen. Die Röntgenstrahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt, wodurch sie stärker gebeugt wird, je höher die Ordnungszahl eines Atoms im Kristall ist. Das Beugungsvermögen wird durch den Atomformfaktor f_0 beschrieben, welcher ebenso von der Wellenlänge und dem Bragg-Winkel abhängig ist. Die Strukturamplitude F_{hkl} beschreibt die Gesamtheit aller gebeugten Wellen in Richtung eines hkl-Reflexes (G2):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{G2})$$

Die Strukturamplitude ist abhängig von dem Streufaktor f und der Position aller Atome in der Elementarzelle. In Gleichung G2 ist f_j der Streufaktor des j-ten Atoms und x_j , y_j und z_j sind die zugehörigen Koordinaten.

Sind die F_{hkl} -Werte und die Positionen der Atome in der Elementarzelle bekannt, lässt sich die Elektronendichte ρ am Ort (x, y, z) durch eine dreidimensionale Fourier-Reihe bestimmen (G3):

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (\text{G3})$$

Durch die Proportionalität des Quadrates der Strukturamplitude zu der Intensität der hkl-Reflexe mit $|F_{hkl}^2| \propto |I_{hkl}|$ lässt sich aus der Messung der Intensitäten nur der absolute Wert der Strukturamplitude bestimmen. Das Vorzeichen und somit die Phasenbeziehung der gebeugten Röntgenstrahlung geht verloren, welche aber benötigt wird, um die Elektronendichteverteilung und somit die Lage der Atome zu bestimmen.

Tabelle 2.2 Auflistung der verwendeten Programme

Methode	Programme	Bemerkung
Datenerfassung	STOE X-Area ⁴	Einkristallstrukturanalyse
Datenreduktion	XPREP ⁵	Datenbearbeitung, Bestimmung der Raumgruppe
Strukturlösung	STOE X-RED ⁶	Absorptionskorrektur
	SHELXS ⁷	Strukturlösung von Einkristalldaten, Patterson oder direkte Methoden
	STOE XStep-32 ⁶	
Strukturverfeinerung	SHELXL ⁷	
Absorptionskorrektur	STOE X-Shape ⁶	Numerisch
Pulverdiffraktometrie	STOE WINXPOW ⁸	Datenerfassung, Darstellung, Bearbeitung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen
Strukturlösung aus Röntgenpulverbeugungsdaten	EXPO 2009 ⁹	Indizierung und Strukturlösung, direkte Methoden
Strukturverfeinerung aus Röntgenpulverbeugungsdaten	TOPAS Academic ¹⁰	Indizierung und Strukturverfeinerung aus Röntgenpulverbeugungsdaten, Rietveld-Methode
Symmetrie/ Raumgruppenüberprüfung	PLATON ¹¹	
Kristallstrukturen	DIAMOND ¹²	Visualisierung von Kristallstrukturen
Strukturmodellierung	Materials Studio 5.0 ¹³	Geometrieoptimierung des Elementarzellinhalts
CIF-Editierung / Überprüfung	enCIFer ¹⁴ checkCIF ¹⁵	

2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Röntgenbeugung an Einkristallen ermöglicht eine präzise Bestimmung der Kristallstruktur. Durch Beugung der Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Einkristalls werden punktförmige Reflexintensitätsmaxima gemessen, aus denen sich die Elementarzelle, Gitterzentrierungen, Symmetrieelemente und vor allem die Lage der Atome im Kristallgitter bestimmen lassen.

Nach Bestimmung der Elementarzelle wird die Raumgruppe mit Hilfe des Programms XPREP⁵ unter Verwendung systematischer Auslöschungen und unter Be-

rücksichtigung vorliegender Symmetrieelemente aus dem Datensatz ermittelt. Die Elektronendichteverteilung wird anschließend durch das Programm SHELXS⁷ bestimmt. Das bereits zuvor erwähnte Phasenproblem wird hierbei durch die Patterson¹⁶- oder durch direkte Methoden¹⁷ gelöst.

Strukturverfeinerung:¹⁸ Auf Grund fehlerbehafteter Daten und thermischer Auslenkungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage kommt es zu Abweichungen zwischen den berechneten Werten der jeweiligen Reflexe für die Strukturformfaktoren F_c bzw. den Intensitäten F_c^2 und den beobachteten Werten (F_o, F_o^2). Das bedeutet, dass für jeden Reflex ein Fehler auftritt, welcher durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate dennoch optimiert werden kann. Hierzu wird die Summe aller quadrierten Fehler minimiert und gleichzeitig Differenzen durch einen Wichtungsfaktor w verschiedener Reflexe unterschiedlich stark gewichtet (G4, G5):

$$\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 = \text{minimum} \quad (\text{G4})$$

$$\sum_{hkl} w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2 = \text{minimum} \quad (\text{G5})$$

Die thermische Auslenkung wird zunächst durch den isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt, welcher die Auslenkung der Atome in sphärischer Form beschreibt. Um eine genauere Beschreibung der Auslenkung als Schwingungsellipsoide zu ermöglichen, wird der anisotrope Korrekturfaktor mit sechs wählbaren Parametern eingeführt. Um die Qualität einer Strukturverfeinerung beurteilen zu können, bedient man sich verschiedener Gütekriterien. Im Folgenden werden einige Gütekriterien kurz erläutert.

Gütekriterien: Es werden verschiedene Zuverlässigkeitsfaktoren („residuals“) bestimmt, sogenannte R-Werte, um die Qualität eines Strukturmodells beurteilen zu können. Der Wert R_{int} (G6) beschreibt die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe n :

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (\text{G6})$$

n : Reflexzahl, \bar{F}_o^2 : gemittelttes Quadrat bestimmt aus symmetrieäquivalenten Reflexen.

Der konventionelle R-Wert (G7) gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (\text{G7})$$

Die gewichteten R-Werte wR (G8) bzw. wR_2 (G9) (verfeinert gegen F_o bzw. F_o^2) berücksichtigen direkt die in der Strukturverfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen:

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} wF_o^2}} \quad (\text{G8}) \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (\text{G9})$$

Ein weiteres wichtiges Gütekriterium ist der „Goodness of Fit“ (GoF) (G10), welches die Übereinstimmung der Reflexe und der Strukturparameter einschließt. Idealerweise sollte der GoF bei richtiger Strukturbestimmung einen Wert um 1 annehmen.

$$\text{GoF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - m}} \quad (\text{G10})$$

n : Reflexzahl, m : Anzahl verfeinerter Parameter

2.3 Strukturlösung aus Pulverröntgenbeugungsdaten

Die Strukturlösung aus Pulverröntgenbeugungsdaten erweist sich im Gegensatz zu der Einkristallstrukturanalyse als deutlich schwieriger. Die Röntgenbeugung erfolgt nicht an einem einzigen Kristall, sondern findet an vielen einzelnen Kristalliten eines mikrokristallinen Pulvers statt. Die Kristallite liegen statistisch verteilt vor; dieses führt im Gegensatz zur Röntgenbeugung an Einkristallen zu einer Aufnahme kreisförmiger

Intensitätsmaxima. Zur graphischen Darstellung wird die Intensität gegen den doppelten Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Aus den Reflexlagen können die hkl-Werte für jeden Reflex zugeordnet und die Elementarzelle kann bestimmt werden. Die Indizierung von Röntgenpulverdiffraktogrammen erfolgt rechnergestützt unter Anwendung verschiedener Algorithmen.

Die Schwierigkeit, ein Strukturmodell aus einem Röntgenpulverdiffraktogramm zu ermitteln, ergibt sich aus dem Informationsverlust, den diese Methode mit sich bringt. Die Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe werden addiert und es kommt zu Reflexüberlappungen. Somit stehen insgesamt weniger Informationen zur Strukturlösung zur Verfügung. Dennoch ist es möglich, durch Anwendung verschiedener Programme Strukturmodelle aus Pulverdaten zu extrahieren. In dieser Arbeit wurde das Programm EXPO 2009⁹ verwendet, welches mit den direkten Methoden arbeitet.

Die Verfeinerung des Strukturmodells wird durch die Rietveld-Methode realisiert.¹⁹ In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu das Programm TOPAS¹⁰ angewandt. Die Rietveld-Methode analysiert nicht nur die Lage und Intensitäten der Reflexe, sondern vielmehr alle Messpunkte des gesamten Röntgenpulverdiffraktogramms und beschreibt diese durch analytische Funktionen. Im Laufe einer Verfeinerung werden auf diese Art und Weise nacheinander alle ausschlaggebenden Parameter verfeinert, bis eine optimale Profilanpassung an das gemessene Pulverdiffraktogramm erfolgt ist. Die Profilanpassung wird beispielsweise durch Thompson-Cox-Hastings-pseudo-Voigt- oder Pearson-VII-Funktionen beschrieben.^{20,21} Die Verfeinerung schließt die Gitterparameter, die Nullpunktverschiebung, die Atomkoordinaten, die Besetzungs- und Temperaturfaktoren sowie den Untergrund und die Textureffekte mit ein. Außerdem können nach chemisch sinnvollen Aspekten die Bindungslängen und die Bindungswinkel bis zu einem gewissen Grad eingeschränkt werden (restrains und constraints).

Die Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Qualität einer Verfeinerung kann anhand verschiedener Kriterien beurteilt werden. Zum einen kann anhand des Differenzplots zwischen dem gemessenen Pulverdiffraktogramm und dem angepassten Profil sowie chemisch sinnvollen Bindungslängen und -winkeln eine Aussage getroffen werden. Weiterhin werden die Übereinstimmungen des gemessenen mit dem berechneten Profil durch verschiedene R-Werte ausgedrückt. Während der Wert R_p (G11) und der gewichtete Wert R_{wp} (G12) die Güte des

Profils beschreiben, beinhaltet der Bragg-R-Wert R_{Bragg} (G13) die gemessenen und berechneten integrierten Intensitäten der Reflexe.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (\text{G11})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{G12})$$

y_{io} , y_{ic} : beobachtete und berechnete Intensitäten des i -ten Schritts, w_i : Wichtungsfaktor

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_o - I_c|}{\sum_i I_o} \quad (\text{G13})$$

I_o : beobachtete Intensität, I_c : berechnete Intensität

2.4 *In situ* energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD)

Informationen über den Ablauf einer Reaktion, wie z. B. die Bildung von Intermediaten oder der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus, lassen sich mit Hilfe der *in situ* energiedispersiven Röntgenbeugung erhalten. Weiße Synchrotronstrahlung wird hierzu während der Reaktion an der Probe gebeugt und anschließend winkelabhängig detektiert. Die in dieser Arbeit durchgeführten EDXRD-Experimente wurden am DESY in Hamburg durchgeführt. Im Folgenden soll die Entstehung und Anwendung der Synchrotronstrahlung sowie die kinetische Analyse der erhaltenen Daten näher erläutert werden.

Synchrotronstrahlung: Die Entdeckung der Synchrotronstrahlung hat ein weites Forschungsfeld geschaffen. Wirkt auf geladene und sich bewegende Teilchen ein magnetisches Feld, wird allgemein Strahlung emittiert. Synchrotronstrahlung entsteht dabei, wenn Elektronen oder Positronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit in einem Magnetfeld beschleunigt werden. Die Strahlung wird dabei tangential zur Bewegungsrichtung abgegeben. Die Synchrotronstrahlung besitzt vor allem zwei wichtige Eigenschaften: Erstens handelt es sich um weiße polychromatische Strahlung, dessen Frequenzspektrum vom Infrarot- bis in den harten Röntgenstrahlenbereich reicht.

Die Synchrotronstrahlung kann somit energiedispersiv eingesetzt werden oder die gewünschte Wellenlänge wird mit Hilfe geeigneter Monochromatoren zugänglich gemacht. Zweitens besitzt diese Strahlung eine sehr hohe Intensität. Typischerweise wird Synchrotronstrahlung in Speicherringen erzeugt, in denen Elektronen oder Positronen durch Ablenkmagneten auf eine Kreisbahn gezwungen werden. Die Teilchen werden in den Speicherring in Paketen injiziert (bunches) und die Strahlung wird somit in kurzen Pulsen emittiert (im 5-Bunch-Betrieb entspricht das einem Abstand von ca. 200 ns). Diese hohe Zeitauflösung ermöglicht die Untersuchung von schnellen, dynamischen Prozessen.

Die Intensität der Synchrotronstrahlung lässt sich durch Einsatz spezieller Magnete in den geraden Stücken des Speicherrings verstärken, den sogenannten Wiggler und Undulatoren (insertion devices). Diese speziellen Einheiten lassen sich als Aneinanderreihung von Dipolmagneten mit abwechselnder Orientierung verstehen, wodurch die Elektronen oder Positronen auf eine sinusförmige Bahn gelenkt werden. Diese Art von Bewegung der Teilchen führt in Wiggler zu einer 100-fachen Verstärkung der Intensität, Undulatoren erreichen für einzelne Wellenlänge eine bis zu 1000-fache Verstärkung.²²

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden wie bereits erwähnt im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am DESY in Hamburg durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung wird hier im Speicherring DORIS III (289 m Umfang) mit einer Energie von 4.45 GeV durch Einspeisung von Positronen erzeugt. Die Nutzung der Strahlung, mit einem Spektrum von Infrarot bis in den harten Röntgenbereich, wird durch spezielle Ableitung zu den Experimentierplätzen realisiert.²³

***In situ* Energiedispersive Röntgenbeugung:** *In situ* Charakterisierungsmethoden sind heutzutage immens wichtig geworden, um detaillierte Informationen über einen Reaktionsverlauf zu erhalten. Synchrotronstrahlung kann dabei zur energiedispersiven Röntgenbeugung verwendet werden. Die weiße Strahlung trifft während der Reaktion auf die Probe, an der ein energetisch kleiner Teil gebeugt wird und anschließend winkelabhängig detektiert wird. Dabei gilt die Bragg'sche Gleichung und die Energie der detektierten Strahlung ergibt sich wie folgt (G14):

$$E_{hkl} = n \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (\text{G14})$$

n : Beugungsordnung, h : Planck'sches Wirkumsquantum, c : Lichtgeschwindigkeit, d_{hkl} : Netzebenenabstand, θ : Bragg'scher Winkel

Auf Grund der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung kann eine Zeitauflösung von weniger als 60 s pro Spektrum erreicht werden und das Wachstum der Produktreflexe kann direkt verfolgt werden. Reaktionsabläufe, wie z. B. die Bildung von Intermediaten oder der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter, wie die Temperatur, der pH-Wert, die Konzentration der Reaktanten, die Rührgeschwindigkeit etc., lassen sich somit während der Reaktion beobachten.

Empirische Reaktionskinetik: Zur kinetischen Analyse der erhaltenen Daten aus der *in situ* EDXRD-Untersuchung lassen sich die Modellvorstellungen von Avrami, Eroféev, Sharp und Hancock heranziehen.^{24–29} Dabei ist zu beachten, dass sich die kinetischen Modelle auf Festkörperreaktionen beziehen und lediglich den Kristallisationsprozess betrachten. Diese Methode der Auswertung eignet sich dennoch hervorragend, um verschiedene Reaktionen miteinander zu vergleichen, etwa bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Grundlage bildet die Avrami-Eroféev-Gleichung:

$$\alpha(t) = 1 - (\exp(-kt_{red})^m) \quad (\text{G15}),$$

welche von Sharp und Hancock linearisiert wurde:²⁴

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t_{red}) \quad (\text{G16})$$

α : Reaktionsfortschritt, t_{red} : $t - t_0$, t : Reaktionszeit, m : Reaktionsexponent, k : Geschwindigkeitskonstante.

Der Reaktionsfortschritt α wird aus den Spektren der *in situ* Messung erhalten, indem die Fläche unter den Produktpeaks integriert wird und so die Intensitäten der Produktreflexe erhalten werden. Die Intensitäten werden normiert, wodurch sich unterschiedliche Messungen miteinander vergleichen lassen. Die reduzierte Reaktionszeit t_{red} ergibt sich aus der Reaktionszeit $t - t_0$, wobei t_0 den Zeitpunkt darstellt, an dem der Produktreflex das erste Mal beobachtet wird. Der Reaktionsexponent m und die

Geschwindigkeitskonstante k ergeben sich aus der linearen Regression einer Auftragung von $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ gegen t_{red} . Verläuft die Reaktion nach einem einzigen Mechanismus, resultiert die Auftragung in einer Geraden. Ein „Abknicken“ der Geraden deutet auf einen Mechanismuswechsel während der Reaktion hin. Diese beiden Bereiche müssen somit separat voneinander ausgewertet werden. Während sich aus der Steigung der Reaktionsexponent bestimmen lässt, wird die Geschwindigkeitskonstante aus dem y-Achsenabschnitt erhalten. Der Wert des Reaktionsexponenten gibt Aufschluss über den vorliegenden Reaktionsmechanismus. In Tabelle 2.3 sind einige theoretische Modellmechanismen für Festkörperreaktionen mit den zugehörigen Reaktionsexponenten aufgeführt.

Tabelle 2.3 Wachstumsmodelle für Festkörperreaktionen²⁹

Wachstumsmodell	$f(\alpha) = kt$	m
<u>Diffusionskontrolliert</u>		
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = 0.25 (t / t_{0.5})$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1 - \alpha) \ln (1 - \alpha) + \alpha = 0.1534 (t / t_{0.5})$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425 (t / t_{0.5})$	0.54
$D_4(\alpha)$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367 (t / t_{0.5})$	0.57
<u>Phasengrenzkontrolliert</u>		
$R_2(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0.2929 (t / t_{0.5})$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.0367 (t / t_{0.5})$	1.07
<u>Reaktion erster Ordnung</u>		
$F_1(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)] = 0.6931 (t / t_{0.5})$	1
<u>Keimbildungskontrolliert</u>		
$A_2(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326 (t / t_{0.5})$	2
$A_3(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/3} = 0.885 (t / t_{0.5})$	3

Die theoretischen Modelle zeigen alle einen charakteristischen Kurvenverlauf für $f(\alpha)=kt$, welcher sich mit den experimentell ermittelten Wachstumskurven vergleichen lässt und so Rückschlüsse auf den vorliegenden Mechanismus zulässt.^{30,31} Zur Vereinfachung wird $t/t_{0.5}$ gegen α aufgetragen, wobei die Halbwertszeit $t_{0.5}$ den experimentell bestimmten Wachstumskurven entnommen wird.

Werden während der Produktbildung kristalline Intermediate beobachtet, können Rückschlüsse über die Kristallisation und Umwandlung in das Endprodukt an Hand der Kurvenverläufe der Reaktionsfortschritte gezogen werden. Dazu werden der Reaktionsfortschritt α des Intermediats und des Endprodukts gemeinsam gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 2.4.1). Je nach Verlauf der beiden Kurven können dementsprechend Hinweise auf die Umwandlung des Intermediats in das Endprodukt gewonnen werden. Beispielsweise spricht ein Schnittpunkt der beiden Kurvenverläufe bei einem Wert von $\alpha(t) = 0.5$ für eine direkte Festkörperumwandlung des Intermediats in das Endprodukt.³²

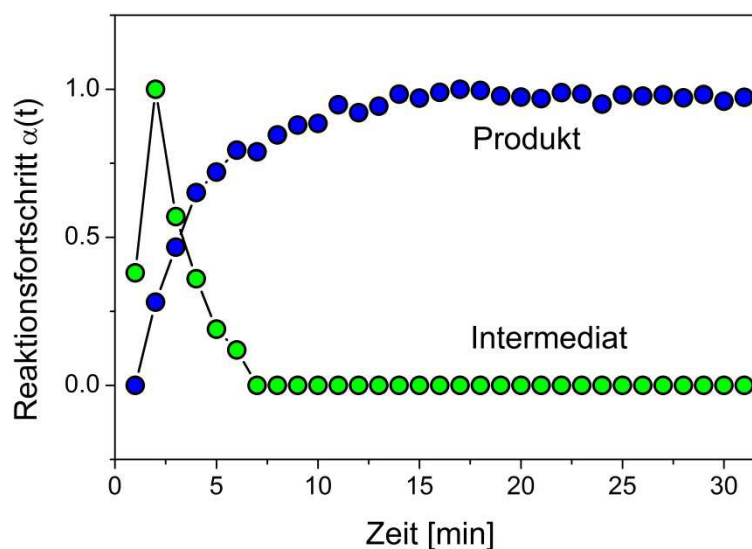


Abbildung 2.4.1. Reaktionsfortschritt des Intermediats (grün) und des Produkts (blau) aufgetragen gegen die Zeit. Beide Kurven schneiden sich bei $\alpha(t) = 0.5$.

Treffen sich die Kurven ober- oder unterhalb von $\alpha(t) = 0.5$ spricht dies nicht für eine direkte Festkörperumwandlung. Vielmehr ist hier zu vermuten, dass sich das Intermediat zunächst auflöst, oder sich amorphe Zwischenprodukte bilden.³³

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht die Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius. Mit Hilfe der Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$ (T: Temperatur) lässt sich nach einer linearen Regression aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie berechnen. Es ist zu beachten, dass die Arrhenius-Gleichung streng genommen nur für Gase gilt; dieses lässt aber zumindest einen Vergleich der Größenordnung von Aktivierungsenergien verschiedener Reaktionssysteme zu.

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung der *in situ* EDXRD-Untersuchung bietet die Methode nach Gualtieri.³⁴ Im Gegensatz zu der Methode nach Sharp und Hancock, welche ursprünglich für reine Festkörperreaktionen entwickelt wurde, behandelt Gualtieri die Kristallisation aus Lösungen. Gualtieri untersuchte die Kristallisation von Zeolithen aus natürlichen Halloysit-Mischungen sowie aus amorphen Silicaquellen in wässrigen NaOH-Lösungen. Der Prozess der Keimbildung und des Kristallwachstums werden in diesem Modell separat voneinander betrachtet. Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

- 1) Die Geschwindigkeiten der Keimbildung und des Kristallwachstums sind nicht konstant, außer bei konstanter Übersättigung des Lösungsmittels. Die Kristallisationsgeschwindigkeit sinkt bei gleichzeitigem Absinken der Übersättigung, das heißt bei Verbrauch der reaktiven Spezies.
- 2) Die Kristallisation findet in n Dimensionen statt: $n = 1 - 3$.
- 3) Die Keimbildung findet homogen, heterogen oder autokatalytisch in klaren Lösungen statt.

Aus diesem Modell lassen sich jeweils eine Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie für den Keimbildungsprozess und das Kristallwachstum bestimmen. Der Reaktionsfortschritt $\alpha(t)$ zum Zeitpunkt t folgt nach Gleichung G17:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp\left\{-\left(\frac{t-a}{b}\right)\right\}} \left\{1 - \exp\left[-(k_g t)^n\right]\right\} \quad (\text{G17})$$

Durch Auftragung des Reaktionsfortschritts α gegen die Zeit t ergibt sich aus der Anpassung durch G17 an die Kurve die Geschwindigkeitskonstante k_g des Kristallwachstums. Die Parameter a und b sind keimbildungsabhängige Konstanten, welche aus der Anpassung resultieren. Die Dimensionalität (1 – 3) wird durch n wiedergegeben. Sind die Parameter a und b nach der Anpassung bekannt, kann durch den folgenden Ausdruck G18 eine zeitabhängige Funktion P_N der Keimbildung formuliert werden:

$$P_N = \exp\left\{-\frac{(t-a)^2}{2b^2}\right\} \quad (\text{G18})$$

2 Charakterisierungsmethoden

Die Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung k_n lässt sich bei bekanntem Parameter a bestimmen (G19):

$$k_n = 1/a \quad (\text{G19})$$

Hinweise auf die Art der Keimbildung können aus den Werten des Parameters b gewonnen werden. Beträgt der Wert von $b \approx 15$, liegt eine heterogene Keimbildung vor. Ist $b \approx 20$, handelt es sich um eine homogene Keimbildung und bei $b > 20$ findet die Keimbildung autokatalytisch statt.

- [1] Wroblewski T.; Clauß, O.; Crotack, H.-A.; Ertel, A.; Fandrich, F.; Genzel, C.; Hradil, K.; Ternes, W.; Woldt, E. *Nucl. Instrum. Meth.* A428, **1999**, 570.
- [2] Olsen, J. S.; Buras, B.; Gerward, L.; Steenstrup, S. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1981**, 14, 1154.
- [3] Smaart, L.; Moore, E. *Einführung in die Festkörperchemie*, 1 Aufl. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- [4] X-Area version 1.44, **2008**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [5] XPREP version 5.1, **1997**, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA.
- [6] X-RED version 1.19, X-SHAPE version 1.06, X-Step32 version 1.05b, **1999**, Stoe & Cie, GmbH, Darmstadt, Germany.
- [7] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [8] WinXPOW version 2.11, **2005**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [9] Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 1197.
- [10] Coelho, A. A. TOPAS-Academic version 4.1, **2007**, Coelho Software, Brisbane, Australia.
- [11] Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [12] Pennington, W. T. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 1028.
- [13] Materials Studio version 5.0, **2009**, Accelrys Inc. San Diego, CA, USA.
- [14] Allen, F. H.; Johnson, O.; Shields, G. P.; Smith, B. R.; Towler, M. *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 335.
- [15] <http://checkcif.iucr.org/> [23.01.2012]
- [16] Patterson, A. L. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [17] Hauptman, H.; Karle, J. *Phys. Rev.* **1950**, 77, 491.
- [18] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*, 5 Aufl. Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**.
- [19] Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65.
- [20] Allmann, R. *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2 Aufl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [21] Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung*, 5 Aufl. Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig, **1994**.
- [22] Falta, J.; Möller, T. *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, 1 Aufl. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [23] <http://doris.desy.de/> [20.11.2011]
- [24] Hancock, J.D.; Sharp, J.H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74.
- [25] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- [26] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- [27] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
- [28] Eroféev, B.V. *C. R. Dokl. Akad. Sci. URSS* **1946**, 52, 511.
- [29] Sharp, J.H.; Brindley, G.W.; Achar, B.N.N. *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 379.

- [30] Francis, R.J.; O'Brien, S.; Fogg, A. M.; Halasyamani, P. S.; O'Hare, D.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002.
- [31] Koch, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 225.
- [32] Kiebach, R.; Pienack, N.; Bensch, W.; Grunwaldt, J.-D.; Michailovski, A.; Baker, A.; Fox, T.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022.
- [33] Norby, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5215.
- [34] Gualtieri, A. F. *Phys. Chem. Minerals* **2001**, *28*, 719.

3 Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit neu entdeckten Verbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert. Hierzu wurde sowohl die konventionelle Heizmethode als auch in einigen Fällen das Heizen mit Mikrowellenstrahlung angewandt. Die Solvothermalsynthese unter konventionellen und mikrowellengestützten Bedingungen wird in diesem Abschnitt daher näher erläutert. Weiterhin werden die Hochdurchsatzmethodik und die dafür verwendeten Gerätschaften ebenso wie die Apparatur der *in situ* EDXRD-Messungen beschrieben.

3.1 Solvothermal- / Hydrothermalsynthese

Die Solvothermal- bzw. Hydrothermalsynthese ist neben anderen Synthesemethoden wie der Sol-Gel-Methode¹ oder der keramischen Hochtemperatursynthese² von besonderem Interesse. Im 19. Jahrhundert wurde diese Methode bereits in der Synthese mineralischer Materialien angewandt.³ Sie wird unter anderem eingesetzt, um poröse Materialien wie z. B. Zeolithe⁴ oder anorganisch-organische Hybridverbindungen⁵ darzustellen.

Die Solvothermalsynthese findet oberhalb des Siedepunktes des eingesetzten Lösungsmittels statt.^{6,7} Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, spricht man von einer Hydrothermalsynthese. Hierbei wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von 100 – 250 °C gearbeitet. Es baut sich innerhalb des Reaktionsgefäßes ein autogener Druck auf, welcher von der Reaktionstemperatur, dem Füllgrad des Reaktionsgefäßes, aber auch von denen in der Reaktionsmischung gelösten Salze abhängig ist. Auf Grund hoher Drücke innerhalb des Reaktionsgefäßes wird ein abgeschlossenes System benötigt, welches durch druckstabile Glasampullen oder Autoklaven realisiert wird. Die Eigenschaften des Lösungsmittels hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab, wie z. B. das Ionenprodukt des Wassers, welches mit zunehmender Temperatur steigt, die Viskosität aber gleichzeitig sinkt. Auf diese Weise wird bei im Vergleich zu Hochtemperatursynthesen relativ geringen Temperaturen eine ausreichend gute Diffusion der Reaktanten erreicht, wodurch kinetisch stabile Produkte dargestellt werden können.

3.2 Mikrowellengestützte Solvothermalsynthese

Üblicherweise werden in der konventionellen Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen unter solvothermalen Bedingungen Öfen als Heizquelle eingesetzt, welche einen Reaktorblock über die äußere Oberfläche aufheizen. Die Solvothermalsynthese unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung bietet hingegen eine energieeffizientere Synthesemethode, da hier die aufgebrachte Energie direkt in die Reaktionsmischung eingebracht wird. Der Heizvorgang ist dabei abhängig von den Ausgangsmaterialien, da verschiedene Materialien auf Grund ihrer dielektrischen Eigenschaften die Mikrowellenstrahlung unterschiedlich stark absorbieren können.⁸

Die solvothermale Synthese unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung zeigt einige Besonderheiten auf. Zum einen wird eine Beschleunigung der Produktbildung beobachtet,⁹ auf Grund dessen verschiedene Effekte, sogenannte thermische (kinetische) Effekte¹⁰ und nicht-thermische Mikrowelleneffekte,¹¹ diskutiert werden. Die thermischen Effekte beinhalten das sogenannte Überheizen, die Bildung von „Hot Spots“ und das selektive Heizen, welche aus dem sogenannten „inverted heat transfer“, Inhomogenitäten des Mikrowellenfelds innerhalb des Reaktionsmediums bzw. aus der Polarität der Materialien, resultieren. Die Deutung der nicht-thermischen Mikrowelleneffekte gestaltet sich im Gegensatz zu den thermischen Mikrowelleneffekten deutlich schwieriger, weshalb hier bislang verschiedene Theorien vorliegen.

Neben der verkürzten Reaktionszeit können bei der mikrowellengestützten Synthese weitere Besonderheiten wie die Phasenselektivität^{12,13} und die Kontrolle über die Kristallmorphologie^{14,15} sowie hohe Produktausbeuten beobachtet werden.¹⁶ Jung et al. demonstrierten die Phasenselektivität anhand der Bildung von SAPO-5, welches sich selektiv unter Einfluss von Mikrowellenstrahlung bildet.¹³ Den Einfluss von Mikrowellenstrahlung auf die Kristallmorphologie untersuchten Hwang et al. am Beispiel der Bildung von MFI-Zeolithen.¹⁴ Weiterhin kann in der Synthese kristalliner Partikel eine engere Partikelgrößenverteilung beobachtet werden.^{16,17} Dieses lässt sich auf eine erhöhte Nukleation^{18,19} oder auf ein einheitlicheres Kristallwachstum zurückführen.^{20,21} Die Anfänge der mikrowellengestützten Synthese liegen in der Synthese feinpulvriger Metalloxide²² sowie von Zeolithen²³ und Metall-Phosphaten.²⁴ Mittlerweile ist sie unter anderem eine etablierte Methode in der organischen Synthese^{25,26} sowie in der Darstellung anorganisch-organischer Hybridverbindungen.^{27,28}

Die Mikrowellenstrahlung kann ebenfalls zur postsynthetischen Modifizierung metallorganischer Gerüstverbindungen genutzt werden.²⁹

Einige Verbindungen in der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung synthetisiert. Hierzu wurde ein Gerät der Firma Biotage verwendet, ausgestattet mit einem automatischen Probenwechsler. Die Synthesen fanden in Mikrowellen-Glasreaktoren statt (Biotage, 0.5 – 2 mL), welche durch ein Teflonseptum und eine Aluminiumkappe abgedichtet wurden (Abb. 3.1).

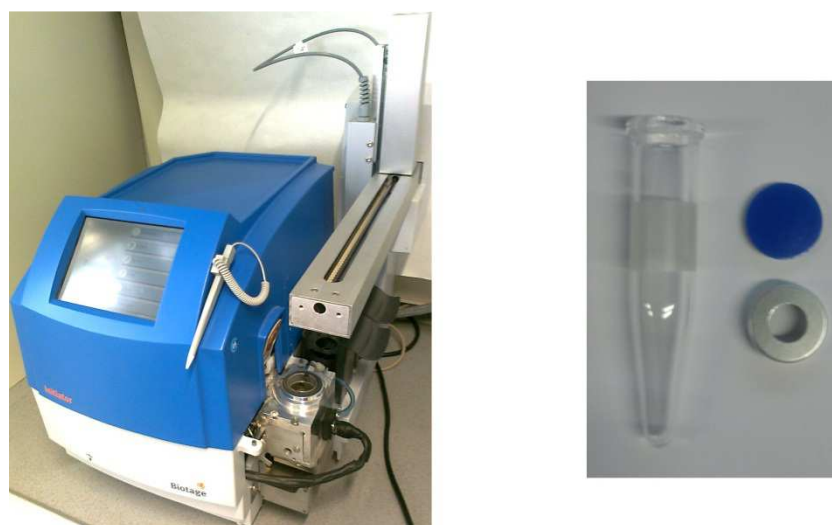


Abbildung 3.1 Links: Mikrowelle der Firma Biotage mit automatischem Probenwechsler. Rechts: Reaktionsgefäß für die Mikrowellensynthese (0.5 – 2 mL), welches durch ein Teflonseptum und eine Aluminiumkappe abgedichtet wird.

3.3 Hochdurchsatzmethodik für die Solvothermalsynthese

Die Bildung chemischer Verbindungen unter solvothermalen Bedingungen ist stark abhängig von einer Vielzahl verschiedener Reaktionsparameter wie z. B. der Temperatur, dem pH-Wert, den molaren Verhältnissen der Reaktanten, Gegenionen (Nitrate, Sulfate, Chloride etc.) oder den verwendeten Lösungsmitteln. Um eine Untersuchung eines größtmöglichen Parameterraums zu gewährleisten, wurde basierend auf der konventionellen Solvothermalsynthese die Hochdurchsatzmethodik unter solvothermalen Bedingungen entwickelt.³⁰

Üblicherweise werden bei der konventionellen Methode einzelne Druckautoklaven mit einem Füllvolumen von mehr als 10 mL eingesetzt. Eine systematische Untersu-

chung eines Parameterraums bedingt somit einen hohen Zeitaufwand sowie einen hohen Verbrauch an Chemikalien. Die Hochdurchsatzmethodik vereinfacht die Durchführung einer systematischen Untersuchung, indem der Einsatz an Chemikalien minimiert wird und eine große Anzahl an Reaktionen parallel verläuft. Die Dosierung der Startmaterialien kann über eine Dosiereinheit automatisiert werden. Ein Hochdurchsatzautoklav, wie er zur Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen verwendet wurde, ist in Abb. 3.2 gezeigt.



Abbildung 3.2 Hochdurchsatzautoklav zur solvothermalen Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen. Links: Stahleinsatz mit 48 einzelnen Teflonreaktoren. Mitte: Stahleinsatz im unteren Bauteil des Autoklaven. Rechts: Verschraubter Hochdurchsatzautoklav.

Der Stahleinsatz des Hochdurchsatzautoklaven fasst 48 einzelne Teflongefäße, jedes mit einem maximalen Füllvolumen von 300 μL . Zur Abdichtung wird der Einsatz mit zwei unterschiedlich dicken Folien aus Teflon abgedeckt, anschließend der Autoklavendeckel aufgesetzt und der Hochdurchsatzautoklav unter Druck mit Hilfe einer Presse verschlossen.

Zur Optimierung eines Hochdurchsatzexperiments wurde ein Ablauf entwickelt, welcher in Abb. 3.3 schematisch dargestellt ist.

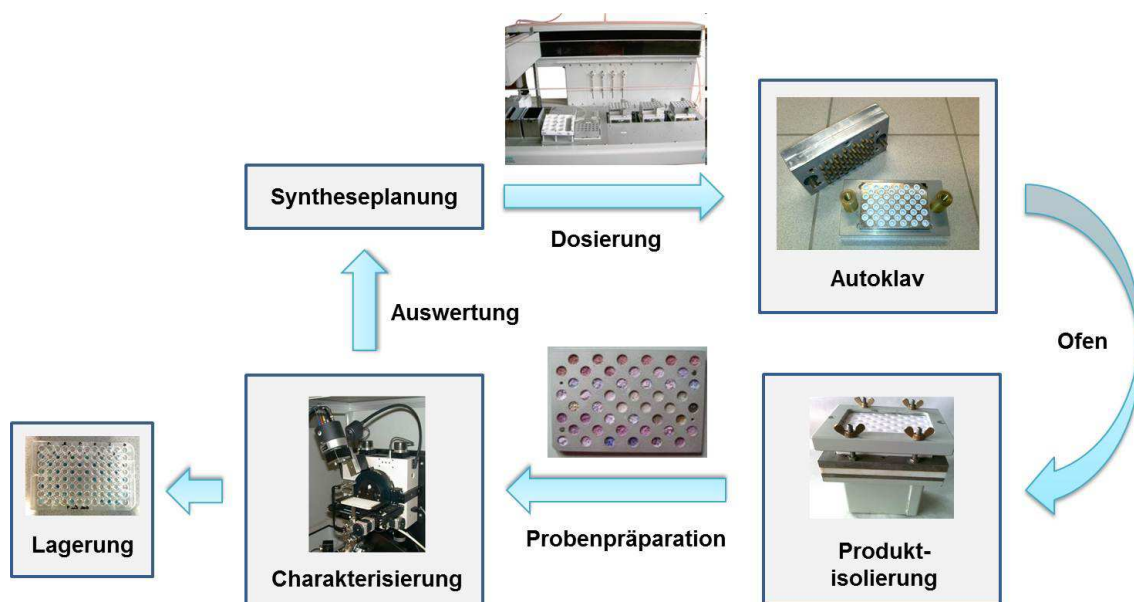


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Ablaufs eines Hochdurchsatzexperiments (In Anlehnung an die Dissertation von Dr. Sonnauer³¹).

An erster Stelle steht die Syntheseplanung, um ein chemisch sinnvolles Experiment durchzuführen. Hierzu zählt die Überlegung, welche Startmaterialien in welchem Umfang eingesetzt werden. Üblicherweise wird bei der Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen zunächst ein sogenanntes „Screening“ durchgeführt, bei dem das gleiche Linkermolekül in Kombination mit verschiedenen Metallsalzen eingesetzt wird. Hat sich ein Metallion als passender Reaktionspartner herausgestellt, werden verschiedene Gegenionen wie Nitrate, Sulfate, Chloride etc. eingesetzt. Anschließend können Parameter wie der pH-Wert, die molaren Verhältnisse der Reaktanten, die Konzentration und der Einsatz verschiedener Lösungsmittel untersucht werden. Nach erfolgreicher Syntheseplanung erfolgt die Dosierung über eine automatische Dosiereinheit, anschließend wird der Autoklav einem Temperaturprogramm mittels eines programmierbaren Ofens unterzogen. Nach beendeter Reaktion werden die Produkte mit Hilfe eines Filtrierblockes isoliert und auf einen Probenträger überführt (Abb. 3.4). Die Produkte werden vollautomatisch durch Röntgenbeugung mittels eines Hochdurchsatz-Pulverdiffraktometers charakterisiert. Abschließend werden die Produkte zur Lagerung in 96-well Mikrotiterplatten überführt.

3 Experimenteller Teil

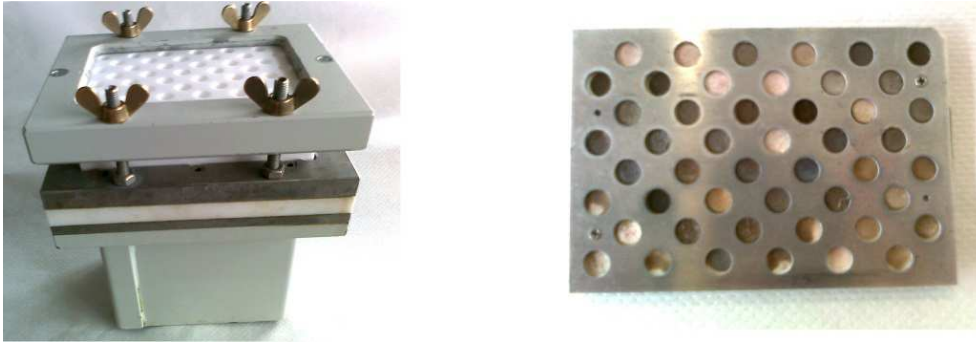


Abbildung 3.4 Links: Filtrierblock zur Probenisolierung. Rechts: Probenträger für die Röntgenpulverdiffraktometrie.

Die Auswertung eines Hochdurchsatzexperiments erfolgt durch die Beurteilung jedes gemessenen Pulverdiffraktogramms. Basierend auf den Ergebnissen der Röntgenbeugung können Kristallisationsdiagramme erstellt werden, anhand derer sich Phasenkristallisationsgebiete erkennen lassen und somit Rückschlüsse auf Reaktionstrends gezogen werden können. Dabei entspricht jeder Punkt in einem Kristallisationsdiagramm jeweils einer bestimmten Zusammensetzung der eingesetzten Reagenzien.

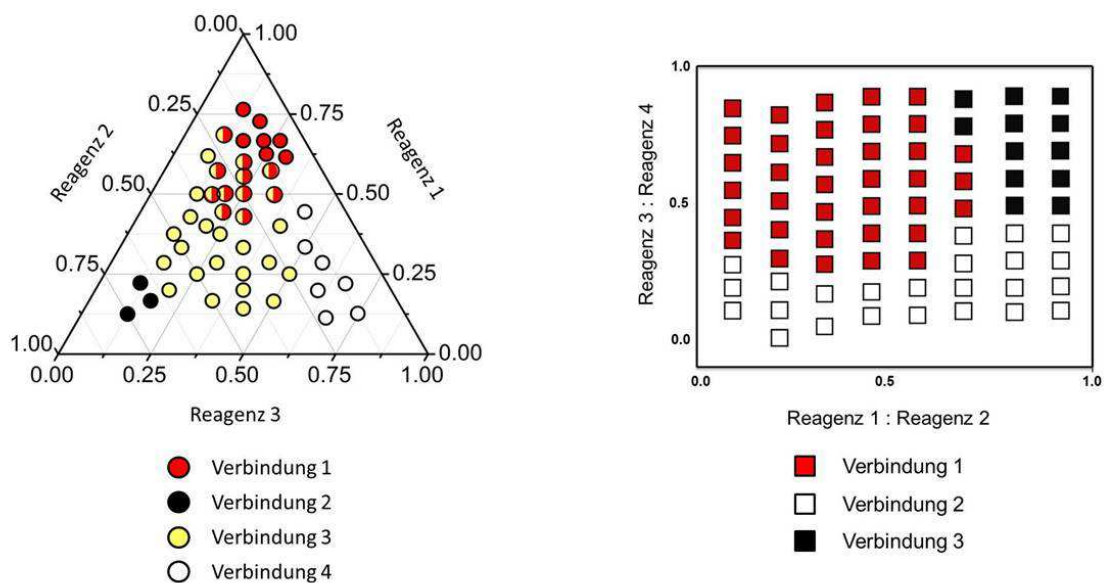


Abbildung 3.5 Kristallisationsdiagramme zur Auswertung von Reaktionstrends und Phasenkristallisationsgebiete.

Je nachdem wie viele verschiedene Reagenzien eingesetzt und dementsprechend viele Parameter verändert werden, können verschiedene Diagramme zur Darstellung gewählt werden. Bei Verwendung von drei Reagenzien und Variation ihrer molaren

Verhältnisse zueinander entsteht ein ternäres Diagramm, wie es links in Abb. 3.5 dargestellt ist. Werden vier verschiedene Reaktanten eingesetzt, lässt sich ein Kristallisationsdiagramm, wie in Abb. 3.5 rechts dargestellt, aufstellen. Auf den Achsen sind hier jeweils die Verhältnisse zweier Reaktanten zueinander aufgetragen. Die Anteile der Reaktanten bzw. Verhältnisse sind in beiden Diagrammen auf eins normiert.

Im Vorfeld der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme wurden Vorversuche in Form eines Metallsalzscreenings durchgeführt. Im Fall des Systems $M^{n+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ wurden die Nitratsalze der Metallionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} eingesetzt. Die Verhältnisse $M^{n+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ betragen jeweils 1 : 1 und 2 : 1 bei Volumenanteilen von 2-Propanol $\phi_{2\text{-propanol}} (V_{2\text{-propanol}} / (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{2\text{-propanol}}))$ 0.9 und 0.8. In dem zweiten System $M^{n+} / \text{Aminoalkylphosphonsäure} / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ wurden jeweils für 2-Aminoethyl- und 3-Aminopropylphosphonsäure die Metallsalz-Screenings mit den Nitratsalzen folgender Metallionen ausgeführt: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ . Die molaren Verhältnisse $M^{n+} / \text{Aminoalkylphosphonsäure} / \text{NaOH}$ betragen hierbei 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1 und 1 : 2 : 2. Zur Untersuchung des Einflusses des Gegenions wurden zusätzlich die Sulfat- und Chloridsalze der Metallionen Zn^{2+} , Cd^{2+} und Mg^{2+} mit den vorigen molaren Verhältnissen durchgeführt. Im Fall von Ca^{2+} wurden ebenfalls Sulfat- und Chloridionen in Verbindung mit dem Linkermolekül 2-Aminoethylphosphonsäure eingesetzt. Eine genauere Betrachtung unter Einsatz von 4-Aminobutylphosphonsäure wurde in Kombination mit den Nitratsalzen von Zn^{2+} , Mg^{2+} und Cd^{2+} auf Grund der vorigen Ergebnisse des Metall-Screenings durchgeführt. Für die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Studien wurde sich in allen Fällen für die Nitratsalze entschieden.

3.4 *In situ* Syntheseapparatur

Die Durchführung der *in situ* Experimente wurde mit Hilfe einer speziell hierfür entwickelten Apparatur realisiert.³² Diese besteht im Wesentlichen aus einer Reaktions-einheit und einem Thermostaten, welcher über zwei Schläuche mit der Reaktions-einheit verbunden ist. Die Temperierung der Reaktionseinheit erfolgt über einen Kupferblock mit Ölkreislauf. Auf diese Art und Weise kann ein Reaktionsgefäß erhitzt werden, welches in einem Aluminiumautoklav in die Reaktionseinheit gebracht wird.

3 Experimenteller Teil

Der Aluminiumblock sowie die Reaktionseinheit wurden im Arbeitskreis von Prof. Bensch speziell konstruiert, um keine Absorption der auftreffenden Synchrotronstrahlung zu verursachen. Der Druck innerhalb des Autoklaven wird mittels eines Druckmessers kontrolliert. Die Rührgeschwindigkeit kann über einen Motor unterhalb des Autoklaven, welcher über eine extern angebrachte Bedieneinheit gesteuert wird, reguliert werden. Der schematische Aufbau der Reaktionseinheit und die verwendete *in situ* Syntheseapparatur sind in Abb. 3.6 bzw. in Abb. 3.7 dargestellt. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen unter *in situ* Bedingungen wurden Schott-Duran Glasröhrchen (5 mL) verwendet.

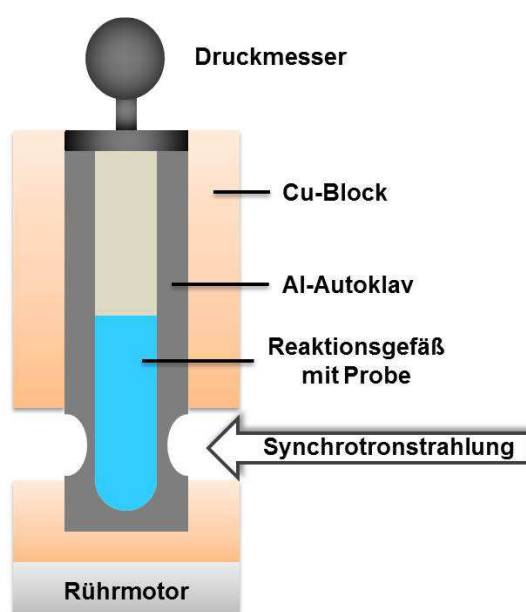


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau der Reaktionseinheit, bestehend aus Druckmesser, Kupferblock mit Heizkreislauf, Aluminiumautoklav, Rührmotor und Reaktionsgefäß (in Anlehnung an die Dissertation von Dr. Pienack³³).

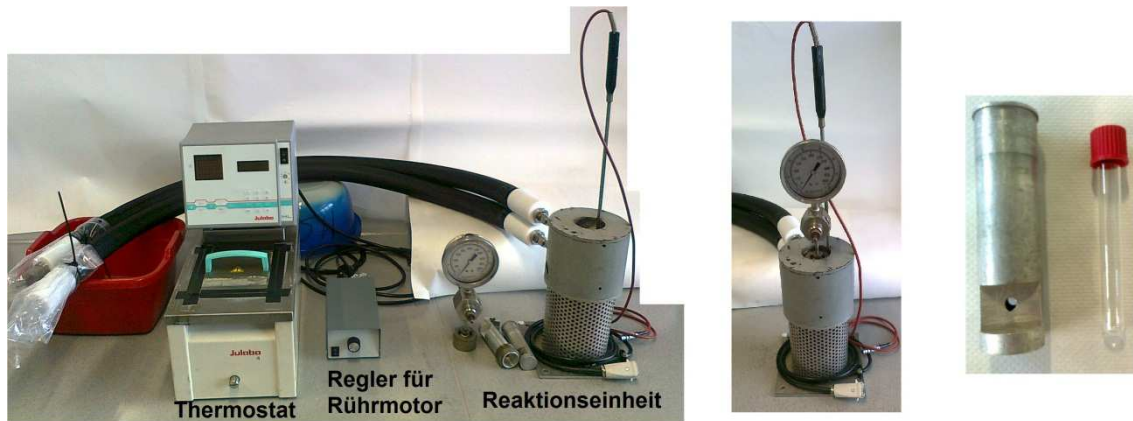


Abbildung 3.7 Links: *In situ* Syntheseapparatur mit Thermostat, Regler für den Rührmotor und Reaktionseinheit. Mitte: Reaktionseinheit mit Druckmesser. Rechts: Aluminiumautoklav und Glasreaktionsgefäß (Schott-Duran, 5 mL).

Die *in situ* Untersuchungen fanden im HASYLAB, DESY in Hamburg am Messplatz F3 statt, an welchem weiße Synchrotronstrahlung verwendet wird.³⁴ Hier wird die zu untersuchende Probe mit Hilfe eines motorisierten Tisches, welcher sich in x-, y- und z-Richtung verschieben lässt, optimal in den Strahlengang eingebracht. Mittels eines Kollimators kann die Strahlhöhe und -breite eingestellt werden. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgt durch einen ebenfalls beweglichen Germaniumdetektor.

- [1] Reda, S. M. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2010**, *13*, 417.
- [2] Sevastyanova, L. G.; Gulish, O. K.; Stupnikov, V. A.; Genchel, V. K.; Kravchenko, O. V.; Bulychev, B. M.; Lunin, R. A.; Tarasov, V. P. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 189.
- [3] de Senarmont, H. *Ann. Chim. Phys.* **1851**, *32*, 129.
- [4] Han, Y.; Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3003.
- [5] Serre, C.; Stock, N.; Bein, T.; Férey, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3159.
- [6] Rabenau, A. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [7] Walton, R. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230.
- [8] Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321.
- [9] Khan, N. A.; Haque, E.; Jhung, S. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2625.
- [10] de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, Á. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.
- [11] Herrero, M. A.; Kreamsner, J. M.; Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36.
- [12] Jhung, S. H.; Jin, T.; Kim, Y. H.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *109*, 58.
- [13] Jhung, S. H.; Chang, J. S.; Hwang, J. S.; Park, S. E. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *64*, 33.
- [14] Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Kim, D. S.; Kwon, Y. U.; Jhung, S. H.; Hwang, J. S.; Park, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 556.
- [15] Jhung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *89*, 9.
- [16] Khan, N. A.; Kang, I. J.; Seok, H. Y.; Jhung, S. H. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 1152.
- [17] Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. *ChemPhysChem.* **2006**, *7*, 296.
- [18] Cai, J.; Liu, J.; Gao, Z.; Navrotsky, A.; Suib, S. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4595.
- [19] Cundy, C. S.; Plaisted, R. J.; Zhao, J. P. *Chem. Commun.* **1998**, 1465.
- [20] Wang, H.; Zhang, H. R.; Zhu, J. J. *J. Cryst. Growth* **2001**, *233*, 829.
- [21] Tsai, T. G.; Shih, H. C.; Liao, S. J.; Chao, K. J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 333.
- [22] Komarneni, S.; Roy, R.; Li, Q. H. *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393.
- [23] Komarneni, S.; Li, Q. H.; Roy, R. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1903.
- [24] Querol, X.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A.; Plana, F.; Andres, J. M.; Juan, R.; Ferrer, P.; Ruiz, C. R. *Environmental Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2527.
- [25] Mehtaa, V. P.; van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4925.
- [26] Thaker, B.T.; Barvalia, R.S. *Spectrochim. Acta A.* **2011**, *84*, 51.
- [27] Seo, Y.-K.; Hundai, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *119*, 331.

- [28] Kim, D. O.; Ahn, G. R.; Jeon, H. J.; Kim, J. S.; Kim, D. W.; Jung, M. S.; Lee, S. W.; Shin, S. H. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 76.
- [29] Kim, M.; Garibay, S. J.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 729.
- [30] Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.
- [31] Sonnauer, A. *Dissertation*, Kiel, **2008**, 15.
- [32] Engelke, L.; Schäfer, M.; Schur, M.; Bensch, W. *Chem. Mater* **2001**, 13, 1383.
- [33] Pienack, N. *Dissertation*, Kiel, **2008**, 29.
- [34] Olsen, J. S.; Buras, B.; Gerward, L.; Steenstrup, S. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1981**, 1154.

4 Kumulativer Hauptteil

Der kumulative Hauptteil gliedert sich in die beiden Punkte Metall-Organogermanate und Metall-Aminoalkylphosphonate. Es wird in jedem Abschnitt ein Überblick über diese beiden Themengebiete gegeben, literaturbekannte Verbindungen beschrieben sowie die im Rahmen der Dissertation publizierten Veröffentlichungen vorgestellt. Außerdem wird zu Beginn des Kapitels auf die *in situ* Untersuchungen speziell anorganisch-organischer Hybridmaterialien eingegangen, da diese Methode in beiden hier vorgestellten Gebieten angewandt wurde.

4.1 *In situ* EDXRD-Studien

Das Verständnis chemischer Reaktionen ist von zentralem Interesse in der Festkörperchemie. Da diese Reaktionen häufig in abgeschlossenen Systemen, wie z. B. Druckautoklaven stattfinden, ist es lediglich möglich das Endprodukt zu beurteilen und an Hand dessen Optimierungsmöglichkeiten für die Synthese zu finden. Einflüsse der Reaktionsparameter wie der Temperatur, der Konzentration der Startmaterialien oder auch des pH-Werts können nicht direkt erkannt werden. Kurzlebige Präkursoren oder Intermediate können ebenso nicht beobachtet werden. Informationen über den Reaktionsmechanismus und kinetische Parameter wie die Geschwindigkeitskonstante oder die Aktivierungsenergie können aus diesen sogenannten „Black-box“-Systemen ebenfalls nicht ermittelt werden. Eine Möglichkeit chemische Reaktionen *in situ* zu verfolgen bietet die energiedispersive Röntgenbeugung, mit welcher bis dato verschiedenste Systeme untersucht wurden.

Die Bildung von Zeolithen und zeolithischen Materialien wie Aluminophosphate werden seit den neunziger Jahren mit der *in situ* EDXRD-Methode untersucht.^{1,2,3,4} Bereits 1992 wendeten Munn et al. diese Methode an, um die Kristallisation von Sodalith und Zeolith A aus Kaolinit bzw. aus einem amorphen Aluminosilicat-Gel zu verfolgen.⁵ Die Umwandlung von Zeolith LTA in einer wässrigen LiCl-Lösung zu Zeolith Li-A(BW) ($\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde 1997 unter hydrothermalen Bedingungen von P. Norby untersucht.⁶ Aus den Ergebnissen ließen sich die Geschwindigkeitskonstante sowie Informationen über den Reaktionsmechanismus extrahieren. Effekte der Templatkonzentration während der Synthese und der Temperatureinfluss auf die Bildung von Zeolith A und verschiedenen dotierten AIPO-5 Systemen $\text{Me}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ (M

= Mn, Co) wurden von Davies et al. genauer betrachtet.⁷ Walton et al. erforschten unter anderem die Kristallisation von Zeolith A aus amorphen Aluminosilicatgelen in einem Temperaturbereich von 80 – 120 °C.⁸ Der Einfluss der Reaktionsbedingungen wie die Silicaquelle und die NaOH-Konzentration standen hierbei im Fokus.

Neben der Erforschung der Zeolithmaterialien steht die Kristallisation verschiedenster Systeme, wie z. B. nanoskaliger TiO₂-Partikel⁹ sowie nanoskaliger W/Mo-Oxide,^{10,11} dünner Filme¹² und Thiometallate¹³ im Mittelpunkt des Interesses. Kiebach et al. verfolgten beispielsweise die hydrothermale Reaktion von Ammoniummetawolframat ((NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀]·~3H₂O) mit MoO₃·2H₂O zu nanoskaligen W/Mo-Oxidpartikeln ((NH₄)_x(W,Mo)O₃).¹⁰ Hierbei wurden der Einfluss verschiedener Reaktionstemperaturen (170 – 190 °C) und das molare Verhältnis der Startmaterialien (W : Mo = 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1) auf die Kristallisation genauer betrachtet. Unter anderem wurde bei einem molaren Verhältnis von W : Mo = 1 : 1 während der Produktbildung ein Intermediat beobachtet. Außerdem wurden *in situ* EDXRD-Messungen der Kristallisation verschiedener Thiometallate, wie z. B. Mn₂Sb₂S₅·L (L = 1,3-Diaminopropan, N-Methyl.1,3-diaminopropan),¹⁴ [Co(C₆H₁₈N₄)] [Sb₂S₄]¹⁵ sowie (DBNH)₂Sn₃S₆ und (DBNH)₂Cu₆Sn₂S₈ (DBN = 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-7-en)¹⁶ durchgeführt.

In jüngster Zeit wurden die *in situ* Studien auf anorganisch-organische Hybridverbindungen und im Speziellen auf die Substanzklasse der MOFs ausgeweitet. Unter Verwendung von 4-Phosphonobutylsulfonsäure und Sm³⁺-Ionen wurde im Arbeitskreis von Prof. Stock von Feyand et al. die Kristallisation des Metall-Phosphonosulfonats Sm(O₃P-C₄H₈-SO₃)(H₂O) unter Verwendung konventionellen und mikrowellenunterstützten Heizens untersucht.¹⁷ Aus diesem Arbeitskreis stammen ebenfalls Ergebnisse von Ahnfeldt et al. zu Studien über die Bildung von CAU-1-(OH)₂ ([Al₈(OH)₄(OCH₃)₈-(BDC(OH)₂)₆]·xH₂O)¹⁸ und CAU-1-NH₂ ([Al₈(OH)₄(OCH₃)₈(BDC(NH₂))₆]·xH₂O)¹⁹ (BDC=1,4-Benzoldicarboxylat) unter Anwendung konventionellen und mikrowellengestützten Heizens. Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung zur Synthese führte hierbei zu kürzeren Induktions- und Reaktionszeiten. Die berechneten Aktivierungsenergien waren für beide Synthesewege und Systeme in einer Größenordnung von 136 kJ/mol nahezu gleich. Millange et al. berichteten über die *in situ*-Studie der Kristallisation von MOF-14 (Cu₃(BTB)₂(H₂O)₃·(DMF)₉(H₂O)₂, (BTB=4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoat)) einer Cu(II)-Verbindung, welche aus zwei

interpenetrierenden Netzwerken besteht.²⁰ Die Studie wurde in einem Temperaturbereich von 110 – 140 °C unter konventionellem Heizen durchgeführt, wobei sich MOF-14 bei allen Temperaturen bildete, sich die Verbindung jedoch bei einer Temperatur von ≤ 120 °C nach längerem Heizen wieder auflöste. Die kinetische Analyse erfolgte hierbei nach Gualtieri,²¹ wonach der Kristallisationsprozess in die beiden Teilprozesse Keimbildung und Kristallwachstum aufgeteilt wird und für jeden Prozess separat eine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden kann. Die gleiche Arbeitsgruppe veröffentlichte Ergebnisse zu *in situ* Studien von HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BTC=1,3,5-Benzoltricarboxylat)) und Fe-MIL-53 ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$).²² Während über die Kristallisation von HKUST-1 eine kinetische Studie durchgeführt wurde, entstand während der Bildung von Fe-MIL-53 ein Intermediat, welches durch Quenchen der Reaktion isoliert werden konnte. Walton et al. beschäftigen sich in der neuesten Arbeit (2011) mit der Aufnahme flüssiger Alkohole des flexiblen Netzwerks Fe-MIL-53.²³ Hierbei wurden jeweils Methanol, Ethanol, Propanol und 2-Propanol über ein automatisches Pumpsystem zu einer Fe-MIL-53 Dispersion gegeben und die strukturellen Änderungen durch *in situ* EDXRD-Messungen verfolgt. Ebenfalls berichteten Juan-Alcañiz et al. über die Einkapselung. Sie untersuchten die Einkapselung des Keggin-Polyanion Phosphorwolframsäure Hydrat ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$) in das NH_2 -MIL-101(Al) Netzwerk.²⁴

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten *in situ* EDXRD-Studien behandeln die Kristallisation von Metall-Organogermanaten und Metall-Aminoalkylphosphonaten. Zu diesen beiden Substanzklassen liegen bislang keine *in situ* EDXRD-Untersuchungen vor.

4.2 Metall-Organogermanate

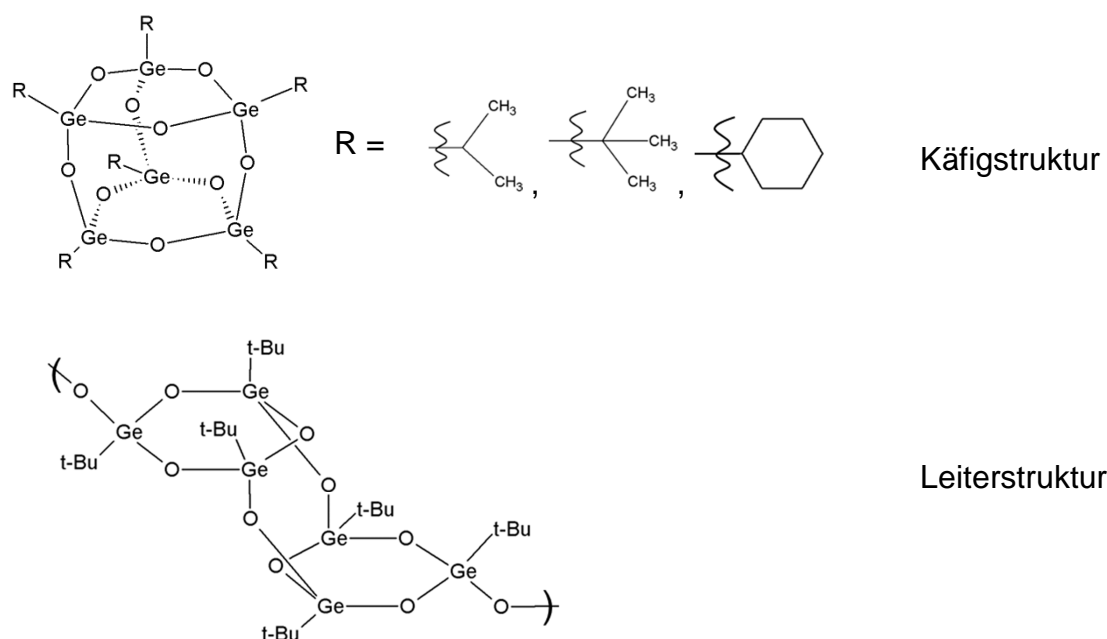
Ein Forschungsgebiet zur Synthese offener Gerüststrukturen stellen Germanate dar, in denen organische Amintemplate zum Aufbau der Struktur beitragen. Die Idee templierte Germanatstrukturen aufzubauen beruht auf den Synthesen silicatischer Molekularsiebe in Gegenwart strukturdirigierender Reagenzien.^{25,26} Die Germanate weisen hierbei einige Unterschiede zu den Silicaten auf. Während Silicium üblicherweise 4-fach koordiniert ist, kann die Koordinationszahl des Germaniums von vier bis sechs variieren. Es können sich folglich GeO_4 -Tetraeder, GeO_5 quadratische Pyramiden oder trigonale Bipyramiden sowie GeO_6 -Oktaeder-Einheiten bilden. Außerdem

weisen die Germanate sowohl längere Metall-Sauerstoff-Abstände als auch kleinere Ge-O-Ge-Winkel auf. Demnach resultiert eine größere Flexibilität in der Ge-O-Bindung. Häufig werden in Germanaten auf Grund dieser Eigenschaften sogenannte 3er-Ring-Baueinheiten gefunden.²⁷ Die Ursprünge organisch templierter Germanatsynthesen liegen in den Arbeiten von Xu et al., welche 1991 die ersten GeO₂-Netzwerke mit eingebauten Templaten (Etyhlendiamin, 1,3-Propylendiamin und Tetramethylammonium) darstellten.^{27,28} Seit diesem Zeitpunkt wurde sich intensiv mit der Darstellung neuer templathaltiger Germanatstrukturen beschäftigt. Insbesondere wurde der Einbau verschiedener Metallionen in die Gerüststruktur untersucht, um neue Eigenschaften und Strukturvielfalten zu erhalten.^{29,30,31,32} Yang et al. publizierten verschiedene offene Gerüststrukturen basierend auf Germaniumoxid-Clustern: In₂Ge₆O₁₅(OH)₂(H₂dien) (dien = Diethylenetriamin),³³ [Cd₂(C₂N₂H₈)₃][Ge₉O₁₈(OH)₄],³⁴ (CH₃NH₃)₂[Ge(B₄O₉)].³⁵ Bereits 2003 veröffentlichten Pitzschke et al. das In-haltige Germanat In₂Ge₆O₁₅(en)₂ (en = Ethylendiamin)³⁶ und im gleichen Jahr (1,2-DAPH₂)₂Ge₉(OH)₄O₁₈·2H₂O (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan).³⁷ Üblicherweise wird Germaniumdioxid als Germaniumquelle zum Aufbau der Germanatstrukturen verwendet. Die Amin-Templatmoleküle werden dabei in die Struktur mit eingebaut und befinden sich in den Zwischenräumen der einzelnen Baueinheiten, wo sie zur Stabilisierung der Gerüststruktur dienen.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen, basierend auf Germanium-Sauerstoff Einheiten unter Einbau verschiedener Metallionen, bietet die Verwendung organisch funktionalisierter Germanate als Linkermoleküle. Organische Einheiten, z. B. Alkylcarbonsäuren, die direkt an das Germaniumatom gebunden sind (Ge-C-Bindung), können an Metallionen koordinieren und sich auf diese Art und Weise zu neuen Netzwerken verknüpfen. Während in Anlehnung hierzu organofunktionalisierte Silicatstrukturen bereits intensiv erforscht werden,³⁸ liegen vergleichsweise wenige Arbeiten über entsprechende Germanate vor. Passende Vertreter von organofunktionalisierten Germanaten sind Organogermasesquioxide mit der allgemeinen Zusammensetzung (RGe)₂O₃, wobei R eine beliebig organische Gruppe darstellt.^{39,40} Die Bezeichnung Sesquioxid steht für das Verhältnis von Ge : O, welches 1 : 1.5 beträgt. Sie sind die analogen Verbindungen der Silsesquioxide, welche durch Hydrolyse von Trichloro- bzw. Trialkoxysilane entstehen.⁴¹ Dementsprechend lassen sich Organogermasesquioxide durch Hydrolyse von Trich-

lorgermanen ($RGeCl_3$, R = organischer Rest) darstellen. Ähnlich wie die Organosilsesquioxide liegen die Organogermasesquioxide meist in einer Käfig- oder Leiterstruktur vor. Die in der Literatur bekannten Germasesquioxide mit Käfig- oder Leiterstrukturen beinhalten hydrophobe organische Gruppen, wie z. B. tert-Butyl-, iso-Propyl- oder cyclo-Hexylgruppen⁴⁰ (Tab. 4.2.1).

Tabelle 4.2.1 Käfig und Leiterstruktur literaturbekannter Organogermasesquioxide⁴⁰



Es existiert allerdings ein kommerziell erhältliches Germasesquioxid, welches in einer Schichtstruktur kristallisiert und zudem Carboxylgruppen trägt, die in der Lage sein sollten Metallionen zu koordinieren: Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) ($(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$).⁴² Diese Voraussetzungen machen Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) zum idealen Kandidaten für die Synthese germanatbasierter anorganisch-organischer Hybridverbindungen.

4.2.1 Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid)

Die Synthese des Metalloliganden Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) ($(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$) wurde erstmals durch Asai et al. im Jahre 1974 durch die Reaktion von Trichlorgerman mit Acrylnitril und einer anschließenden Hydrolysereaktion realisiert.⁴³ Tsutsui et al. klärten zwei Jahre später mittels Einkristallstrukturanalyse die Kristallstruktur auf (monoklin, $C2/c$, $a = 9.180(7)$, $b = 4.838(3)$

$c = 22.694(14) \text{ \AA}$, $\beta = 90.87(3)^\circ$, $V = 1007.79(117) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$).⁴² Die Struktur von Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) besteht aus Schichten in der a,b -Ebene, welche aus 6er-Ringen aus eckenverknüpften GeO_3C -Tetraedern aufgebaut sind (Abb. 4.2.1, links). Die Carboxylreste ragen ober- und unterhalb der Schichten entlang der c -Achse in den Schichtzwischenraum, wo sie in Wasserstoffbrückenbindungen involviert und für den Zusammenhalt der Schichten verantwortlich sind (Abb. 4.2.1, rechts).

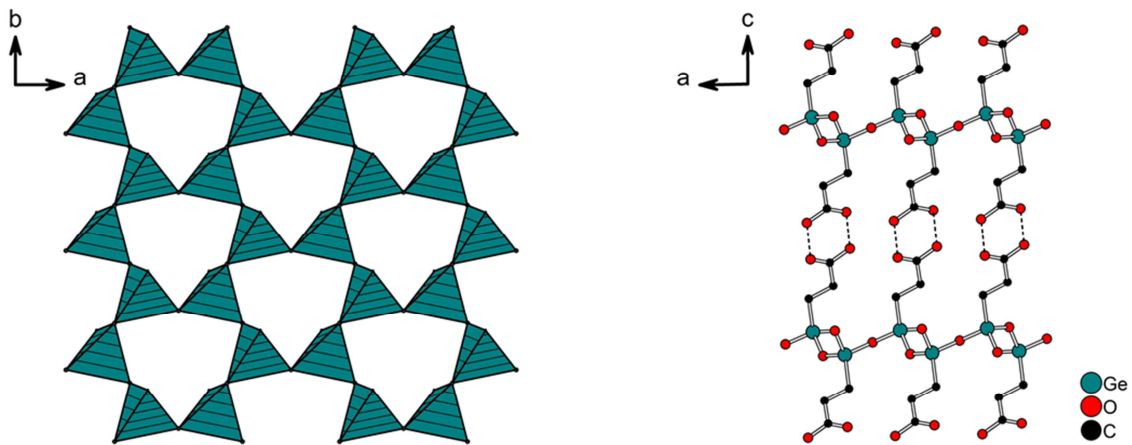


Abbildung. 4.2.1 Links: Schicht in Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid), aufgebaut aus 6er-Ringen aus eckenverknüpften GeO_3C -Tetraedern (schraffiert, blau). Rechts: Blick entlang der b -Achse. Ober- und unterhalb der Ge-O-Schichten ragen die Carboxylreste in den Schichtzwischenraum, wo sie in H-Brückenbindungen involviert sind (gestrichelte Linien). H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Die Struktur der Ge-O-C-Schichten in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ erinnert stark an den Aufbau von Schichtsilicaten. Im Gegensatz zu den Silicaten, in welchen eine durchschnittliche Bindungslänge der Si-O-Bindung von 1.62 \AA bei einem tetraedrisch umgebenen Siliciumion gefunden wird, ist die Ge-O-Bindung in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ mit 1.75 \AA im Durchschnitt etwas länger. Die Zunahme der Bindungslänge ist bedingt durch den größeren Radius des Germaniumatoms. Demzufolge resultiert ebenfalls eine schwächere Ge-O-Bindung im Vergleich zu der Si-O-Bindung in Silicaten.⁴⁴ Die Schichten in Silicatstrukturen können ähnlich wie in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ durch organische Reste funktionalisiert sein.⁴⁵ Die Synthese erfolgt hierbei üblicherweise durch die Hydrolyse organofunktionalisierter Alkoxysilane unter Verwendung von Templaten. Ken et al. stellten beispielsweise aminopropylfunktionalisierte Schichtsili-

cate durch Hydrolyse von 3-Aminopropyltrimethoxysilan und Natriumdodecylsulfat (Templat) dar.⁴⁶ Hierbei ist zu erwähnen, dass es sich nicht um ein Silsesquioxid handelt. Im Vergleich zu $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, das eine Schichtstruktur aufweist, bilden Silsesquioxide, mit der allgemeinen Form $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (R = organischer Rest, n = gerade Zahl ≥ 4) keine Schichten aus.^{47,48} Sie lassen sich in zwei Kategorien einteilen: 1) in Nicht-Käfigstrukturen und 2) in Käfigstrukturen (Abb. 4.2.2). Im Fall der Nicht-Käfigstrukturen bilden sich entweder Leiterstrukturen sowie partielle Käfige aus oder die SiOR -Polyeder ordnen sich in einer zufälligen Abfolge an. Im Fall der Käfigstrukturen sind verschiedene Varianten möglich, beispielsweise trigonal prismatische (Si_6O_9) -Käfige, kubische $(\text{Si}_8\text{O}_{12})$ -Käfige oder doppel-fünfring $(\text{Si}_{10}\text{O}_{15})$ -Käfige.⁴¹

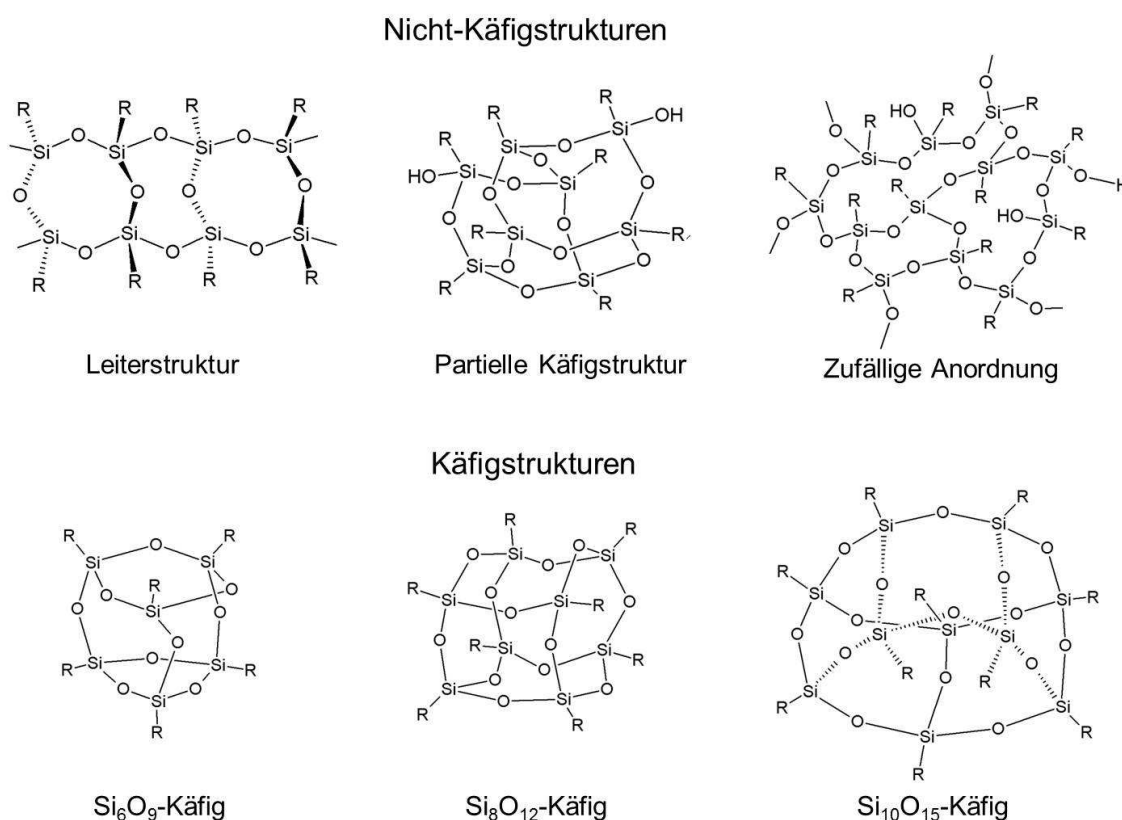


Abbildung 4.2.2 Typische Nicht-Käfig und Käfigstrukturen von Silsesquoxiden.^{47,48}

Die Schichten in 2-Bis(carboxyethylgermanium sesquioxid) erinnern sehr an den Schichtaufbau in Silicaten und können daher nach der Klassifizierung der Silicate von Liebau benannt werden.⁴⁴ Die Klassifizierung der Silicate nach Liebau basiert auf der Verknüpfung der $[\text{SiO}_n]$ -Polyeder und beinhaltet mehrere Punkte:

- 1) Die *Koordinationszahl (Coordination Number) CN* des Siliciumatoms beträgt üblicherweise 4, manchmal auch 6.
- 2) Der *Verknüpfungstyp (Linkedness) L* eines $[\text{SiO}_n]$ -Polyeders gibt an wie viele Sauerstoffatome mit einem angrenzenden $[\text{SiO}_n]$ -Polyeder geteilt werden ($L = 0, 1, 2, 3$ für alleinstehende, eckenverknüpfte, kantenverknüpfte bzw. flächenverknüpfte Polyeder).
- 3) Die *Verknüpfungszahl (Connectness) s* bezeichnet die Anzahl an $[\text{SiO}_n]$ -Polyedern, die an ein $[\text{SiO}_n]$ -Polyeder gebunden sind. Ein $[\text{SiO}_4]$ -Polyeder kann die Werte $s = 0 - 4$ annehmen, ein $[\text{SiO}_6]$ -Polyeder kann die Werte $s = 0 - 6$ annehmen.
- 4) Die *Verzweigthheit (Branchedness) B* wird in zwei Kategorien eingeteilt. Während eine lineare Kondensation $[\text{SiO}_n]$ -Polyeder zu *unverzweigten uB (unbranched)* Ketten oder Ringen führt, spricht man bei einer nichtlinearen Verknüpfung von *verzweigten (branched)* Einheiten. Hier wird weiter unterschieden in *open-branched oB*, *loop-branched lB* oder *mixed-branched mB*.
- 5) Die *Dimensionalität (Dimensionality) D* kann Werte von 0 bis 3 annehmen: einzelne Polyeder ($D = 0$), Ketten ($D = 1$), Schichten ($D = 2$) und Netzwerke ($D = 3$). Für Ketten, Schichten und Netzwerke wird sie eindeutig durch den Ausdruck $D = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \infty & \infty & \infty \end{matrix}$ beschrieben.
- 6) Die *Multiplizität (Multiplicity) M* ist die Anzahl bestimmter Baueinheiten von Polyedern, Ketten, Ringe oder Schichten, die zu einem Verband der gleichen Dimensionalität verknüpft sind, z. B. zu Doppelketten, Dreifachketten, etc. Im Deutschen wird die Multiplizität ausgedrückt durch $M = 1$: *einfach*, $M = 2$: *zweifach*, $M = 3$: *dreifach*, etc. Im Englischen werden dementsprechend die Bezeichnungen *single*, *double*, *triple*, etc. verwendet.
- 7) Die *Periodizität (Periodicity) P* gibt die Anzahl der Tetraeder oder Ringe an, nach denen sich ein Strukturmotiv in einer Kette oder einem Ring wiederholt. Man spricht hier von *Kettenperiodizität* bzw. von *Ringperiodizität*. Die Anzahl der Tetraeder und somit der Wert der *Periodizität* wird in den Ausdrücken *einer*, *zweier*, *dreier*, *vierer*, *fünfer*, etc. angegeben.

Die Ge-O-C Schichten in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ können somit eindeutig nach Liebau benannt werden. Mit Hilfe eines speziell entwickelten Programms CRYSTANA,⁴⁹ das

aus den Atomkoordinaten der $[\text{GeO}_3\text{C}]$ -Polyeder die zugehörigen Parameter ermittelt, ergeben sich folgende Werte:

CN: 4, L: 1, B: uB, D: 2, P: 2, M: 1. Die Formel kann entsprechend geschrieben werden:



(Abb. 4.2.3). Demnach besteht die Struktur aus unverzweigten (uB) zweier ($P = 2$) einfach ($M = 1$) Schichten ($D = 2$).

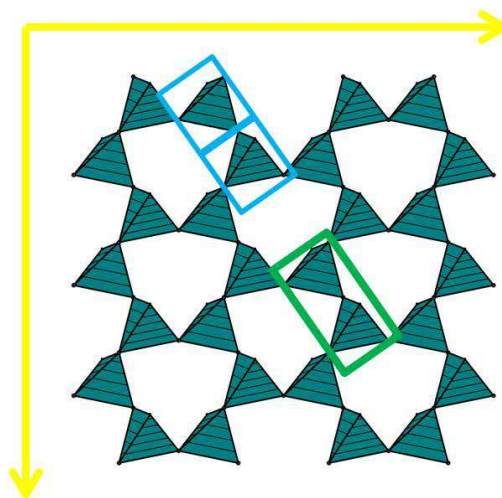


Abbildung 4.2.3 Schematische Darstellung der Dimensionalität, Periodizität und Multiplizität in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$.

4.2.2 Literaturbekannte Verbindungen auf Basis von $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$

Die Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis von Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) ist bislang ein weniger intensiv untersuchtes Forschungsfeld. So liegen hierzu aktuell fünf Veröffentlichungen von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen vor, wobei zwei Publikationen der vorliegenden Arbeit angehören.^{50,51,52} Yang et al. stellten verschiedene Hybridverbindungen unter Verwendung von Ln^{3+} - ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$), Pb^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen unter hydrothermalen Bedingungen dar. Der Einsatz von dreiwertigen Lanthanoidionen führte zu zwei verschiedenen Netzwerken mit $\{\text{Ln}_8\text{Ge}_{12}\}$ - bzw. $\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$ -Clustern.⁵⁰ $\{\text{Ln}_8\text{Ge}_{12}\}$ -Cluster wurden ausschließlich in einer einzigen Verbindung mit Nd^{3+} -Ionen beobachtet: $[\text{Nd}_8\text{Ge}_{12}(\mu_3\text{-O})_{24}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, welche ein interpenetrierendes Netzwerk aufweist. Unter Verwendung von Nd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} sowie Pyridin-2-carbonsäure als Additiv, wurden isostrukturelle Netzwerke mit $\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$ -Clustern erhalten ($[\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}(\mu_3\text{-O})_{24}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{ps})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{Cl}, 2\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ps = Pyridin-2-carbonsäure), in denen keine Interpenetration beobachtet wurde. Die gleiche Arbeitsgruppe stellte mit den zweiwertigen Kationen Pb^{2+} und Cd^{2+} ebenfalls neue Verbindungen dar: $\text{Pb}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ und $\text{Cd}_{1,5}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_5$.⁵¹ In der Ar-

beitsgruppe von Prof. Stock wurden zwei neue Hybridverbindungen unter solvothermalen Bedingungen basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ mit Zn^{2+} -Ionen synthetisiert, welche zwei verschiedene Struktur motive aufweisen: $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ und $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$.⁵² Einen Überblick der literaturbekannten Verbindungen gibt Tab. 4.2.2.

Der Einsatz von zweiwertigen Metallionen führte in der Synthese neuer Hybridverbindungen basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ bislang zu drei unterschiedlichen Struktur motiven (Abb. 4.2.4): 1) ein Austausch der Carboxylprotonen durch Metallionen führt zu einer Koordination der Carboxylatgruppen an die Metallionen zwischen den Ge-O-Schichten, 2) das Metallion wird direkt in die Ge-O-Schichten eingebaut; die Schichten sind untereinander durch die Carboxylatgruppen verbunden, 3) es findet eine Reorganisation der Ge-O-Schichten statt; die Metallionen sind zwischen den reorganisierten Ge-O-Schichten an die Carboxylatgruppe gebunden.

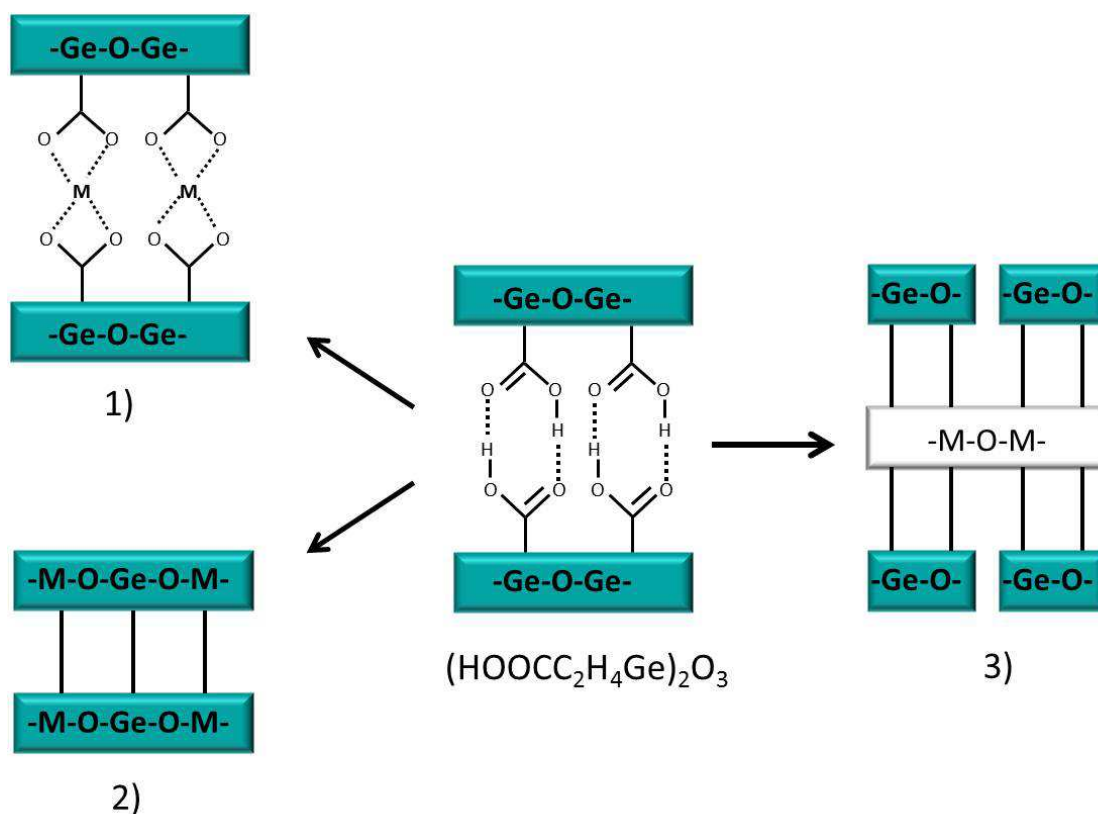


Abbildung 4.2.4 Struktur motive basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. 1) Austausch von H^+ der Carboxylatgruppe durch Metallionen, 2) Einbau von Metallionen in die Ge-O-Schichten, 3) Reorganisation der Ge-O-Schichten.

Tabelle 4.2.2 Übersicht der literaturbekannten Verbindungen basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$[\text{Nd}_8\text{Ge}_{12}(\text{X})] \cdot \text{y}^{50}$	$Ia\bar{3}$	34.183(3)	34.183(3)	34.183(3)	90	90	90
$[\text{Nd}_{11}\text{Ge}_{12}(\text{Y})] \text{x}^{50}$	$I\bar{4}3m$	32.192(2)	32.192(2)	32.192(2)	90	90	90
$[\text{Pr}_{11}\text{Ge}_{12}(\text{Y})] \text{x}^{50}$	$I\bar{4}3m$	32.279(11)	32.279(11)	32.279(11)	90	90	90
$[\text{Eu}_{11}\text{Ge}_{12}(\text{Y})] \text{x}^{50}$	$I\bar{4}3m$	32.022(11)	32.022(11)	32.022(11)	90	90	90
$[\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{12}(\text{Y})] \text{x}^{50}$	$I\bar{4}3m$	32.014(4)	32.014(4)	32.014(4)	90	90	90

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3^{51}$	$P\bar{1}$	4.908(1)	7.241(1)	14.942(1)	81.50(3)	85.91(3)	86.12(3)
$\text{Cd}_{1.5}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_5^{51}$	$C2/c$	24.577(4)	4.9372(3)	27.131(5)	90	110.94(9)	90
$\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3^{52}$	$P2_12_12_1$	4.908(1)	8.894(2)	24.049(2)	90	90	90
$\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})^{52}$	$P2_12_12_1$	5.170(1)	8.248(2)	16.228(3)	90	90	90

$X = (\mu_3\text{-O})_{24}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_7$

$y = 13\text{H}_2\text{O}$

$Y = (\mu_3\text{-O})_{24}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{ps})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}$ (ps = Pyridin-2-carboxylat)

$x = (\text{Cl}, 2\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Im Folgenden Abschnitt werden die literaturbekannten Verbindungen basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ und zweiwertigen Metallionen kurz vorgestellt.

$\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. Alternierende Schichten bestehend aus GeO_3C -Tetraedern und ZnO_4 -Tetraedern bauen diese Struktur auf. Die Ge-O-Schichten sind hierbei unverändert und weisen nach wie vor den Aufbau, wie in $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ auf. Die Carboxylatgruppen sind an die Zinkionen koordiniert (Abb. 4.2.5, links), die sich zwischen den Schichten befinden (Abb. 4.2.5, rechts). Diese Struktur ist ein Beispiel für das Strukturmotiv 1), welches durch Austausch der Carboxylprotonen mit Metallionen erhalten wird.

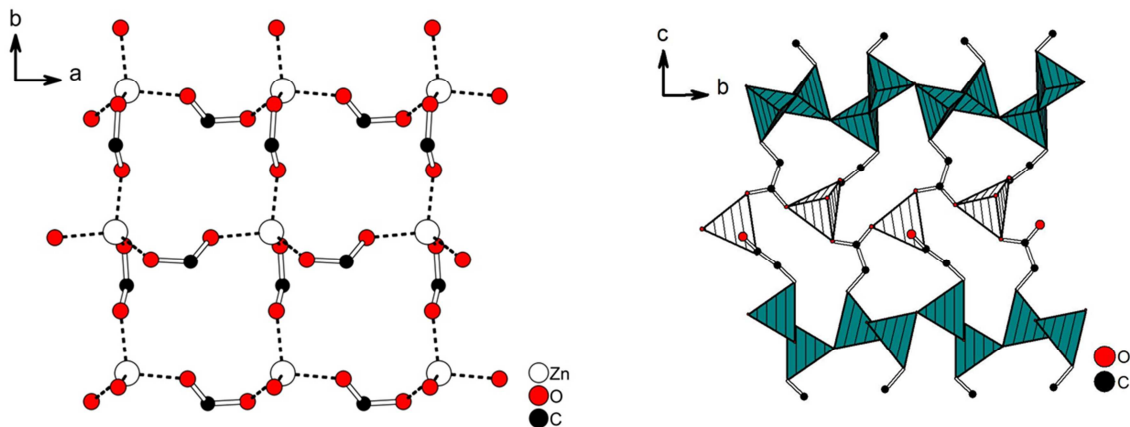


Abbildung 4.2.5 Links: Sicht auf die Schicht der an die Carboxylatgruppen koordinierten Zinkionen. Rechts: Strukturaufbau von $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. Die Carboxylatgruppen koordinieren an die Zinkionen (dargestellt als schraffierte, weiße ZnO_4 -Tetraeder) zwischen den GeO_3C -Schichten (schraffierte, blaue Tetraeder). H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

$\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$. Die Zinkionen sind hier direkt in die Ge-O-Schichten über drei Sauerstoffatome eingebaut (Abb. 4.2.6, links). Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre der Zinkionen zu ZnO_4 -Tetraedern, koordinieren die Carboxylatgruppen an die Zinkionen und verbinden so gleichzeitig die Schichten untereinander (Abb. 4.2.6, rechts). Hier wird das Strukturmotiv 2) gefunden, in dem die Metallionen direkt in die Ge-O-Schichten eingebaut werden.

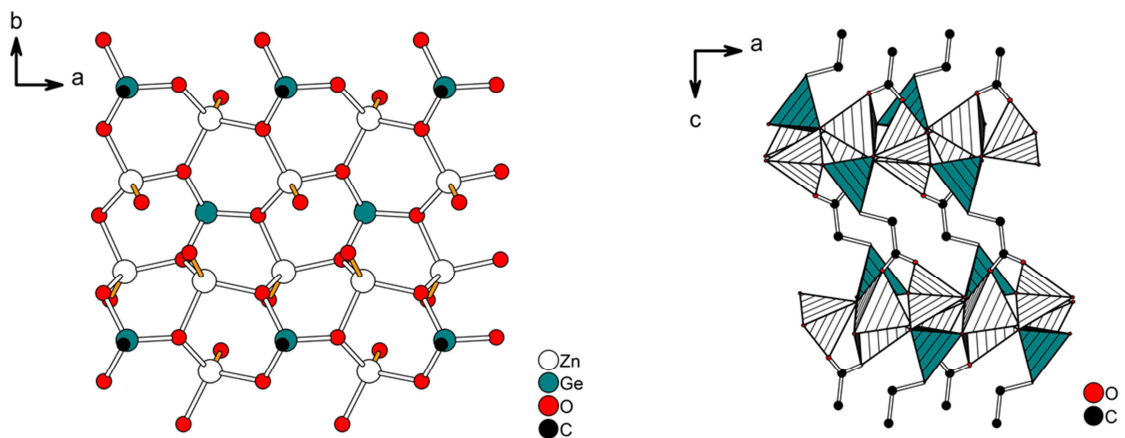


Abbildung 4.2.6 Links: Schicht in $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$. Zn^{2+} -Ionen sind direkt in die Ge-O-Schichten eingebaut. Die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe koordinieren an die Zinkionen in den Schichten (orangefarbene Bindungen). Rechts: Die Schichten aus GeO_3C -Tetraedern (schraffiert, blau) und ZnO_4 -Tetraedern (schraffiert, weiß) sind untereinander durch die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit der Ethylcarboxygruppe verbunden. H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Pb(OOCCH₂CH₂Ge)₂O₃. In dieser Verbindung liegt das Strukturmotiv 3) vor. Die ursprünglich aus GeO₃C-6er-Ringen bestehenden Ge-O-Schichten reorganisieren sich zu zweier Doppelketten, welche durch 4er-Ringe aufgebaut werden. Die Koordination der Carboxylatgruppen an die Pb²⁺-Ionen führt zu PbO₆-Polyedern, wobei Kantenverknüpfung in zickzack-förmigen Ketten resultiert. Jedes Pb²⁺-Ion verbrückt hierbei über die Carboxylatgruppen drei Doppelketten (Abb. 4.2.7).

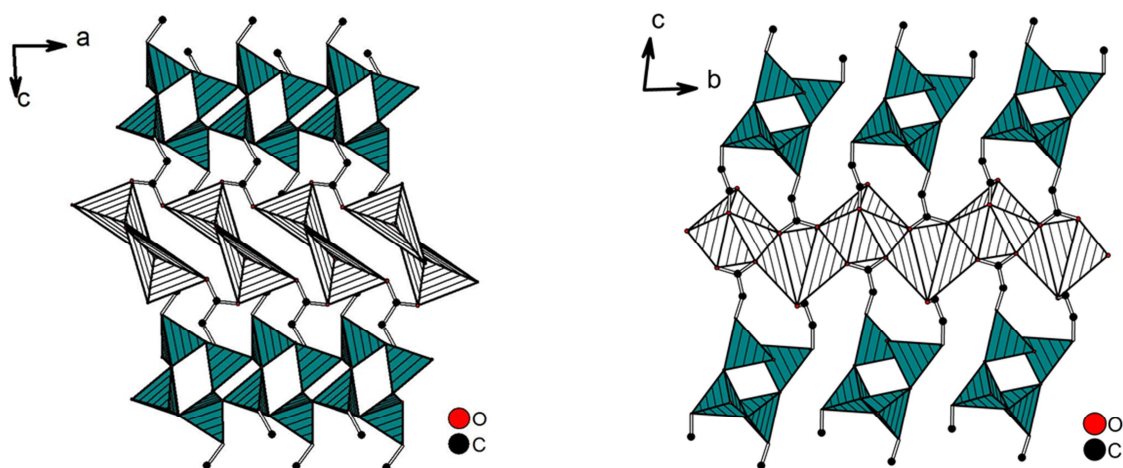


Abbildung 4.2.7 Aufbau der Kristallstruktur von Pb(OOCCH₂CH₂Ge)₂O₃. Links: Blick entlang der *b*-Achse. 4er-Ring Doppelketten aus GeO₃C-Tetraedern (schraffiert, blau) koordinieren über die Carboxylatgruppe an Pb²⁺-Ionen, welche mit den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe Ketten aus kantenverknüpften PbO₆-Polyedern bilden (schraffiert, weiß). Rechts: Blick entlang der *a*-Achse. Die 4er-Ring Ketten der Ge-O-Einheit liegen separiert voneinander vor. Kantenverknüpfung der PbO₆-Polyeder führt zu zickzack-förmigen Ketten. H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Cd_{1.5}(OOCCH₂CH₂Ge)₃O₅. Die Verbindung ist aus Schichten aufgebaut, welche alternierende Ge-O-C- und Cd-O-Einheiten beinhalten. Durch Reorganisation der ursprünglich aus GeO₃C-Tetraeder 6er-Ringen bestehenden Schichten weisen die Schichten nach Liebau in Cd_{1.5}(OOCCH₂CH₂Ge)₃O₅ zweier Dreifachketten aus GeO₃C-Tetraedern auf. Eine Eckenverknüpfung der CdO₆-Polyeder führt zu einem Band bestehend aus 4er-Ringen, welche durch Sauerstoffionen der GeO₃C-Ketten an diese gebunden sind (Abb. 4.2.8, links). Untereinander sind die Schichten durch die Carboxylatgruppen verbunden, welche an die Cadmiumionen koordinieren (Abb. 4.2.8, rechts). Hier liegt dementsprechend auf Grund der Reorganisation das Strukturmotiv 3) vor.

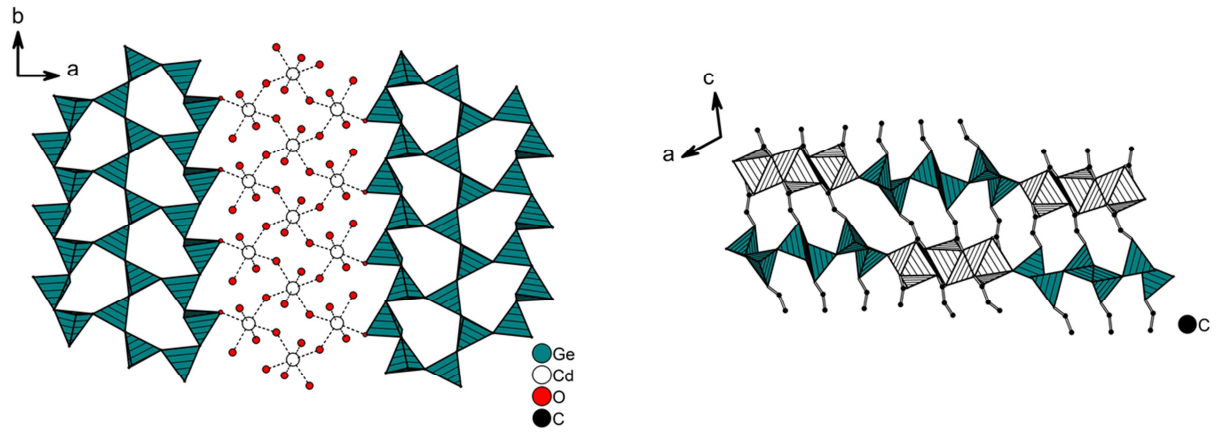


Abbildung 4.2.8 Links: Schichtaufbau in $\text{Cd}_{1.5}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_5$ welcher aus alternierenden Ge-O-C- (schraffiert, blau) und Cd-O-Einheiten (schraffiert, weiß) besteht. Rechts: Verknüpfung der Schichten durch die Carboxylationen. H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

4.2.3 Publikationen über Metall-Organogermanate

4.2.3.1 *Synthesis and Characterization of the Organogermanate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compound $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$*

Der Artikel wurde in der „*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*“ im Jahr 2011 veröffentlicht: DOI: 10.1002/zaac.201100343 und behandelt die systematische Hochdurchsatzuntersuchung und Charakterisierung eines neuen Calcium-Organogermanats. Weiterführende Informationen befinden sich in den *Supporting Informations* im Anhang 1.

Unter Verwendung des Organometalloganden Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) wurde das System $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ mittels Hochdurchsatzmethoden systematisch untersucht. Insgesamt wurden 72 Reaktionen bei 130 °C durchgeführt, aus denen die neue Verbindung $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde. Diese wurde ausführlich durch Röntgenpulverbeugung, Einkristallstrukturanalyse, IR- und Raman-Spektroskopie, C,H-Analyse, Thermogravimetrie und temperaturlaufgelöste Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Basierend auf den XRPD-Messungen wurde ein Kristallisationsdiagramm aufgestellt, anhand dessen die Reaktionsbedingungen zur Produktbildung ermittelt wurden und somit die idealen Bedingungen für eine Aufskalierungsreaktion bestimmt werden konnten. $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bildete sich bei einem molaren Verhältnis $\text{Ca}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.7 - 4.5 : 1$ und einem Volumenanteil von 2-Propanol ($\varphi_{2\text{-Propanol}} = V_{2\text{-Propanol}} / (V_{2\text{-Propanol}} + V_{\text{H}_2\text{O}})$) von $0.75 - 0.9$. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und besteht aus alternierenden Schichten aus GeO_3C -Tetraedern und kantenverknüpften Ketten aus CaO_7 -Polyedern, welche untereinander durch die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit des Linkermoleküls verbunden sind. Die Ge-O-Schichten in $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bestehen aus 6er-Ringen, aufgebaut durch GeO_3C -Tetraeder (Abb. 4.2.8). Die Ca^{2+} -Ionen sind zwischen den Schichten durch die Carboxylatgruppe koordiniert, wobei die drei Wassermoleküle der Koordinationssphäre der Ca^{2+} -Ionen angehören. In Anlehnung an die Liebau-Klassifizierung kann die Strukturformel folgendermaßen geschrieben werden: $\text{Ca}_2 \{uB, 4, 1^2_\infty\} [\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

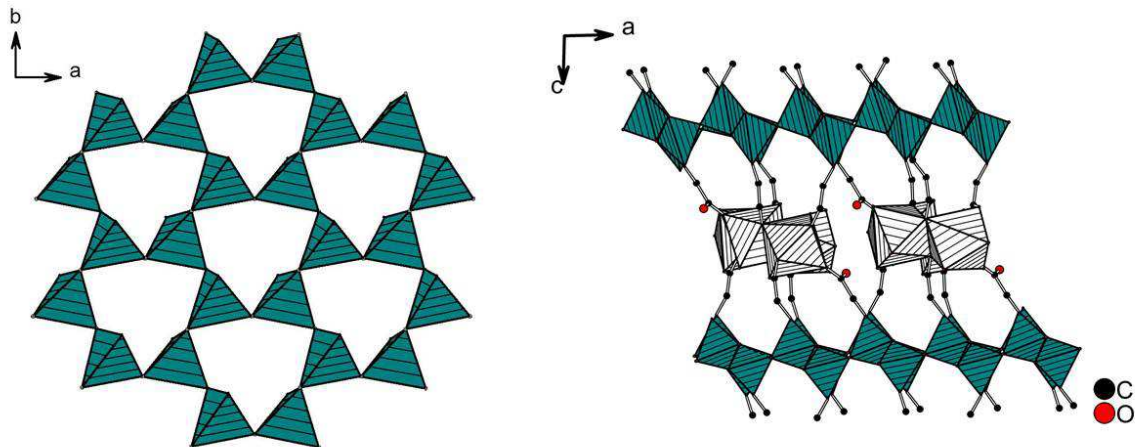


Abbildung 4.2.8 Links: Schichtaufbau aus GeO_3C -Tetraedern in $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rechts: Ketten aus CaO_7 -Polyedern (schraffiert, weiß) sind durch die Carboxylatgruppe zwischen den Ge-O-Schichten (schraffiert, blau) koordiniert.

Thermische Untersuchungen ergaben einen stufenweisen Abbau der Verbindung. In einem Temperaturbereich von 75 – 240 °C werden zunächst die drei Wassermoleküle abgegeben. Basierend auf den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde eine temperaturabhängige XRPD-Messung durchgeführt. Die Resultate zeigen eine deutliche Verschiebung der Reflexe ab 120 °C. Eine Struktur dieser kristallinen Phase konnte aber nicht ermittelt werden.

Synthesis and Characterization of the Organogermanate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compound $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Corinna Schmidt,^[a] Alexandra Lieb,^[b] and Norbert Stock*^[a]

Keywords: Germanium; Solvothermal synthesis; Inorganic-Organic hybrid composites; Organogermanates; High-throughput methods

Abstract. Using the bifunctional metalloligand bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxide), $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, a high-throughput (HT) study was performed to investigate the system $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2$ -propanol. The HT experiment comprised 72 individual reactions, developed to explore the influence of the molar ratio of the starting materials and the volume fraction of the solvents. With this approach one new compound $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.9562(18)$, $b = 9.6638(19)$, $c = 27.087(5)$ Å, $\beta = 92.78(3)^\circ$, $V = 2334.4(8)$ Å³,

$Z = 4$) was obtained and characterized by single-crystal X-ray diffraction. The crystal structure consists of alternating layers of corner-sharing GeO_3C tetrahedra and chains of edge-sharing CaO_7 polyhedra, which are connected via carboxylate groups of the bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxide) entities. Scale-up of the synthesis procedure allowed the detailed characterization of the title compound using IR and Raman spectroscopy, TG analysis and temperature resolved XRPD measurements.

Introduction

Inorganic-organic hybrid compounds containing polyfunctionalized organic linker molecules ($X_i\text{-}R\text{-}Y_j$, with X , $Y = \text{-COOH}$, $\text{-PO}_3\text{H}_2$, $\text{-SO}_3\text{H}$, -NH_2 ; $i, j = 1, 2, 3, \dots$; $R = \text{alkyl}$ or aryl) have gained increased attention in recent years due to their potential applications, for example in the field of catalysis or gas and charge storage.^[1–3] Other organic compounds that contain strong element-carbon bonds and could therefore be used as reactants for the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds can be formally derived from H_4SiO_4 or H_4GeO_4 by substitution of one or more OH groups by alkyl or aryl groups. Many organosilica-based materials have been reported in the literature and they encompass periodic mesoporous organosilicates (PMOs)^[4–7] as well as a small number of some cage-, ladder- or sheet-like structures.^[8,9] Organosilicate groups have also been incorporated into the framework of zeolites in order to tailor their hydrophobic properties.^[10,11]

While the organosilica-based materials have attracted great interest the corresponding organogermanate-based compounds are far less investigated. The chemistry of germanates com-

pared to the silicates shows more flexibility due to the larger $M\text{-O}$ distances, the smaller $M\text{-O-M}$ angles and the higher reactivity of the $M\text{-O}$ bonds. Whereas silicon atoms are prevalently four-coordinate the coordination sphere of germanium can be increased from four to six. These differences also result in the synthesis of the Ge-containing pure polymorph C of zeolite beta^[12] and the formation of germanates with variable coordination numbers.^[13]

In analogy to the chemistry of organosilicates the condensation of alkoxy organogermanates $R_{4-n}\text{Ge}(\text{OR}')_n$ ($n = 1, 2, 3$) leads to molecular compounds $(R_3\text{Ge})_2\text{O}$ ($n = 1$) or oligomers $(R_2\text{Ge})_n\text{O}$, $(R\text{Ge})_n\text{O}_3$ ($n = 2, 3$, respectively). There are five known organogermasesquioxanes ($(R\text{Ge})_2\text{O}_3 = R\text{GeO}_{1.5}$). Four of them crystallize in cage-like structures containing double 3-ring (D3R) units and hydrophobic units ($R = \text{isopropyl}$, tert-butyl , cyclohexyl).^[14,15] Only one organogermasesquioxane, i.e. $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, exhibits a layered structure and contains carboxylic acid groups.^[16] Here layers of 6-rings of corner-sharing CGeO_3 tetrahedra are observed in analogy to layered silicates and clay minerals. These layers are connected via hydrogen bonds between the carboxylic acid functionalities. The structural formula can be written as $\frac{2}{3}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ following the nomenclature of layered silicates $\frac{2}{3}[\text{Si}_2\text{O}_5]$. Applying the *Liebau* classification of silicates and using the program CRYSTANA,^[17] the layers can be described as unbranched *zweier* single layers $\{\text{uB}, 2, 1\frac{2}{3}\}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ with *zweier* chains parallel to [100].

Recently, $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ was used as a starting material for the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds. Combined with trivalent lanthanide salts organogermanate cluster organic frameworks containing $\{\text{Nd}_8\text{Ge}_{12}\}$ or

* Prof. Dr. N. Stock
Fax: +49-431-880-1775
E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

[a] Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität
Max-Eyth-Straße 2
24118 Kiel, Germany

[b] Lehrstuhl für Technische Chemie
Institut für Chemie
Otto-von-Guericke-Universität
Universitätsplatz 2
39106 Magdeburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201100343> or from the author.

{ $Ln_{11}Ge_{12}$ } units have been derived.^[18] Using the divalent metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} four metal organogermases-quioxanes were obtained.^[19,20] Yang et al. synthesized $Cd_{1.5}[(OOCCH_2CH_2Ge)_3O_3]$ and $Pb[(OOCCH_2CH_2Ge)_2O_3]$.^[19] Recently, two compounds were published containing Zn^{2+} ions.^[20] Applying our high-throughput methodology^[21–23] the system $Zn^{2+} / (HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3 / H_2O / 2$ -propanol was investigated and the fields of formation of $Zn[(OOCCH_2CH_2Ge)_2O_3]$ and $Zn_2(O_3GeCH_2CH_2COO)$ were established.

Here, we present our results of the systematic investigation of the system $Ca^{2+} / (HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3 / H_2O / 2$ -propanol using our high-throughput method.

Experimental Section

All reagents were applied without further purification. The metal salt $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ was purchased from Sigma–Aldrich and $(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$ from ABCR. HT-X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were performed with a Stoe Stadi P HT-diffractometer equipped with an image plate position detector, in transmission geometry using $Cu-K_{\alpha 1}$ radiation. Temperature dependent XRPD measurements were conducted with a Stoe STADI P equipped with an image plate position detector, in transmission geometry using $Cu-K_{\alpha 1}$ radiation and a high temperature attachment for capillaries. MIR spectra were collected with a Bruker Alpha spectrometer equipped with a diamond ATR unit in the spectral range of 4000–450 cm^{-1} . Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. The thermogravimetric analysis was carried out with a NETZSCH STA 409 CD analyzer, under air (75 $mL \cdot min^{-1}$), with a heating rate of 2 $K \cdot min^{-1}$. For elemental analyses a Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer was applied.

High-Throughput Experiments

The system $Ca^{2+} / (HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3 / H_2O / 2$ -propanol was investigated under solvothermal reaction conditions with HT-methods. A custom made HT-reactor was employed containing 48 PTFE vessels each with a maximum volume of 300 μL . The germasesquioxane was dosed as solid material and the metal salt was dosed as a 2 M aqueous solution. The molar ratios $Ca^{2+}:(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$ were varied from 0.2–4.5:1 and the volume of H_2O and 2-propanol was adjusted to the desired volume fraction $\phi_{2\text{-propanol}} = (V_{2\text{-propanol}} / (V_{H_2O} + V_{2\text{-propanol}}))$. A total volume of 200 μL per reactor was used. The starting materials were added to the PTFE vessels in the following order: $(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, H_2O and 2-propanol. The reaction block was heated to 125 $^{\circ}C$ in 2 h. After 48 h at the reaction temperature the reactor block was cooled down within 12 h. The reaction products were filtered off, washed with water and dried in air. All samples were characterized by XRPD measurements. Exact amounts of the starting materials employed are given in Table S1 in the Supporting Information.

Synthesis of $Ca_2[(OOC_2H_4Ge)_2O_3]_2 \cdot 3H_2O$ (**1**)

A single crystal of **1** could be isolated from the HT-syntheses. Mixing $(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$ (6.8 mg, 20 μmol), the aqueous solution of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (15 μL , 2 M), H_2O (55 μL) and 2-propanol (130 μL) resulted in the formation of block-shaped, transparent crystals. A scale-up synthesis using Schott Duran glass culture tubes (5 mL) was per-

formed to get larger amounts of **1**. The tenfold amount of the starting materials and the same temperature program were used (yield: 75 % based on $(HOOCCH_2CH_2Ge)_2O_3$). The comparison of the experimental and calculated XRPD patterns as well as the CNH-elemental analysis (weight% expected for $C_{12}H_{22}O_{17}Ge_4Ca_2$: C 17.82, H 2.74; found: C 18.12, H 2.73) demonstrates that the compound was obtained as a single-phase product (Figure 1).

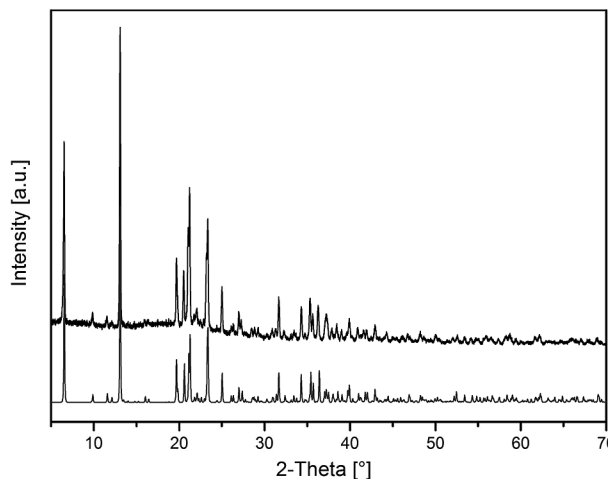


Figure 1. Experimental (top) and calculated (bottom) XRPD pattern of $Ca_2[(OOC_2H_4Ge)_2O_3]_2 \cdot 3H_2O$.

Structure Determination

Using a microscope equipped with polarisation filters a suitable crystal of $Ca_2[(OOC_2H_4Ge)_2O_3]_2 \cdot 3H_2O$ (**1**) was carefully selected from the HT-experiments. Single crystal X-ray diffraction data was collected using a Bruker-Nonius FR 591 rotating anode diffractometer equipped with 10 cm confocal mirrors and a Bruker-Nonius APEX II CCD camera on a goniostat using $Mo-K_{\alpha}$ radiation, $\lambda = 71.073$ pm. A multi-scan absorption correction was applied using SADABS.^[24] The crystal structure was solved by direct methods with SHELXS-97 and refined with SHELXL-97.^[25] All hydrogen atoms of the $-CH_2-$ groups were placed onto calculated positions. Four out of six hydrogen atoms of the water molecules could be located in the difference Fourier Map. The O–H bond lengths were constrained to 0.84 \AA . The hydrogen atoms were refined using a riding model, the concerned temperature factors were fixed to be 1.2 times of the value of the atom they are bonded to for hydrogen atoms of the CH_2 -group and 1.5 times for hydrogen atoms of the water molecules.

Results of the crystallographic work are summarized in Table 1. Selected bond lengths, angles and the hydrogen bonding Scheme are given in Table S2, S3 and S4 in the Supporting Information. Crystallographic data (excluding structure factors) for **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-836103. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033 or E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

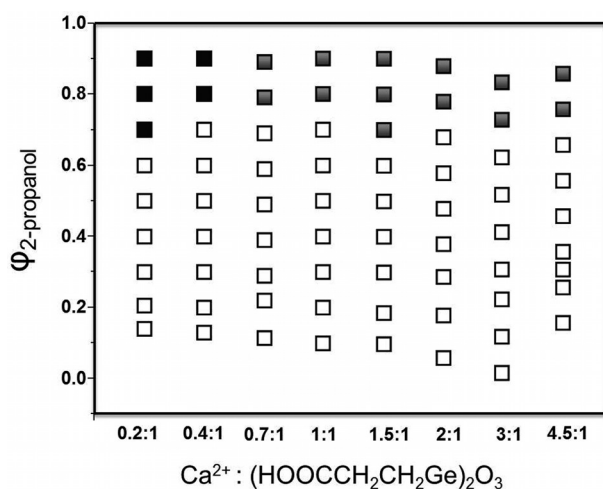
Supporting Information (see footnote on the first page of this article): The exact amounts used for the high-throughput synthesis and selected bond lengths and angles as well as an H-bonding scheme are available.

Table 1. Crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

formula sum	$\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
MW [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{17}\text{Ge}_4\text{Ca}_2$ 808.82
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$ (no. 14)
a / Å	8.9562(18)
b / Å	9.6338(19)
c / Å	27.087(5)
β / °	92.78(3)
V / Å ³	2334.4(8)
Z	4
total, unique data	23165, 5344
R_{int}	0.0707
observed data [$I > 2\sigma(I)$]	3808
$R1, wR2$ (all data)	0.1010, 0.1324
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0639, 0.1194
GoF	1.098
Δe min./max. / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0.92, 0.94

Results and Discussion

The system $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2$ -propanol was systematically investigated using our high-throughput methodology. This method allows the systematic exploration of multiparameter fields to screen the influence of parameters, such as the pH-value, the reaction temperature or the molar ratio of the reactants, on the product formation. It allows us to rapidly discover new compounds and to establish reaction trends. The HT-experiment included the variation of the molar ratio $\text{Ca}^{2+}:(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (0.2–4.5:1) and the molar fraction $\phi_{2\text{-propanol}}$. Based on the XRPD measurements of the resulting products a crystallization diagram can be set up which is shown in Figure 2.

**Figure 2.** Crystallization diagram of the system $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2$ -propanol. The title compound $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is marked in gray. No precipitate and X-ray amorphous products are marked in white and black, respectively.

The HT investigation led to the discovery of one new compound. Crystalline products of the title compound were obtained at molar ratios $\text{Ca}^{2+}:(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.7$ – $4.5:1$ and volume fractions of 2-propanol from 0.75 to 0.9.

Reaction mixtures with water as the only solvent led to clear solutions. Thus, it seems that a certain amount of 2-propanol is necessary to induce the formation of **1**. It is worth noting that the compound is rinsed with water during the work up procedure.

Crystal Structure of $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The crystal structure of **1** contains 6-rings of corner-sharing CGeO_3 tetrahedra, which form layers in the ab plane (Figure 3, left). The observed Ge–O distances are in the range of 175.1(5)–176.8(5) pm and the Ge–C distances vary between 191.6(7) and 193.9(7) pm. The O–Ge–C angles are slightly larger (108.4(3)–115.9(3)°) than the O–Ge–O angles (101.3(2)–110.7(2)°). All the values correspond well to the ones observed in the starting material $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$.^[16] Along the c axis, the $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$ ions are located above and below these layers and point into the interlayer space coordinating the Ca^{2+} ions. The Ca^{2+} ions are sevenfold surrounded by oxygen atoms forming CaO_7 polyhedra. The coordination sphere of $\text{Ca}1$ is composed of five oxygen atoms associated to four carboxylate groups and is completed by the coordination of two water molecules (OW15, OW17). $\text{Ca}2$ is coordinated by six oxygen atoms belonging to five carboxylate groups and one water molecule (OW16) (Figure 3, right). The observed Ca–O distances are in the range of 232.0(6)–255.2(6) pm, and correspond well with Ca–O distances of heptacoordinated Ca^{2+} ions reported in the literature.^[26]

The oxygen atoms of the carboxylate groups have different coordination properties. One atom (O3) does not coordinate to Ca^{2+} , but it is involved in the formation of two hydrogen bonds. The atoms O1, O4, O5 and O7 act as monodentate ligand atoms whereas O6/O8 and O2 act as μ_2 and μ_3 bridging ligands. Edge-sharing of the CaO_7 polyhedra leads to the formation of chains along the b axis (Figure 4, left).

Hydrogen bonds between the water molecules and the oxygen atoms of the carboxylate groups are observed (Figure S1, Tab. S4). Thus, the crystal structure of the title compound is composed of alternating layers of GeO_3C polyhedra and chains of edge-sharing CaO_7 polyhedra (Figure 4, right) connected through the $-\text{C}_2\text{H}_4-$ units. According to the silicate nomenclature the formula of **1** can be written as $\text{Ca}_2\{\text{uB},4,1_{\infty}^2\}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

New organogermanate compounds can be formally derived by (a) ion exchange of H^+ by metal ions without modifying the Ge–O layered structure, (b) incorporation of metal ions into the Ge–O network, and (c) reorganization of the Ge–O network and the formation of novel structural motifs. These possibilities have been observed for $\text{Zn}[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]$ (a), $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ (b), $\text{Cd}_{1.5}[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_5]$ (c) and $\text{Pb}[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]$ (c). The crystal structure of the title compound can formally be deduced by ion exchange of H^+ by Ca^{2+} ions. Thus, the situation is comparable to the one observed for $\text{Zn}[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]$. In the latter, formal ion exchange of H^+ by Zn^{2+} ions, leads to the formation of ZnO_4 polyhedra which are connected through the carboxylate groups to form layers. Due to the larger ionic radius and the

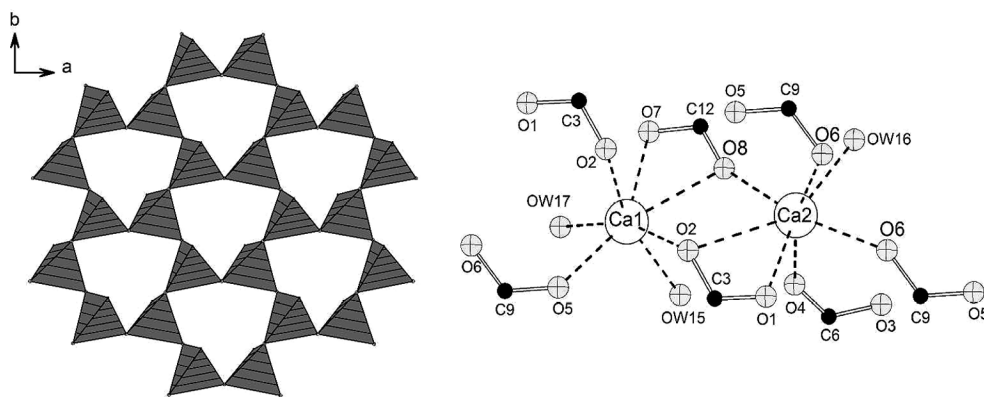


Figure 3. Left: Layer of 6-rings of corner-sharing CGeO_3 tetrahedra in $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Right: Coordination sphere of the Ca^{2+} ions in $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

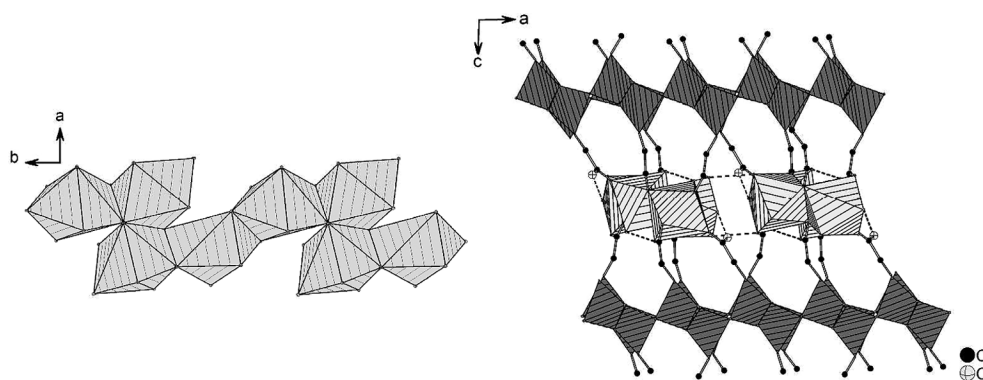


Figure 4. Left: Chain of edge-sharing CaO_7 polyhedra along the b axis. Right: Layers of GeO_3C polyhedra (shaded in dark gray) are connected through the $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$ groups to the Ca-O chains (shaded in light gray). Hydrogen bonds between the water molecules and the oxygen atoms of the carboxylate groups are observed (dotted lines). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

larger coordination number of Ca^{2+} compared to Zn^{2+} CaO_7 polyhedra and coordinated H_2O molecules are observed in the title compound. Thus, Ca-O chains are formed, which are connected to the Ge-O layers by the $-\text{C}_2\text{H}_4-$ units.

Thermal Analysis

The TG analysis shows a multistep weight loss (Figure 5). The first weight loss in the range $75\text{--}240^\circ\text{C}$ can be dedicated to the loss of all three coordinated water molecules per formula unit (observed: 6.4%, calculated: 6.6%). The expected decomposition of the framework takes place in the range of $240\text{--}840^\circ\text{C}$. A total weight loss of 36.5% (calculated: 35.6%) leads to the final product CaGe_2O_5 , which was identified by an XRPD measurement.

Based on the TG study, the title compound was investigated by temperature resolved X-ray powder diffraction measurements. Therefore, the samples were heated in a quartz capillary up to 820°C . XRPD patterns were taken every 20°C . Figure 6 shows the surface plot of the temperature resolved XRPD measurement.

Up to 120°C the title compound shows no changes in the XRPD pattern. Due to the loss of coordinated water molecules from 120 to 220°C , new reflections are observed. Although

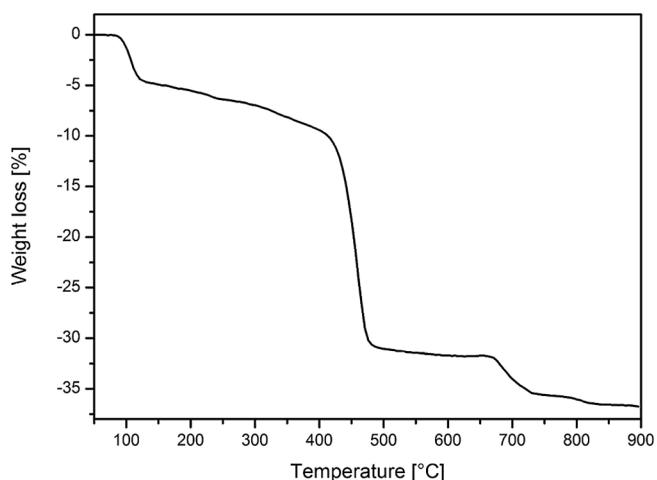


Figure 5. Thermogravimetric analysis of $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

the XRPD pattern of the dehydrated phase could not be indexed the following explanation seems to be plausible: The loss of H_2O molecules leads to a rearrangement in the coordination environment of the Ca^{2+} ions and thus a decrease in the Ge-O interlayer distance. This is supported by the shift of the re-

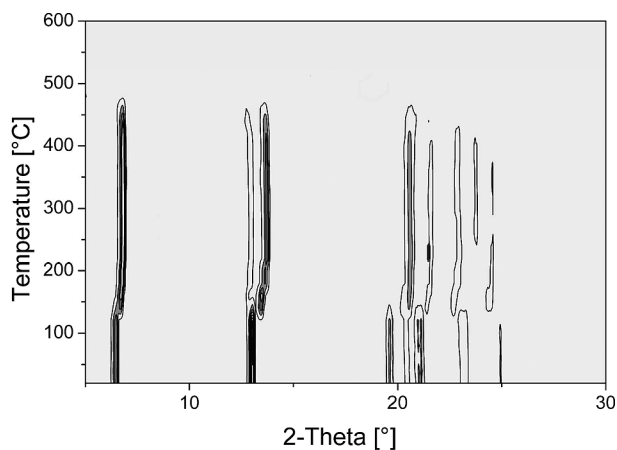


Figure 6. Surface plot of the temperature resolved XRPD measurement of the title compound.

flexion at $6.5^\circ 2\theta$ to $6.8^\circ 2\theta$. To test the reversibility of the dehydration, the dehydrated sample was kept in air under ambient conditions. No reflections due to the rehydrated phase were observed after three weeks. Above 460°C an X-ray amorphous product was observed, which corresponds to the thermal decomposition of the crystalline framework.

IR and Raman Investigations

The title compound and the dehydrated phase were investigated by IR and Raman spectroscopy. To investigate the dehydrated phase, $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was heated for 3 h at 150°C and the spectra were immediately taken after the heating process. The IR and Raman spectra of $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ exhibit the expected characteristic bands (Figure 7, left): $\tilde{\nu} = 3591\text{--}3332$ (w, $\nu(\text{OH})$), $2978\text{--}2927$ (w, $\nu(\text{CH}_2)$), 1600 (w, $\delta(\text{OH})$), 1539 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$), 1448 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1300 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$), 794 (s, $\nu(\text{GeO})$) cm^{-1} . Due to the loss of the water molecules, the IR and Raman spectra of the dehydrated compound (Figure 7, right) does not exhibit the stretching and deformation vibration bands of the OH-group. The spectra also shows the expected characteristic vibration bands: $\tilde{\nu} = 2981\text{--}2925$ (w, $\nu(\text{CH}_2)$), 1580

(s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$), 1438 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1287 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$), 784 (s, $\nu(\text{GeO})$) cm^{-1} .

Conclusions

Applying the organogermasesquioxane $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ as the organic linker molecule and Ca^{2+} ions the new compound $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained. Starting from the layered structure of the linker molecule the crystalline compound was formed by formal ion exchange of the carboxylic protons by the Ca^{2+} ion. Thus the compound represents the second example of the introduction of divalent metal ions into the interlayer space. Although a number of divalent ions have been tested under similar reaction conditions we were not able to obtain crystalline products. An exception is a copper compound, which exhibits a new structural motive. These results will be presented in a separate publication.

Acknowledgments

The work was supported by the DFG (project STO 643/2). We thank *Ursula Cornelissen* and *Stephanie Pehlke* for spectroscopic measurements and *Beatrix Seidlhofer* for TG/DTA measurements. The authors thank *Mark T. Weller*, University of Southampton, UK, for providing access to perform the single-crystal X-ray diffraction measurement.

References

- [1] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [2] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [3] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [4] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- [5] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [6] B. M. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [8] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741.

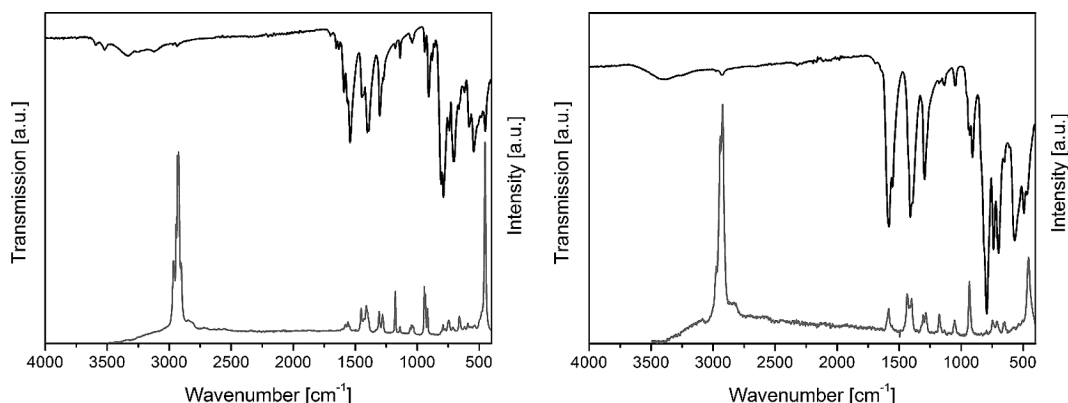


Figure 7. IR and Raman spectra of $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (left) and the dehydrated compound (right).

- [9] M. Unno, A. Suto, K. Takada, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 215.
- [10] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3913.
- [11] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 972.
- [12] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277.
- [13] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2796.
- [14] H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. R. Kok, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 293.
- [15] M. Nanjo, T. Sasage, K. Mochida, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 135.
- [16] M. Tsutsui, N. Kakimoto, D. D. Axtell, H. Oikawa, K. Asai, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8287.
- [17] CRYSTANA, Program for the Liebau classification of silicates, <http://www.is.informatik.uni-kiel.de/~hjk/crystana.html>; K. Goetzke, H.-J. Klein, P. Kandzia, Automatic Crystal Chemical Classification of Silicates Using Direction-labeled Graphs. WG 87 Workshop on Graph-theoretic Concepts in Computer Science Lecture Notes in Computer Science 314, Springer-Verlag, **1988**, 242–254.
- [18] H. He, G. J. Cao, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15588.
- [19] G.-J. Cao, S.-T. Zheng, N. Zhao, J.-K. Sun, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10211.
- [20] N. Stock, C. Jargstorff, S. Wriedt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 572.
- [21] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287.
- [22] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767.
- [23] S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857.
- [24] G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction, V2.10.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, **1992**.
- [26] W.-L. Liu, Y. Zou, C.-S. Lu, D.-B. Dang, Y.-Z. Li, Y.-G. Yao, Q.-J. Meng, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2125.

Received: July 28, 2011

Published Online: September 29, 2011

4.2.3.2 High-Throughput and in situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Investigation on the Formation of the New Metal Organogermanate - $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$

Der Artikel wurde in der Zeitschrift „Crystal Growth and Design“ im Jahr 2011 veröffentlicht: DOI: 10.1021/cg2012205. Die Bildung eines neuen Kupfer-Organogermanats wurde systematisch mittels Hochdurchsatzmethoden und *in situ* EDXRD-Messungen untersucht. Weiterführende Informationen befinden sich im Anhang 2.

Das System $\text{Cu}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ wurde systematisch durch Einsatz von Hochdurchsatzmethoden untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C wurden insgesamt 72 HD-Reaktionen durchgeführt, aus denen die Verbindung $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ resultierte. Die Verbindung kristallisiert in einem großen Bereich des Kristallisationsdiagramms ($\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.2 - 4.5 : 1$, $\phi_{2\text{-Propanol}} = 0.15 - 0.9$). Basierend auf den XRPD-Messungen und der Ausbeute bei verschiedenen molaren Verhältnissen der Edukte wurde ein Trend in der Kristallinität festgestellt. In Abhängigkeit der molaren Verhältnisse $\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ bei gleichbleibenden Volumenanteilen der Lösungsmittel wurde eine Tendenz der Kristallitgröße beobachtet: Je geringer das molare Verhältnis der Ausgangsmaterialien zueinander war, desto größer waren die Kristallite. Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt, wobei ein neues Strukturmotiv für Metall-Organogermanate basierend auf Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) erhalten wurde: Es bilden sich Schichten, die aus Doppelketten von GeO_3C -Tetraedern bestehen, die alternierend mit Cu-O-Einfachketten über die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit des Linkermoleküls verknüpft sind (Abb. 4.2.9). In Anlehnung an die Liebau-Klassifizierung lassen sich die Ge-O-C-Einheiten als zweier Doppelketten beschreiben und die Summenformel dementsprechend formulieren: $\text{Cu}\{\text{uB}, 2, 2^1\}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_2]$.

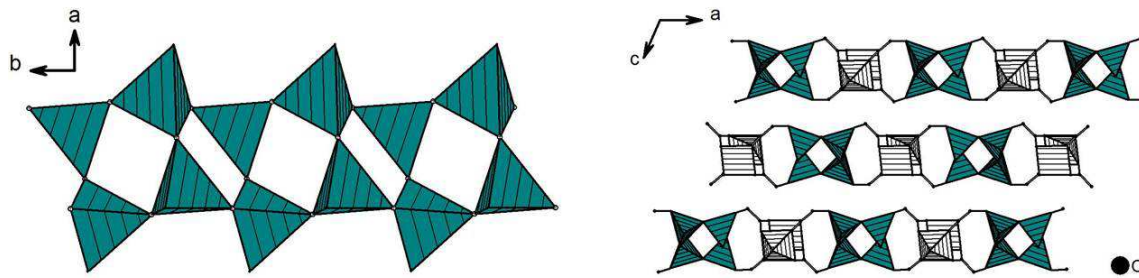


Abbildung 4.2.9 Links: Zweier Doppelketten bestehend aus GeO_3C -Tetraedern. Rechts: Schichtaufbau in $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$. Die Ge-O-C-Doppelketten (schraffiert, blau) sind über die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheiten des Linkermoleküls zu Cu-O-Ketten (schraffiert, weiß) verknüpft.

Die Kristallisation von $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ wurde durch *in situ* EDXRD-Messungen untersucht. Für die kinetischen Studien wurde hierbei die Reaktion in einem Temperaturbereich von 120 – 140 °C durchgeführt. Mit Hilfe der Sharp-Hancock-Methode wurde für die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen ein keimbildungskontrollierter Reaktionsmechanismus bestimmt und zudem die Arrhenius Aktivierungsenergie ermittelt.

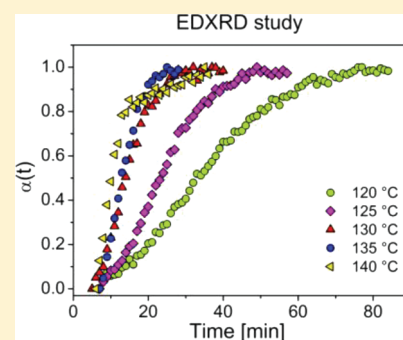
High-Throughput and in Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Investigation on the Formation of the New Metal Organogermanate $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$

Corinna Schmidt and Norbert Stock*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Strasse 2, D 24118 Kiel, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Using the bifunctional metalloligand bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxide) $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, we carried out a high-throughput (HT) study in the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$. The HT experiment included 72 individual reactions, which were employed to study the influence of the molar ratio of the starting materials and the volume fraction of the solvents on the product formation. One new compound $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ (**1**) (monoclinic, $P2_1/n$, $a = 1348.36(4)$, $b = 509.64(1)$, $c = 1599.21(5)$ pm, $\beta = 114.44(1)^\circ$, $V = 1000.45(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$) was obtained and characterized in detail using single crystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric (TG) measurements, and IR spectroscopy. The title compound crystallizes in thin blue-colored needles. The crystal structure contains alternating chains of 4-rings of corner-sharing GeO_3C -polyhedra and chains of Cu_2O_8 paddle-wheel units. Their interconnection leads to the formation of layers that are held together by van der Waals interactions. The formation of the title compound was also explored by in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) measurements using conventional heating in the temperature range 120–140 °C. Using the Avrami-Erofeev equation and the Sharp–Hancock method, Avrami exponents in a range of 1.65–1.87 are obtained, which suggests a nucleation controlled reaction mechanism for the crystallization process. All rate constants are in the $0.029(3)$ – $0.242(3)$ s^{−1} range, and the Arrhenius activation energy was determined to be 113(7) kJ/mol.



INTRODUCTION

Inorganic–organic hybrid compounds containing polyfunctionalized linker molecules with phosphonate-, sulfonate-, carboxylate-,^{1,2} or amine groups³ have gained increased attention in recent years due to their structural diversity as well as their potential application, for example, in catalysis, gas, and charge storage.^{4–6} While up to now these hybrid compounds contain mainly functionalized organic linker molecules, the use of metalloligands, such as $[\text{Na}_4(\text{LNi})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9]_m$ ($L = \text{N}$, N' -bis(4-carboxysalicylidene)ethylenediamine),⁷ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{salphdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{salphdc} = \text{N}, \text{N}'$ -phenylenebis(salicylideneimine)dicarboxylic acid),⁸ or metalloporphyrins⁹ is far less developed. Recently, the metalloligand bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxide) $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ ¹⁰ was applied for the synthesis of inorganic–organic hybrid compounds.^{11–14} This linker molecule contains layers of 6-rings of corner-sharing GeO_3C -tetrahedra. The carboxylic group points above and below these layers into the interlayer space to stabilize the crystal structure through hydrogen bonds. The structural motif of the layers in the linker molecule is identical to the silicate layer in clays. In analogy to the Liebau classification of silicates,¹⁵ which uses the chain periodicity, the formula can be written as $\{\text{uB}_2, 1_{\infty}^2\}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_2]$. This formula can be easily derived by employing the program CRYSTANA,¹⁶ and the layers are therefore described as unbranched single layers with zweier single chains.

In recent years, $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ was used as the linker molecule in the synthesis of hybrid compounds. Yang et al. obtained lanthanide organogermanate cluster organic frameworks containing $\{\text{Nd}_8\text{Ge}_{12}\}$ or $\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$ cluster units¹¹ as well as two more compounds including cadmium $(\text{Cd}_{1.5}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_5)$ and lead $(\text{Pb}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3)$ as metal ions.¹² Recently, the three compounds $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$,¹³ and $\text{Ca}_2((\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴ were discovered in the high-throughput¹⁷ investigations of the systems $\text{M}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}$). This method enables through automation, miniaturization, and parallelization, the fast and efficient investigation of synthesis fields. Thus, the influence of parameters such as the pH value, molar ratios of the starting material, solvents, and the reaction temperature on the product formation can easily be established.^{18–20} It therefore allows us to rapidly discover new compounds, to optimize the synthesis conditions, and to establish reaction trends.

Time resolved in situ EDXRD measurements are the method of choice to obtain information about the crystallization process under solvothermal reaction conditions. For example, the formation of thioantimonates,²¹ zeolites,²² or metal organic frameworks

Received: September 16, 2011

Revised: October 19, 2011

Published: October 25, 2011

such as HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)),²³ Fe-MIL-53 ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$),²³ MOF-14 ($\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ (BTB = 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoate))²⁴ has been studied. Recently, we employed in situ EDXRD measurements to study the formation of the aluminum carboxylates CAU-1-(OH)₂ ($[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{BDC}(\text{OH})_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate)),²⁵ CAU-1-NH₂ ($[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{BDC}(\text{NH}_2)_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)²⁶ as well as metal phosphonatoalkylsulfonates.²⁷ For the quantitative analyses of the crystallization data, most often the Avrami–Erofeev theory employing the Sharp–Hancock method is used to obtain the rate constants and the information of the possible crystallization mechanism.²⁸ The Arrhenius activation energy of the reaction can also be determined performing temperature-dependent measurements.²⁹

Here, we present our results of the systematic investigation of the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$ using our high-throughput methodology. Since up to now no kinetic data on the formation of metal organogermanates are available, in situ EDXRD measurements were also carried out.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Methods. All reagents were used without further purification. The metal salt $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was purchased from Sigma-Aldrich, and $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ was obtained from ABCR. High-throughput (HT)-X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were performed on a Stoe Stadi-P HT-diffractometer in transmission geometry with $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation and equipped with an image plate detector. Scanning electron microscope (SEM) micrographs were recorded on a Phillips ESEM XL 30 electron microscope. Mid infrared (MIR) spectra were collected on a Bruker Alpha spectrometer equipped with a diamond ATR unit in the spectral range of 4000–450 cm^{-1} . Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. The thermogravimetric analyses were carried out with a NETSCH STA 409 CD analyzer, under air flow (75 mL/min), with a heating rate of 2 K/min. Elemental analyses were carried out using a Eurovektor EuroEA Elemental analyzer. The in situ EDXRD measurements were performed at beamline F3 at HASYLAB, DESY, Hamburg.

High-Throughput Experiments. Applying our HT methodology, the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$ was studied under solvothermal reaction conditions. A custom-made HT reactor was employed containing 48 PTFE vessels, each with a maximum volume of 300 μL . The germasesquioxane was dosed as a solid, and the copper salt was added using a 2 M aqueous solution. The molar ratios $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ were varied from 0.2–4.5:1, and the volume of H_2O and 2-propanol was adjusted to the desired volume fraction $\varphi_{2\text{-propanol}} (V_{2\text{-propanol}} / (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{2\text{-propanol}}))$. A total filling volume of 200 μL per reactor was used. The starting materials were added to the PTFE vessels in the following order: $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_2O , and 2-propanol. The reaction block was heated to 110 °C in 2 h. After 48 h at the reaction temperature, the reactor block was cooled down within 12 h. The reaction products were filtered off, washed with water, and dried in air. All samples were characterized by XRPD measurements. The exact amounts of the starting materials employed and the concentrations of the starting solutions are given in Table S1 in the Supporting Information.

Synthesis of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (1). Single phase microcrystalline product of **1** was obtained from the miniaturized PTFE inserts by mixing 6.8 mg (20 μmol) of $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, 7 μL of a 2 M aqueous solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 55 μL of H_2O and 138 μL of 2-propanol and using the temperature program described previously in the HT experiments. The reaction product was filtered off, washed with

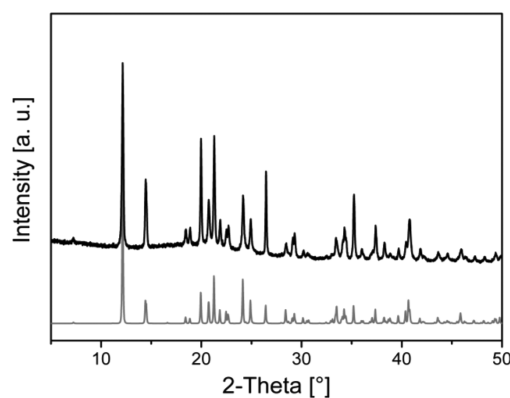


Figure 1. Experimental (black) and simulated (gray) XRPD pattern of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$.

water, and dried in air. To get larger amounts of **1**, a scale-up synthesis using a Schott Duran glass culture tube (5 mL) was performed. Therefore, a 10-fold amount of the starting materials and the same temperature program were used. The comparison of the experimental and simulated XRPD patterns as well as the C, H-elemental analysis ((%) calcd. for $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ge}_2\text{Cu}$: C 17.98, H 2.01; found: C 18.24, H 2.11) demonstrates that the compound was obtained as a single-phase product (Figure 1).

The IR spectrum of the title compound (Figure S1, Supporting Information) exhibits the expected characteristic bands: $\tilde{\nu} = 2955\text{--}2911$ (w, $\nu(\text{CH}_2)$), 1583 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$), 1511 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1311 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$), 772 (s, $\nu(\text{Ge}-\text{O})$) cm^{-1} . The thermal degradation of the title compound takes place in one step in the range of 270–800 °C (Figure S2, Supporting Information). A total weight loss of 30.8% is observed and based on XRPD measurements an X-ray amorphous product is formed.

Structure Determination. Using a microscope equipped with polarization filters, a suitable crystal of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (**1**) was carefully selected from the HT experiments. X-ray diffraction measurements were conducted on a STOE IPDS diffractometer equipped with a fine-focus sealed tube (Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the programs X-RED and X-SHAPE were used.³⁰ The crystal structure was determined by direct methods with SHELXS-97 and refined with SHELXL-97.³¹ All hydrogen atoms of the $-\text{CH}_2-$ group were placed onto calculated positions and were refined using a riding model; the temperature factors were fixed to be 1.2 times of the value of the atom they are bonded to. Results of the crystallographic work are summarized in Table S2, Supporting Information. Crystallographic data (excluding structure factors) for **1** has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-844281. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

In Situ Experiments. The EDXRD investigations were performed at HASYLAB, beamline F3 at DESY in Hamburg, Germany. White synchrotron radiation was used in combination with a germanium detector system cooled with liquid nitrogen. The detector angle was set to approximately 2° and the collimator to 0.2×0.2 mm². The reactions were carried out in Schott Duran glass culture tubes (5 mL) placed in a custom-made reactor system heated by an external thermostat in a range of 120–140 °C.²¹ The starting materials were employed as solids (45 mg of $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$, 32 mg of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1.4 mL of 2-propanol, 600 μL of H_2O).

RESULTS AND DISCUSSION

Employing our HT methodology, the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$ was investigated.

The HT experiment encompasses the variation of the molar ratio $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (0.2–4.5:1) and the molar fraction $\varphi_{2\text{-propanol}}$, respectively. On the basis of the HT-XRPD measurements of the resulting products, a crystallization diagram was set up, which is shown in Figure 2.

The HT experiment led to one new compound which is formed in a large part of the parameter at molar ratios $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.2\text{--}4.5:1$ and $\varphi_{2\text{-propanol}} = 0.15\text{--}0.9$. $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ crystallizes as thin blue-colored needles. On the basis of the absolute intensities of the first two reflections in the XRPD patterns, the crystallinity and yield of the product as a function of the applied molar ratio and volume fraction were established. Molar ratios $\text{Cu}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 1\text{--}3:1$ result with almost all volume fractions of 2-propanol in

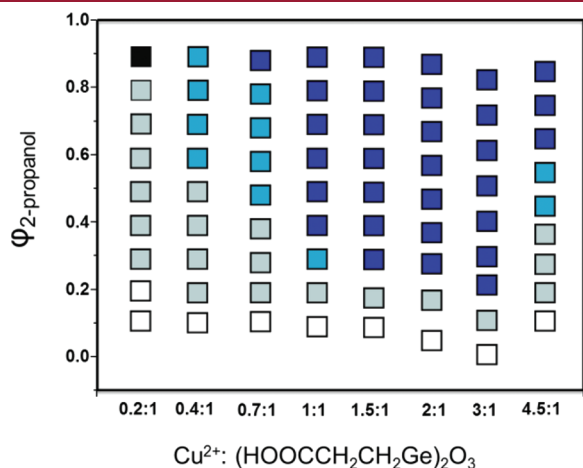


Figure 2. Crystallization diagram of the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$. The title compound is marked in blue. The absolute intensities of the first two reflections of 1 decrease from dark blue to light blue. No precipitate and $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ are marked in white and black, respectively.

XRPD patterns exhibiting high intensity reflections. The intensity of the reflections decreases at molar ratios of $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.2\text{--}0.7:1$ and $4.5:1$. The coloration of the crystallization diagram demonstrates these trends. From dark blue to light blue, the intensity of the first two reflections decreases. The trends are due to the changes in absolute concentration of the starting materials and the solubility of the title compound. With increasing molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ the overall concentration increases. The decrease of $\varphi_{2\text{-propanol}}$ corresponds to the increase of the amount of water, and thus at $\varphi_{2\text{-propanol}} < 0.1$ no precipitate is formed. The crystal size was determined by SEM measurements, and based on the micrographs, we were able to show that the crystal size trend depends strongly on the molar ratio $\text{Cu}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. The SEM micrograph recorded of the product obtained at a molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.7:1$ shows large needles of about $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ in length and $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ in diameter. Thin needles of about $20\ \mu\text{m}$ in length are obtained at a molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 1.5:1$. The molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 3:1$ resulted in a microcrystalline powder containing some small needles with a length of about $20\ \mu\text{m}$. Thus, the crystal size increases under more dilute reaction conditions.

Crystal Structure of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (1). In the title compound, five oxygen atoms of four carboxylate groups are coordinated to the Cu^{2+} ions (Figure 4, left). The edge-sharing of two CuO_5 -polyhedra leads to Cu_2O_8 units, which are connected by carboxylate groups to form chains along the b -axis (Figure 4, right). Alternatively, the structure can be viewed as being composed of copper carboxylate paddle-wheel units. Edge-sharing leads to the formation of chains.

The Ge–O-unit is composed of corner-sharing GeO_3C -tetrahedra that build 4-rings that are connected along the b -axis to form unbranched zweier double chains (Figure 5, left). Along the a -axis, the GeO_3C chains are connected by the $-\text{C}_2\text{H}_4-$ groups

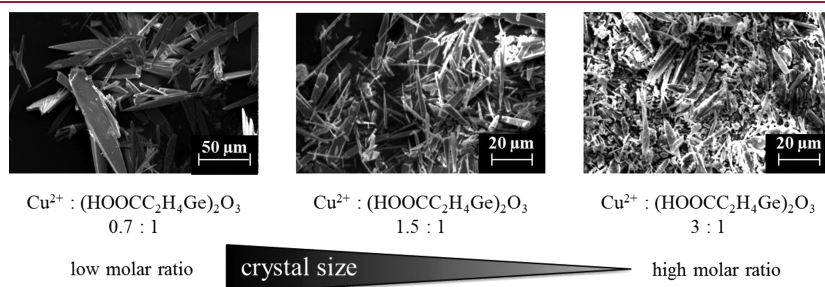


Figure 3. SEM micrographs of representative samples of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ obtained at a volume fraction $\varphi_{2\text{-propanol}} = 0.5$.

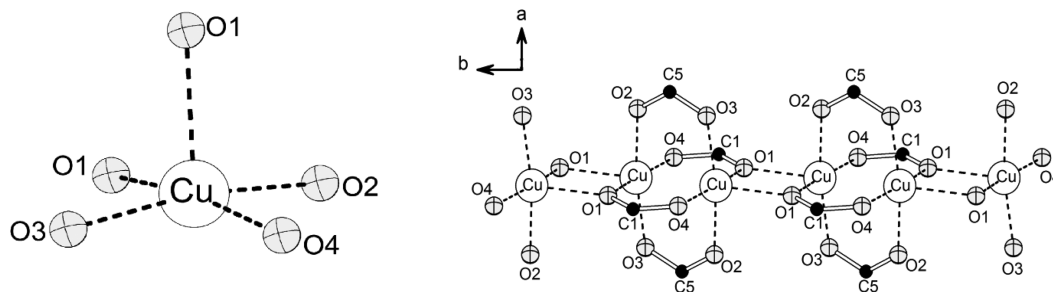


Figure 4. Left: coordination sphere of the Cu^{2+} ions in $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. Right: chain of Cu_2O_8 -dimers connected in paddle-wheel units by the carboxylic group along the b -axis.

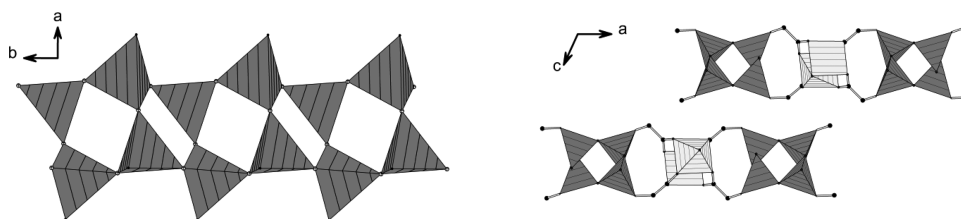


Figure 5. Left: unbranched zweier double chain along the *b*-axis composed of corner-sharing GeO_3C -tetrahedra. Right: layers of alternating double chains of GeO_3C -tetrahedra (shaded in dark gray) and Cu-O chains (shaded in light gray) connected through $-\text{C}_2\text{H}_4-$ groups (H atoms omitted for clarity) in $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$.

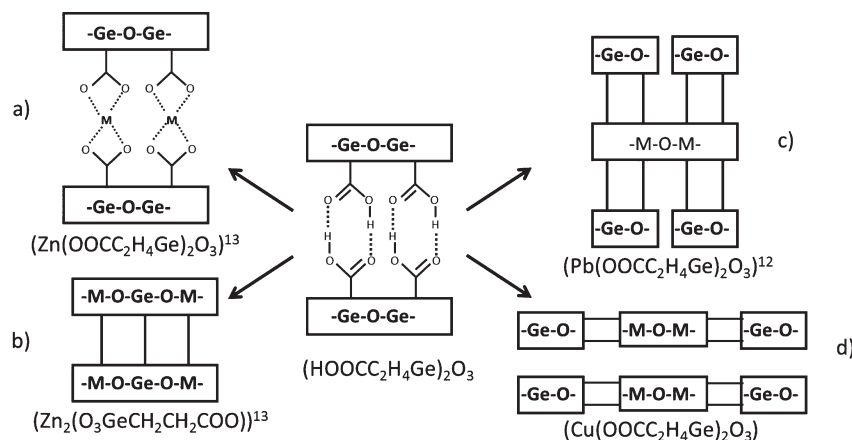


Figure 6. Scheme of the formal structure formation based $(\text{HOOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$. The structure motifs (a) ion exchange H^+ by M^+ , (b) incorporation by M^+ into the Ge-O -network, and (c) reorganization of the Ge-O -network (3-D network) has already been observed. The new structure motif (d) where a reorganization of the Ge-O -network takes place to form separated layers is observed for the first time in $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$.

to the Cu-O chains and layers are formed (Figure 5, right). In analogy to the Liebau classification of silicates, the formula of **1** can be written as $\text{Cu}\{\text{uB}, 2, 2_{\infty}^1\}[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_2]$. Selected bond lengths and angles are given in the Supporting Information (Table S3).

The crystal structure of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ is formally obtained by a reorganization of the Ge-O -network. While the layers of the metalloligand are originally composed of 6-rings of GeO_3C -polyhedra, the Ge-O -network in the title compound is composed of double chains of corner-sharing GeO_3C -tetrahedra (Figure 5, left). This structural motif has already been observed in $\text{Pb}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$.¹² In contrast to the title compound, these chains are connected to chains of edge-sharing PbO_6 -polyhedra to build a three-dimensional framework. The unbranched double chains in $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ are connected to Cu-O chains forming separated layers. As recently described, two more possibilities for the formation of structures containing the metal(II) organogermanates can be formally derived.¹³ A formal ion exchange of the H^+ ions by metal ions into the interlayer space without a modification of the Ge-O network or an incorporation of metal ions into the GeO_3C layers can result in new structural motifs (Figure 6).

While the structural motifs (a), (b), and (c) have already been described,^{12,13} in the case of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ a new structural motif (d) in the reorganization of the Ge-O network is observed.

In Situ EDXRD Investigations. The formation of the title compound was investigated by in situ EDXRD measurements in a temperature range of 120–140 °C using conventional heating.

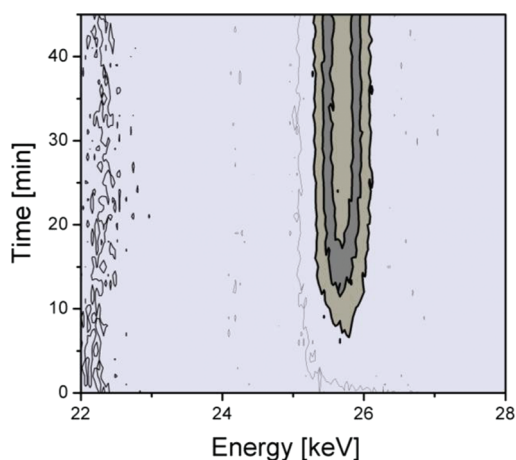


Figure 7. Surface plot of the time-resolved EDXRD measurement of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at 130 °C. The signal at 25.7 keV is observed after 7 min for the first time and reaches a maximum at 25 min.

The measurement time for each EDXRD spectrum was 60 s. The results of the EDXRD measurement for the synthesis at 130 °C are shown in Figure 7. For clarity the range is limited to 22–28 keV. The signal at 25.7 keV is observed for the first time after 7 min, which corresponds to the 022 reflection of $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$. After 25 min, the intensity reaches a maximum.

For the kinetic analyses, the reaction was carried out at 120, 125, 130, 135, and 140 °C. The reaction progress ($\alpha(t)$) at the

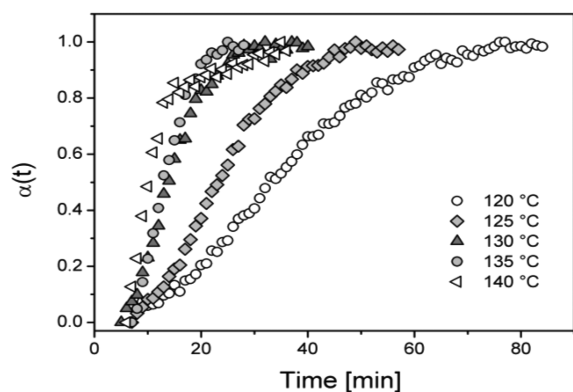


Figure 8. Normalized intensities of the 022 reflection of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at different temperatures.

different temperatures is shown in Figure 8. The curves show that an increase of the temperature leads to a significant decrease of the reaction times as one might expect ($t_{\alpha=0.5, T=120\text{ }^\circ\text{C}} \sim 33$ min, $t_{\alpha=0.5, T=135\text{ }^\circ\text{C}} \sim 12$ min). Almost no differences in the induction times (t_0) is observed, that is, the time of the first appearance of a product signal in the EDXRD measurement.

For the determination of the kinetic parameters, the Avrami-Eroféev theory³² and the Sharp–Hancock²⁸ equation were applied to the data: $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t_{\text{red}})$ with m (reaction exponent), k (rate constant), and t_{red} ($t_{\text{red}} = t - t_0$). Plotting $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ versus $\ln(t_{\text{red}})$ results in a straight line in the case of the same reaction mechanism of the crystallization during the complete reaction time. The reaction exponent m can directly be obtained from the slope, and the rate constant k can be determined from the intercept. The reaction exponent gives information about the reaction mechanism, and therefore different values are observed for different reaction mechanisms.³³ While values of m in the range of 0.5 indicate a diffusion controlled crystallization, values of 1.07 and 1.11 suggest a phase-boundary controlled reaction mechanism. For $m = 1$ a first-order reaction is observed, and $m = 2, 3$ indicate a nucleation controlled reaction.³³ All Sharp–Hancock plots are shown in the Supporting Information (Figure S3–S7). The error in the determination of the end of crystallization was estimated using the scattering data at $\alpha(t) = 1$. Here we found an average error of 6%. The maximum error of m and k is due to the linear regression of the data points in the Sharp–Hancock plots and was found to be approximately ± 0.1 and $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively. The obtained reaction exponents and the resultant rate constants are summarized in Table 1.

The reaction exponents in temperature range 120–135 °C vary from $m \sim 1.65$ to $m \sim 1.87$, which indicates a nucleation controlled reaction mechanism. At 140 °C, the Sharp–Hancock plot does not result in a straight line, which indicates that the reaction does not follow one reaction mechanism during the complete reaction time. Thus, two different reaction exponents are observed from the Sharp–Hancock plot: $m_1 \sim 1.72$ and $m_2 \sim 0.57$. The value in the first range indicates a nucleation controlled reaction mechanism which turns the second range into a diffusion controlled mechanism. This behavior was also observed during the formation of thioantimonates.³⁴ Another method to obtain information about the reaction mechanism is to compare the theoretical curve progressions, resulting from the different models in Table S4, Supporting Information, and the experimental curve progressions. Plotting $t/t_{0.5}$ ($t_{0.5}$ = half-life of

Table 1. Reaction Exponents m and Rate Constants k Obtained from the Sharp–Hancock Analyses

T [°C]	m	k [s^{-1}]
120	1.67	0.029
125	1.65	0.046
130	1.77	0.084
135	1.87	0.116
140	m_1 : 1.72	0.157
	m_2 : 0.57	0.242

the reaction progress) versus α leads to a characteristic curve progression, which can be compared to the theoretical one for the different models.³³ The comparisons of the experimental reaction progress and the theoretical curves (Figures S9–S13) as well as the different models for the reaction mechanism (Table S4) are given in the Supporting Information While at temperatures of 120–130 °C, the curve progression is in the range of a nucleation controlled mechanism A_2 or A_3 , and at 135 °C the curve progression is in good agreement with the progress of A_3 . For the reaction progress at 140 °C, a nucleation controlled mechanism A_3 is observed and the theoretical curve deviates substantially at $\alpha > 0.8$. These results correspond well to the determined reaction mechanisms obtained from the Sharp–Hancock plot. It should be noted that the reaction mechanism models are empirical and have been widely applied to many reaction systems such as crystallization of thioantimonates,²⁹ zeolites,²² or metal organic frameworks²³ and also to the crystallization from sol–gels.³⁵ Thus, this method enables the comparison of reactions, for example, at different temperatures.

Applying the Arrhenius equation and plotting $\ln(k)$ versus $1/T$ the activation energy can be determined from the slope (Figure S8, Supporting Information). At 140 °C the value of m_1 , which suggests a nucleation controlled reaction mechanism, was used. For the formation of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$, an Arrhenius activation energy of 113(7) kJ/mol was determined. Since up to now no kinetic data for metal organogermanates have been published, the data are compared to values of other classes of compounds reported in the literature (Table S5, Supporting Information).

An activation energy of 136(11) kJ/mol for CAU-1-(OH)₂ and 136(6) kJ/mol for CAU-1-NH₂ was recently reported.^{25,26} In these examples, the observed Avrami exponents are in the range of 1.0–1.1, which suggest a phase-boundary controlled reaction mechanism. For the formation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{MDAP})$ (*N*-methyl-1,3-diaminopropane), a nucleation controlled reaction mechanism was found with an Arrhenius activation energy of 65(5) kJ/mol.³⁴ Investigations of phosphonate- and phosphate-based compounds resulted in activation energies of 128(27) kJ/mol and 93.3 kJ/mol for the formation of lanthanide phosphonobutanosulfonates²⁷ and SAPO-11,³⁶ respectively. The determined activation energy of the title compound based on the metalloligand linker ($\text{HOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ is in the range of those for the CAU-1 compounds and the metal phosphonoalkylsulfonates.

CONCLUSION

Employing the organogermasesquioxane ($\text{HOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ as the organic linker molecule and Cu^{2+} ions, the new compound $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ was obtained. The high-throughput methodology in combination with SEM investigations has allowed establishment of the influence of the reaction parameters on the formation, crystallinity, and crystal size of I.

Using time-resolved EDXRD measurements, crystallization was shown to take place within minutes, and the observed activation energy is comparable to the ones observed for Lanthanide phosphonosulfonates, and aluminum carboxylates.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Supporting Information with exact amounts used for the high-throughput syntheses, the crystallographic data, IR spectrum and TG measurement, selected bond lengths and angles, Sharp–Hancock plots, and the Arrhenius plot are available. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +49-431-880-1675. Fax: +49-431-880-1775. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de.

■ ACKNOWLEDGMENT

We thank Prof. Dr. Christian Näther and Inke Jess for the collection of the single-crystal X-ray data, Dr. Stefanie Wriedt for the preliminary synthetic work, Ursula Cornelissen and Stephanie Pehlke for spectroscopic measurements, Beatrix Seidlhofer and Nicola Herzberg for TG/DTA measurements, and the group of Prof. Dr. Wolfgang Bensch for the allocation of the in situ equipment. We also thank the DESY, Hamburg, for the allocated beamtime (I-20100288).

■ REFERENCES

- (1) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- (2) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- (3) Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051–1052.
- (4) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267.
- (5) Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- (6) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2388–2430.
- (7) Roesky, P. W.; Bhunia, A.; Lan, Y.; Powell, A. K.; Kureti, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2035–2037.
- (8) Kitaura, R.; Onoyama, G.; Sakamoto, H.; Matsuda, R.; Noro, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2685–2687.
- (9) Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652–5655.
- (10) Tsutsui, M.; Kakimoto, N.; Axtell, D. D.; Oikawa, H.; Asai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8287–8289.
- (11) He, H.; Cao, G. J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15588–15589.
- (12) Cao, G.-J.; Zheng, S.-T.; Zhao, N.; Sun, J.-K.; Yang, G.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10211–10213.
- (13) Stock, N.; Jargstorff, C.; Wriedt, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 572–577.
- (14) Schmidt, C.; Lieb, A.; Stock, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/zaac.201100343.
- (15) Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates*, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1985.
- (16) CRYSTANA, Program for the Liebau Classification of Silicates, <http://www.is.informatik.uni-kiel.de/~hjk/crystana.html>; Goetzke, K.; Klein, H.-J.; Kandzia, P.: *Automatic Crystal Chemical Classification of*

Silicates Using Direction-Labeled Graphs; Proc. WG 87 Workshop on Graph-theoretic Concepts in Computer Science, Lecture Notes in Computer Science 314, Springer-Verlag: Berlin, 1988; pp 242–254.

- (17) Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- (18) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767–770.
- (19) Bauer, S.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857–6860.
- (20) Stock, N.; Bein, T. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384–1391.
- (21) Engelke, L.; Schäfer, M.; Schur, M.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (4), 1383–1390.
- (22) Walton, R. I.; Millange, F.; O'Hare, D.; Davies, A. T.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 83–90.
- (23) Millange, F.; Medina, M. I.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K. M.; Walton, R. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 763–766.
- (24) Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 103–108.
- (25) Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerm, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 6462–6468.
- (26) Ahnfeldt, T.; Stock, N. *CrystEngComm*, DOI:10.1039/C1CE05956D.
- (27) Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158–11163.
- (28) Sharp, J. D.; Hancock, J. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 74–77.
- (29) Kiebach, R.; Pienack, N.; Ordolff, M.-E.; Studt, F.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1196–1205.
- (30) XRED version 1.19, X-Shape, version 1.06, RECIPE, TWIN; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1999.
- (31) Sheldrick, G. M. *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI: 1992.
- (32) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224.
- (33) Sharp, J. H.; Brindley, G. W.; Achar, B. N. N. *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 379–382.
- (34) Engelke L. Dissertation, CAU Kiel, 2002.
- (35) Finney, E. E.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (19), 4692–4705.
- (36) Gharibeh, M.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 2580–2591.

4.3 Metall-Aminoalkylphosphonate

In diesem Abschnitt wird zunächst allgemein ein Überblick über die Chemie der Metall-Phosphonate gegeben. Außerdem wird auf funktionalisierte Phosphonsäuren und den Einfluss der Kettenlänge des Linkermoleküls auf die Produktbildung verschiedener anorganisch-organischer Hybridmaterialien eingegangen. Weiterhin werden die literaturbekannten Metall-Aminoalkylphosphonate auf Basis primärer Aminoalkylphosphonsäuren vorgestellt.

4.3.1 Metall-Phosphonate

Anorganisch-organische Hybridverbindungen basierend auf Phosphonsäuren sind verstärkt seit den neunziger Jahren Mittelpunkt zahlreicher Forschungsarbeiten.⁵³ Bereits 1978 wird von der Darstellung einiger Zirkoniumphosphonate⁵⁴ berichtet, von denen die Struktur des Phenylderivats 1993 von Clearfield et al. aufgeklärt wurde.⁵⁵ Die hohe strukturelle Vielfalt, welche Metall-Phosphonate aufweisen, macht diese interessant für systematische Untersuchungen. Die strukturelle Variabilität wird zum einen durch den Einsatz verschiedenster zwei-, drei und vierwertiger Metallionen und Phosphonsäurederivaten erreicht; zum anderen bietet die Phosphonsäuregruppe, verglichen mit z. B. Carbonsäuren, mehr koordinative Möglichkeiten auf Grund der erhöhten Anzahl an Sauerstoffatomen. Darüber hinaus kann die Phosphonsäuregruppe in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sein und so zu der strukturellen Vielfalt beitragen.

Prinzipiell werden bei Metall-Phosphonaten zumeist Schichtstrukturen aber auch dreidimensionale Strukturen beobachtet. Die Schichtstrukturen bilden sich allgemein durch Koordination der Phosphonsäure an die Metallzentren, wodurch sich Metall-Sauerstoff-Schichten bilden, in deren Schichtzwischenraum die organischen Reste des Linkermoleküls ragen. Die Schichtstrukturen sind vor allem für Interkalationsprozesse von besonderem Interesse.^{56;57} Werden Disphosphonsäuren eingesetzt, können sich Schichtstrukturen ausbilden, in denen die Schichten untereinander durch den organischen Rest der Phosphonsäure verbunden sind. Auf Grund der raumerfüllenden Anordnung der Linkermoleküle weisen diese Verbindungen jedoch keine Porosität auf.⁵⁸ Eine Möglichkeit, Porosität in einen derartigen Schichtaufbau einzubringen bietet der Einsatz sogenannter „Spacer-Moleküle“. Diese „Platzhalter“ sind kleine

Moleküle wie z. B. Methylphosphonsäure oder Phosphonationen, welche ebenfalls an der Koordination in einer Metall-Sauerstoffschicht beteiligt sind und auf diese Weise Platz zwischen den schichtverbindenen Linkermolekülen schaffen.⁵⁹ Eine weitere Möglichkeit ist es, an Stelle bereits intensiv untersuchter vierwertiger Metallionen zwei- oder dreiwertige Metallionen (Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) zu verwenden, um zu neuen Strukturmotiven zu gelangen.^{60,61,62} Der Einsatz zweiwertiger Metallionen mit einem freien Elektronenpaar (Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}) führte bereits zu offenen Netzwerkverbindungen mit schmalen Kanälen oder kleinen Zwischenräumen: $\text{Sn}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$,⁶³ $\text{Sb}_2\text{O}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)$,⁶⁴ $\text{Pb}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2$.⁶⁵ Die dritte Alternative offene Netzwerkstrukturen aufzubauen besteht in der Verwendung funktionalisierter Phosphonsäuren bzw. Polyphosphonsäuren, welche beispielsweise Amino-, Sulfonsäure-, Hydroxy- oder Carbonsäuregruppen beinhalten. Unter Verwendung von 2-Aminoethylphosphonsäure stellten Gemmill et al. bzw. Drumel et al. Metall-Aminoethylphosphonate mit schmalen Kanälen dar: $\text{Co}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$,⁶⁶ $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$.⁶⁷ Im Bereich der Metall-Phosphonosulfonate untersuchten Mao et al. verschiedene Systeme auf der Basis des starren Linkermoleküls 3-Phosphonophenylsulfonsäure und Coliganden, wie 4,4'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin.^{68,69,70} Im Arbeitskreis von Prof. Stock gelang es dreidimensionale Netzwerke mit Pb^{2+} ,⁷¹ Cu^{2+} -⁷² und Sn^{2+} -Ionen⁷³ in Verbindung mit 4-Phosphonophenylsulfonsäure und in einem Fall unter Verwendung von 4,4'-Bipyridin als Coligand⁷² aufzubauen. Weiterhin wurde in dieser Arbeitsgruppe intensiv die Darstellung neuer Metall-Phosphonosulfonate auf Basis flexibler Liganden wie Phosphonoethyl- und Phosphonobutylsulfonsäure erforscht. Hier wurden diverse neue Hybridverbindungen mit Lanthanoid-,⁷⁴ Ba^{2+} -,⁷⁵ Sr^{2+} -⁷⁶ und Cu^{2+} -Ionen^{77,78} erhalten. Der Einsatz der hydroxyfunktionalisierten Phosphonsäure $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH}$ führte zu isostrukturellen Hydroxymethylphosphonaten $\text{M}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$), welche schmale zylindrische Kanäle beinhalten.⁷⁹ Die mikroporöse Verbindung $[\text{Zn}(\text{DHBP})] \cdot (\text{DMF})_2$ konnte auf Basis von 1,4-Dihydroxy-2,5-phenyldiphosphonat (DHBP) dargestellt werden.⁸⁰ Eine Reihe verschiedener Carboxyphosphonate wurde beispielsweise basierend auf der Tetraphosphonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und der aromatischen Carboxyphosphonsäure $p\text{-H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ dargestellt.⁸¹

Poröse Phosphonate: Verglichen mit den bisher vorgestellten Metall-Phosphonaten, welche lediglich eine geringe Porosität aufweisen, konnten mittlerwei-

le Metall-Phosphonate mit erhöhter Porosität dargestellt werden, die durch N_2 -Sorptionmessungen nachgewiesen wurde. Gómez-Alcántara et al. gelangten zu mikroporösen Phosphonaten mit einer scheinbaren Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$ durch Einsatz dreiwertiger Metallionen (Al^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+}) und den Phosphonsäuren 4-(4-Phosphonophenoxy)phenylphosphonsäure und 4,4'-Biphenylenbis(phosphonsäure) sowie dem Spacer-Molekül Methylphosphonsäure.⁸² Die porösen Phosphonate MIL-91(Ti) bzw. MIL-91(Al) basieren auf *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure und besitzen eine scheinbare Oberfläche von $500 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem Porendurchmesser von $\sim 3.5 \times 4.0 \text{ \AA}$.⁸³ Das gleiche Linkermolekül wurde in Kombination mit divalenten Metallionen (Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) verwendet und führte zu porösen Phosphonaten ($[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{PO}_3)] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ (STA-12) mit einem größeren Porendurchmesser von $>7 \text{ \AA}$.^{84,85} Durch Verlängerung des Linkermoleküls, indem die Piperazineinheit durch 4,4'-Bipiperidin ersetzt wurde, gelangten Wharmby et al. zu einer isoretikulären Verbindung mit Porendurchmessern von 18 \AA (STA-16).⁸⁶

Metall-Aminophosphonate: Die Verwendung von primären, sekundären oder tertiären Aminophosphonsäuren kann ebenfalls zu sehr interessanten Strukturmotiven führen. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Aminogruppe innerhalb des Linkermoleküls. Hierbei können über die Aminofunktion mehrere Phosphonsäuregruppen oder auch Carboxylfunktionen in das Linkermolekül eingebracht werden. So führte die tertiäre Aminotriphosphonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}$ in Kombination mit Al^{3+} , Cu^{2+} zu Verbindungen, die schmale Kanäle ausweisen.⁸⁷ Des Weiteren wurden mit diesem Linkermolekül eine Reihe isostruktureller Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd}$) erhalten.⁸⁸ Sun et al. gelangten unter Verwendung dreier verschiedener tertiärer Aminodiphosphonsäuren in Kombination mit Cd^{2+} zu neuen Metall-Aminophosphonaten. Durch die Einbringung einer Carboxylfunktion in diese Aminophosphonsäure konnten Bauer et al. unter anderem die Verbindung $\text{Co}[\text{H}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ darstellen.⁸⁹ Der Einsatz sekundärer Aminophosphonsäuren brachte beispielsweise neue Hybridverbindungen mit schmalen Kanälen auf der Basis von Co^{2+} und $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ hervor.⁹⁰ In der hydrothermalen Reaktion des tertiären Linkermoleküls $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ und Ba^{2+} führte die *in situ* Umwandlung des Linkermoleküls zu der sekundären Aminophosphonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ und somit zu $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.⁹¹ Im Bereich der primären Amino-

phosphonsäuren wurde bislang hauptsächlich über Aminomethyl- und Aminoethylphosphonate berichtet; dieses wird in Abschnitt 4.3.1.1 ausführlicher diskutiert.

Bei der Verwendung primärer Aminoalkylphosphonsäuren stellt sich ebenfalls die Frage, in wie weit die Alkylkettenlänge des Linkermoleküls Auswirkungen auf die Strukturbildung besitzt. Im Bereich der metallorganischen Gerüstverbindungen wurden bisher erfolgreich durch Verlängerung der Linkermoleküle isoretikuläre Strukturen erhalten. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür ist die Reihe der sogenannten IRMOF Verbindungen (isoretikuläre Zinkcarboxylate), welche starre lineare Dicarboxylationen enthalten.⁹² Ein weiteres Beispiel für die Isoretikulärchemie sind die bereits vorgestellten Systeme basierend auf *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure und der Piperidinvariante STA-12 und STA-16.^{85,86} Die Untersuchung flexibler Liganden wurde unter anderem von Mallouk et al. unter Verwendung der Monophosphonsäure $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1 - 12$) durchgeführt. Die Verlängerung der Alkylkettenlänge führte zu isoretikulären Strukturen ($\text{M}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}; n = 1 - 12$)) mit einem Schichtabstand, der mit der Länge der Alkylkette zunahm.⁹³ Die gleiche Gruppe stellten eine Reihe an Calcium-Phosphonaten, ebenfalls unter Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1}$ mit einer Kettenlänge von $n = 1 - 18$ in Kombination mit Ca^{2+} , dar.⁹⁴ Während eine Alkylkettenlänge von $n = 1 - 5$ zu $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1})$ führte, resultierte die Kettenlänge $n > 5$ in Metall-Hydrogenphosphonaten der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1})_2$. Oulette et al. erweiterten die Untersuchungen auf Diphosphonsäuren ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$) ($n = 2 - 9$) unter Verwendung von V^{3+} -Ionen.⁹⁵ In dieser Studie wurden drei verschiedene Struktur motive für $n = 2 - 5, 6 - 8$ bzw. 9 erhalten. In der Arbeitsgruppe von Prof. Stock wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge in Metall-Phosphonoalkylsulfonaten ($\text{HO}_3\text{SC}_n\text{H}_{2n}\text{PO}_3\text{H}_2$) ($n = 2, 4$) untersucht, wobei die isostrukturellen Verbindungen erhalten wurden.⁹⁶ Studien zum Einfluss der Alkylkettenlängen primärer Aminoalkylphosphonsäuren in der Synthese von Metall-Aminoalkylphosphonaten liegen bislang nicht vor.

4.3.1.1 Literaturbekannte Verbindungen auf Basis primärer Aminoalkylphosphonsäuren

Die in der Literatur bekannten Arbeiten zur Darstellung primärer Metall-Aminoalkylphosphonate können in drei Gruppen eingeteilt werden: Verbindungen mit Aminomethyl-, 2-Aminoethyl- und 3-Aminopropylphosphonsäuren. Die Anzahl der

Arbeiten ist dabei sehr unterschiedlich verteilt. Während lediglich eine Publikation über Metall-Aminomethylphosphonate⁹⁷ vorliegt und zwei Arbeiten über Metall-Aminopropylphosphonate^{98,99} bekannt sind, werden in neun Publikationen Metall-Aminoethylphosphonate behandelt.^{66,67,100–106}

Bereits 1976 stellten Menke et al. verschiedene Verbindungen auf Basis von 2-Aminoethylphosphonsäure dar.¹⁰⁰ Rosenthal et al. verwendeten 1992 Zirconylchlorid und 3-Aminopropylphosphonsäure sowie Methylphosphonsäure zur Synthese von $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_{0.2}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.8}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁹⁸ Zirconylchlorid fand ebenfalls Verwendung in der Darstellung von $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ im Jahre 1995 bei Casciola et al.¹⁰⁶ Der Aufbau aller Zr^{4+} enthaltenen Verbindungen und die Kristallstrukturen der von Menke et al. publizierten Metall-Aminoethylphosphonate konnten jedoch nicht bestimmt werden.

Samanamu et al. publizierten in ihrer Forschungsarbeit acht Metall-Aminomethylphosphonate unter Verwendung der ein- und zweiwertigen Metallionen: Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} und Zn^{2+} .⁹⁷ Die Synthese der Metall-Aminoethylphosphonate wurde hingegen von mehreren Forschungsgruppen untersucht, dabei verstärkt von Bujoli et al. In diesem Gebiet wurden anorganisch-organische Hybridverbindungen unter Verwendung von Cu^{2+} ,^{101,102} Zn^{2+} ,^{67,102} Cd^{2+} ,¹⁰³ Cr^{2+} ,¹⁰⁴ Co^{2+} ⁶⁶ und Lu^{3+} ¹⁰⁵ erhalten. Während basierend auf Aminomethyl- und 2-Aminoethylphosphonsäure bereits diverse neue Verbindungen veröffentlicht wurden, hält sich die Anzahl der bekannten aminopropylhaltigen Verbindungen in Grenzen. Lediglich die bereits erwähnten Zr-haltigen Verbindungen⁹⁸ und eine Al^{3+} -haltige⁹⁹ Hybridverbindung sind hier bekannt. Ein Überblick der literaturbekannten Hybridverbindungen auf Basis von Aminoalkylphosphonsäuren gibt Tabelle 4.3.1.

4 Kumulativer Hauptteil

Tabelle 4.3.1 Übersicht der literaturbekannten Verbindungen basierend auf Aminoalkylphosphonsäuren

Verbindungen basierend auf Aminomethylphosphonsäure							
Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Ag[H(O ₃ PCH ₂ NH ₂)](NO ₃) ⁹⁷	<i>Pbcn</i>	5.6075(4)	9.0707(7)	21.478(2)	90	90	90
Ag ₃ [(O ₃ PCH ₂ NH ₃) ₂] (CF ₃ SO ₃)·(H ₂ O) ₂ ⁹⁷	<i>P$\bar{1}$</i>	7.278(1)	10.812(2)	20.404(3)	89.088(3)	83.609(3)	88.886(3)
Ag ₆ [H ₄ (O ₃ PCH ₂ NH ₂) ₄](NO ₃) ₂ ·H ₂ O ⁹⁷	<i>C2/c</i>	29.51(1)	5.442(2)	18.591(8)	90	123.38(6)	90
Ag ₂ Cu[H ₂ (O ₃ PCH ₂ NH ₂) ₂] (NO ₃) ⁹⁷	<i>P$\bar{1}$</i>	5.0294(8)	7.844(1)	9.119(2)	72.110(3)	82.240(3)	78.176(2)
Hg ₂ [H(O ₃ PCH ₂ NH ₂) ₂](H ₂ O) ₂ (NO ₃) ⁹⁷	<i>C2/c</i>	23.418(3)	10.554(1)	10.194(1)	90	108.86(2)	90
Zn(O ₃ PCH ₂ NH ₃)(Cl) ⁹⁷	<i>P2₁/c</i>	4.7551(6)	15.665(2)	8.1084(9)	90	107.23(6)	90
Cd(O ₃ PCH ₂ NH ₃)(NO ₃) ⁹⁷	<i>Pnma</i>	19.995(3)	6.277(1)	5.1508(8)	90	90	90
Pb(O ₃ PCH ₂ NH ₃)(NO ₃) ⁹⁷	<i>P2₁/c</i>	5.145(1)	19.182(4)	8.726(1)	90	124.67(8)	90
Verbindungen basierend auf Aminoethylphosphonsäure							
Zn(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ⁶⁷	<i>P2₁/c</i>	6.434(1)	8.4344(8)	9.761(1)	90	99.93(2)	90
Co(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ⁶⁶	<i>P2₁/c</i>	6.4172(3)	8.4131(4)	9.8360(4)	90	90.99(1)	90
Cd(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ¹⁰³	<i>Pna2₁</i>	15.464(2)	5.1651(7)	6.2765(8)	90	90	90
Cu _{2.5} (O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(OH) ₂ SO ₄ ¹⁰¹	<i>P2₁/n</i>	5.442(1)	20.570(4)	8.529(2)	90	93.18(3)	90
Cu ₂ (O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂)(OH) (NO ₃)H ₂ O ¹⁰¹	<i>P2₁</i>	8.392(2)	6.132(1)	9.097(2)	90	104.11(3)	90
Cr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(Cl)(H ₂ O) ¹⁰⁴	<i>P2₁</i>	5.249(1)	14.133(3)	5.275(1)	90	105.55(2)	90
Lu(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃) ₃ (ClO ₄) ₃ 3D ₂ O ¹⁰⁵	<i>P2₁/a</i>	10.176(3)	18.840(7)	14.587(6)	90	97.76(4)	90
Zn(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(NO ₃)(H ₂ O) ¹⁰²	<i>d</i> = 14.5(1)						
Cu(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(NO ₃)(H ₂ O) ¹⁰²	<i>d</i> = 14.1(1)						
Zr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ₂ ·2H ₂ O ¹⁰⁶	<i>d</i> = 12.3						
Zr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃ Cl) ₂ ¹⁰⁶	<i>d</i> = 14.3						
Verbindungen basierend auf Aminopropylphosphonsäure							
Al(O ₃ PC ₃ H ₆ NH ₃)(SO ₄)·3H ₂ O ⁹⁹	<i>Pnma</i>	10.308(1)	6.258(6)	16.486(2)	90	90	90
Zr(O ₃ PC ₃ H ₆ NH ₃ Cl) ₂ ⁹⁸	<i>d</i> = 15.3						

Die Metall-Aminoalkylphosphonate kristallisieren alle in Schichtstrukturen, jedoch gibt es einige Unterschiede, je nachdem, welche Säure als Linkermolekül verwendet wird. In den Verbindungen der Aminomethylphosphonsäure werden dabei folgende Strukturmerkmale beobachtet:

- 1) Die Phosphonationen koordinieren in allen Fällen an das Metallion, jedoch nicht immer vollständig mit allen Sauerstoffatomen, wobei dann ein Sauerstoffatom protoniert ist (Bildung von Hydrogenphosphonaten): $\text{Ag}[\text{H}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2)](\text{NO}_3)^{97}$.
- 2) Die Aminogruppe kann an ein Metallion der gleichen Schicht koordiniert sein ($\text{Hg}_2[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)^{97}$) oder in den Schichtzwischenraum ragen und dort in H-Brückenbindungen ($\text{Pb}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_3)(\text{NO}_3)^{97}$) für den Schichtzusammenhalt involviert sein.
- 3) Nitrat-, Chlorid- oder Triflationen können direkt an das Metallion koordiniert sein ($\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_3)(\text{Cl})^{97}$) oder die Gegenionen befinden sich im Schichtzwischenraum ($\text{Ag}_6[\text{H}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{97}$) und koordinieren nicht.

Während die Koordinationsmöglichkeiten in den Metall-Aminomethylphosphonaten relativ variabel sind, lassen sich die Strukturmerkmale der Metall-Aminoethylphosphonate mit divalenten Metallionen einfacher beschreiben. Während die Phosphonsäuregruppe mit allen Sauerstoffatomen an das Metallion koordiniert, ist die Funktion der Aminogruppe variabel, wodurch sich entweder einfache Schichtstrukturen oder „pillared-layered“-Strukturen ergeben:

- 1) Die Aminogruppe koordiniert an das Metallion und verbindet die Schichten untereinander.
- 2) Die Aminogruppe ist protoniert und ragt in den Schichtzwischenraum. In dem Fall befinden sich Chlorid- oder Sulfationen zwischen den Schichten, die sowohl in Wasserstoffbrückenbindungen mit der $-\text{NH}_3$ -Gruppe als auch in Koordination an das Metallzentrum involviert sind.

Eine Ausnahme bildet die Verbindung $\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$.¹⁰¹ Die Aminogruppe koordiniert an ein Kupferatom der gleichen Schicht, während Nitrationen zwischen den Schichten lokalisiert sind.

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Strukturen der Metall-Aminoethylphosphonate sowie die Al^{3+} -haltige Verbindung, basierend auf Aminopropylphosphonsäure, vorgestellt, da in der vorliegenden Arbeit ebenfalls diese beiden Aminoalkylphosphonsäuren eingesetzt wurden.

Metall-Aminoethylphosphonate: „Pillared-layered“-Strukturen werden bei den Verbindungen beobachtet, in denen Zn^{2+} , Co^{2+} oder Cd^{2+} als Metallzentren eingebaut sind: $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**),⁶⁷ $\text{Co}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**2**)⁶⁶ und $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**3**).¹⁰³ Während die Verbindungen **1** und **2** isostrukturell zueinander sind und die Schichten aus ZnO_3N - bzw. CoO_3N -Tetraedern bestehen (Abb.4.3.1, links), ist das Cadmiumion in **3** von fünf Sauerstoffatomen der Phosphonatgruppe und dem Stickstoffatom der Aminogruppe oktaedrisch umgeben. Die Schichten sind in beiden Fällen durch die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit des Linkermoleküls miteinander verbunden (Abb. 4.3.1, rechts).

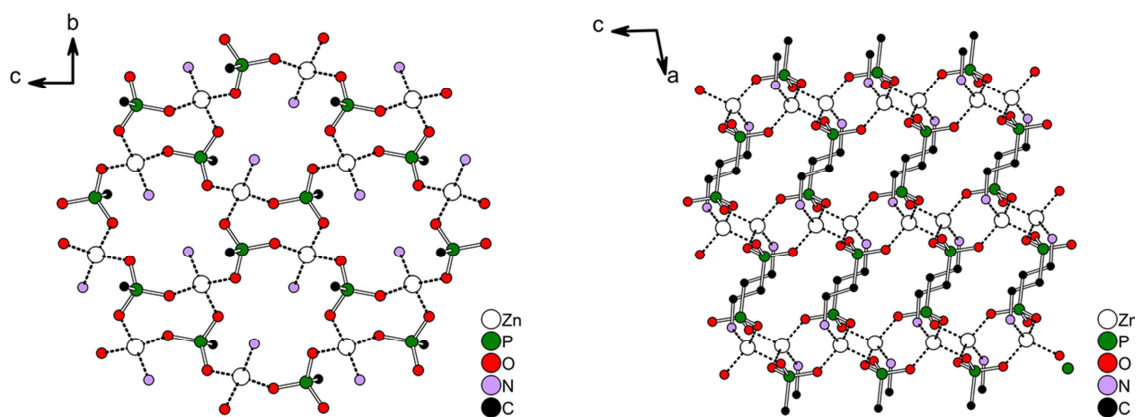


Abbildung 4.3.1 Links: Schicht in $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$. Zinkionen werden durch die Phosphonatgruppe verknüpft, die Koordinationssphäre des Zinkions wird durch das Stickstoffatom der Aminogruppe zu ZnO_3N -Tetraedern vervollständigt. Rechts: Die Schichten werden durch $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit der Aminoethylphosphonsäure zu „pillared-layers“ verbunden. H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Im Fall einer protonierten Aminogruppe befinden sich zwischen den Schichten Sulfat- oder Chloridionen. Diese Ionen gehören einerseits zur Koordinationssphäre des Metallzentrums, andererseits bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Aminogruppen und den zwischen den Schichten lokalisierten Ionen. Dieser Aufbau findet sich in den Verbindungen $\text{Cr}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})^{104}$ und $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)(\text{OH})_2\text{SO}_4^{101}$ (Abb. 4.3.2).

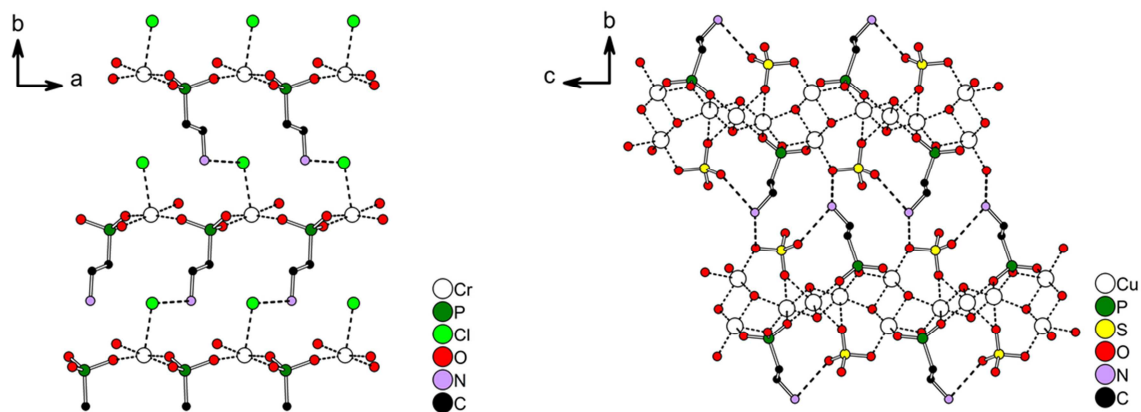


Abbildung 4.3.2 Links: Schichtstruktur in $\text{Cr}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})$. Die Chloridionen koordinieren an das Cr^{2+} -Ion und sind gleichzeitig in H-Brückenbindungen mit der protonierten Aminogruppe involviert. Rechts: Schichtstruktur in $\text{Cu}_{2.5}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Die Sulfationen koordinieren mit zwei Sauerstoffatomen an die Kupferzentren. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sulfationen und der protonierten Aminogruppe werden gleichzeitig beobachtet. H-Atome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Die Aminogruppen in $\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}^{101}$ koordinieren an ein Kupferzentrum der gleichen Schicht (Abb. 4.3.3, links), während sich zwischen den Schichten Nitrationen befinden (Abb. 4.3.3, rechts).

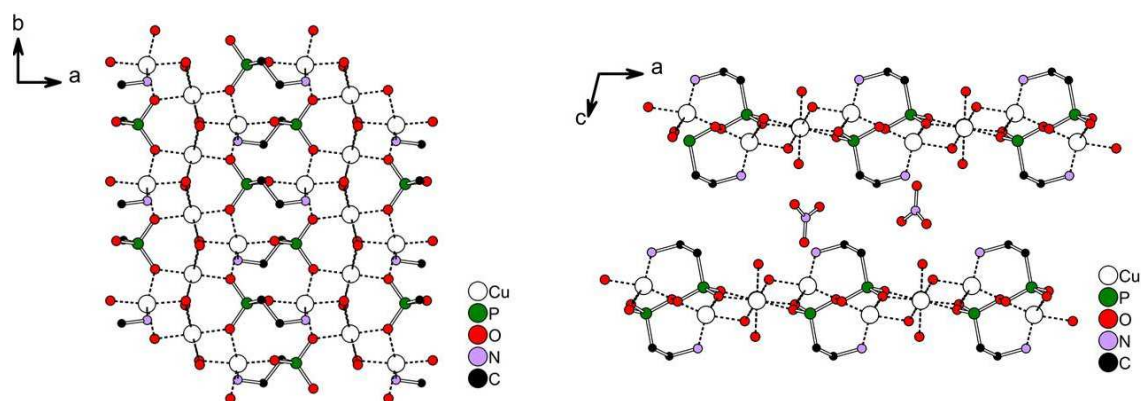


Abbildung 4.3.3 Links: Schicht in $\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. Das Stickstoffatom der Aminogruppe koordiniert an ein Kupferzentrum der gleichen Schicht. Hydroxidionen und Wassermoleküle sowie die Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe dienen zur Verknüpfung der Kupferzentren. Rechts: Schichtstruktur in $\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. Zwischen den Schichten sind die Nitrationen lokalisiert.

Metall-Aminopropylphosphonat: Im Bereich der Metall-Aminopropylphosphonate wurde bislang eine einzige Kristallstruktur veröffentlicht: $\text{Al}(\text{O}_3\text{PC}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Phosphonatgruppe verbrückt jeweils drei Al^{3+} -Ionen zu Doppelketten. Die Koordinationssphäre des Aluminiumions wird durch drei Wassermoleküle vervollständigt, was zur Bildung von AlO_6 -Polyedern führt (Abb. 4.3.4, links). Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen, den protonierten Aminogruppen und den Sulfationen, die sich zwischen den Ketten befinden, dienen zur Strukturstabilisierung (Abb. 4.3.4, rechts).

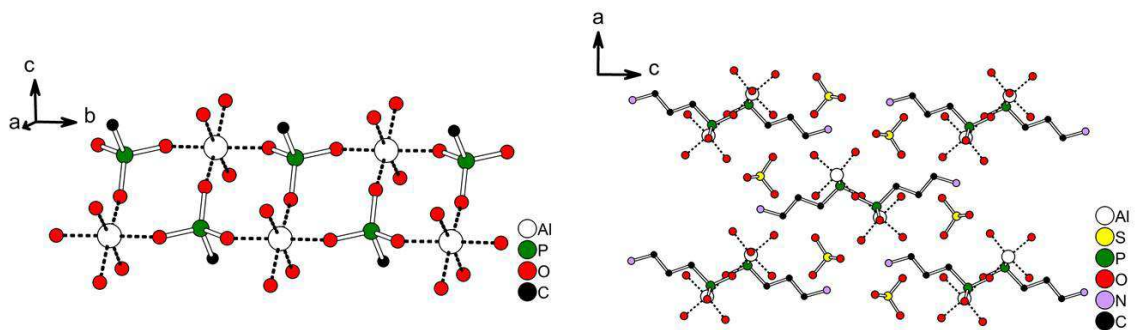


Abbildung 4.3.4 Links: Doppelkette aus AlO_6 -Polyedern. Eine Phosphonatgruppe verbrückt jeweils drei Al^{3+} -Ionen. Rechts: Strukturaufbau in $\text{Al}(\text{O}_3\text{PC}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sulfationen befinden sich zwischen den Ketten, die protonierte Aminogruppe zeigt entlang der *c*-Achse zwischen die Ketten.

4.3.2 Publikationen über Metall-Aminoalkylphosphonate

4.3.2.1 High-Throughput and in situ EDXRD Investigation on the Formation of Two new Metal Aminoethylphosphonates – $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Der Artikel wurde in der Zeitschrift „Journal of Solid State Chemistry“ im Januar 2012 angenommen und behandelt die systematische Hochdurchsatzstudie, Charakterisierung und *in situ* Untersuchung zweier Calcium-Aminoethylphosphonate.

Das Linkermolekül 2-Aminoethylphosphonsäure (AEPA) wurde eingesetzt, um das System $\text{Ca}^{2+} / \text{AEPA} / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ unter Verwendung von Hochdurchsatzmethoden systematisch zu untersuchen. Die Hochdurchsatzexperimente führten zu einem neuen Metall-Aminoethylphosphonat: $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**). Basierend auf XRPD Messungen wurden die Kristallisationsbedingungen an Hand eines Kristallisationsdiagramms sowie die optimalen Reaktionsparameter für eine Aufskalierungssynthese ermittelt. Die Verbindung wurde ausführlich durch IR- und Raman Spektroskopie, TG-Messungen sowie C,H,N-Elementaranalyse charakterisiert. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Kristallstruktur bestimmt und verfeinert werden. Die Kristallisation von $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) wurde zusätzlich durch *in situ* EDXRD Messungen untersucht. Hierbei wurde eine intermediäre Phase entdeckt, welche sich innerhalb weniger Minuten zu **1** umwandelte. Das Intermediat konnte bei Raumtemperatur durch Quenchen der Reaktionsmischung nach 1.5 h phasenrein isoliert werden. Basierend auf IR- und Raman spektroskopischen Untersuchungen, TG-Messungen und C,H,N-Elementaranalyse wurde die folgende Summenformel aufgestellt: $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Die Kristallstruktur wurde aus XRPD Daten unter Verwendung von Synchrotronstrahlung ermittelt und verfeinert. Beide Verbindungen kristallisieren in monoklinen Raumgruppen ((**1**): $P2_1/c$, (**2**): $P2_1/m$) und bestehen aus Schichten mit CaO_6N -Polyedern in **1** und CaO_6 -Polyedern in **2**. Während in **1** alle Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre des Ca^{2+} -Ions von fünf Phosphonatgruppen stammen, besteht die Koordinationssphäre des Calciumions in **2** aus vier Sauerstoffatomen von vier Phosphonatgruppen und zwei verbrückenden Hydroxidionen. In **1** koordiniert das Stickstoffatom der Aminogruppe an das Ca^{2+} -Ion der gleichen Schicht und es bilden sich Schichten, die durch van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Im Vergleich hierzu zeigen die protonierten

Aminogruppen in **2** in den Schichtzwischenraum und sind dort in Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen involviert.

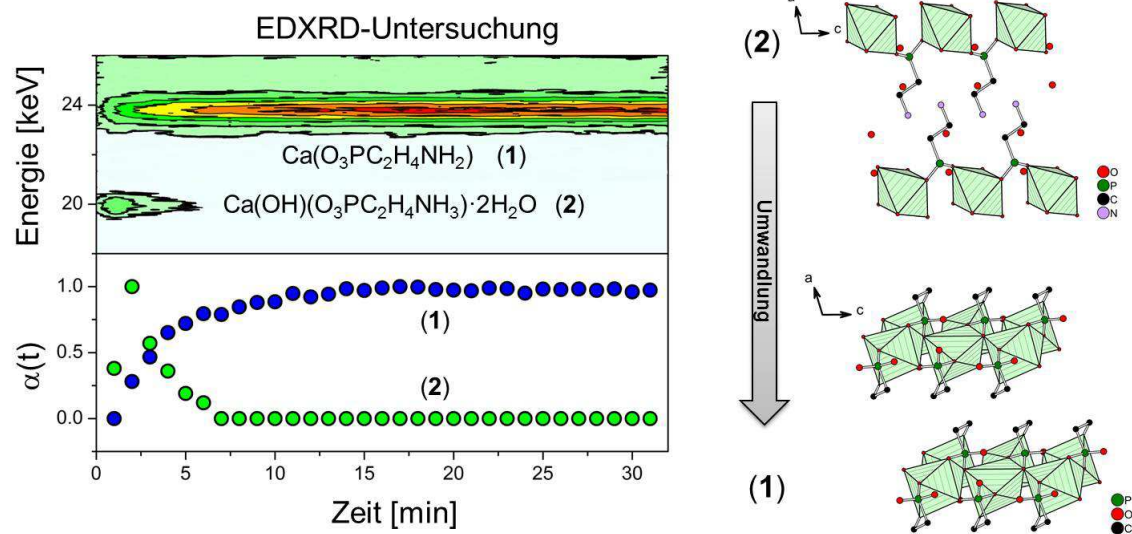


Abbildung 4.3.5 Links: Oberflächenplot und Reaktionsfortschritt ($\alpha(t)$) der Bildung von $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (1) resultierend aus der EDXRD-Untersuchung. Rechts: Schichtaufbau des Intermediats $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) und des Endprodukts $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (1).



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

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

High-throughput and in situ EDXRD investigation on the formation of two new metal aminoethylphosphonates – $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Corinna Schmidt^a, Mark Feyand^a, André Rothkirch^b, Norbert Stock^{a,*}^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D 24118 Kiel, Germany^b HASYLAB, DESY Hamburg, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 November 2011

Received in revised form

15 January 2012

Accepted 22 January 2012

Available online 30 January 2012

Keywords:

Crystal growth

In situ EDXRD

Solvothermal

High-throughput

Crystal structure

ABSTRACT

The system $\text{Ca}^{2+}/2$ -aminoethylphosphonic acid/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ was systematically investigated using high-throughput methods. The experiments led to one new compound $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) and the crystal structure was determined using in house X-ray powder diffraction data (monoclinic, $P2_1/c$, $a=9.7753(3)$, $b=6.4931(2)$, $c=8.4473(2)$ Å, $\beta=106.46(2)^\circ$, $V=514.20(2)$ Å³, $Z=4$). The formation of **1** was investigated by in situ energy dispersive X-ray diffraction measurements (EDXRD) at beamline F3 at HASYLAB (light source DORIS III), DESY, Hamburg. An intermediate, $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), was observed and could be isolated from the reaction mixture at ambient temperatures by quenching the reaction. The crystal structure of **2** was determined from XRPD data using synchrotron radiation (monoclinic, $P2_1/m$, $a=11.2193(7)$, $b=7.1488(3)$, $c=5.0635(2)$ Å, $\beta=100.13(4)^\circ$, $V=399.78(3)$ Å³, $Z=2$).

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Inorganic–organic hybrid compounds have gained increased attention during the last years, due to their structural diversity and their potential application, for example in catalysis, gas storage or gas separation [1,2]. Most of these compounds contain polycarboxylate, -phosphonate or -sulfonate ions as linker molecules [3–5]. The use of polyfunctionalized linker molecules with different functionalities has also been investigated and various metal phosphonocarboxylates [6–9] and -phosphonosulfonates [10–12] have been described. Aminomethylphosphonic acid of secondary and tertiary amines have been successfully applied for various dense metal phosphonates [4,13] as well as porous compounds such as MIL-91 [14], STA-12 [15], and STA-16 [16]. The use of aminoalkylphosphonic acids of primary amines ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{PO}_3\text{H}_2$) for the synthesis of inorganic–organic hybrid compounds is far less developed [17–24]. While various metal aminomethylphosphonates ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+) [17] and metal aminoethylphosphonates ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ [18], Cd^{2+} [19], Cu^{2+} [20], Co^{2+} [21], Cr^{2+} [22]) have been reported, the number of metal aminopropylphosphonates ($\text{M}=\text{Zr}^{4+}$ [23], Al^{3+} [24]) is rather limited. Although a variety of metal ions have been incorporated, these aminoalkylphosphonates crystallize exclusively in layered or pillared layered structures. In all cases, the phosphonate group is connected to the metal ions and the amino group either

coordinates to the metal ions, or it is protonated and protrudes into the interlayer space. In metal aminoethylphosphonates three structural motives are observed: (1) the coordination of the amino group to the metal ions result in pillared layered structures [18,19,21], (2) the protonation of the amino group results in layered structures, where chloride or sulfate ions are located between the layers [20,22], or (3) the amino group coordinates to the metal center within a metal phosphonate layer and simultaneously nitrate ions are located between the layers [20].

The discovery of new inorganic–organic hybrid compounds can be accelerated using high-throughput (HT) methods. The HT methodology enables an efficient and fast investigation of multi-parameter synthesis fields, thus the influence of the pH, the molar ratios of the starting materials, the reaction temperature and the solvents on the product formation can easily be determined [25–27]. Therefore, it allows us to rapidly discover new compounds, to optimize the synthesis conditions and to establish reaction trends.

Although the HT methodology enables an extensive investigation of large synthesis fields, no information on the formation of the compounds is obtained. Time resolved in situ EDXRD measurements are the method of choice to learn more about the crystallization process. This method has been employed to study the formation of zeolites [28], thioantimonates [29], and metal phosphonoalkylsulfonates [30], under solvothermal conditions. Recently, the studies were extended to inorganic–organic hybrid compounds, such as the metal organic frameworks, HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BTC=1,3,5-benzenetricarboxylate)) [31], Fe-MIL-53 ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$

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

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

[31], MOF-14 ($\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$, (BTB=4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid) [32], Al-MIL-101-NH₂ ($\text{Al}_3\text{O}(\text{DMF})[(\text{OOC})\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{COO})]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [33], CAU-1-(OH)₂ ($[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{BDC}(\text{OH})_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate)) [34] and CAU1-NH₂ ($[[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{BDC}(\text{NH}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O})$ [35]. In situ EDXRD measurements enable to monitor the crystallization process and therefore possible intermediates can also be observed. In some cases the intermediate can be isolated by quenching of the reaction mixture [31,33].

Although a number of metal ions have been investigated, there are no results on the use of alkaline earth metals for the formation of metal aminophosphonate hybrid compounds. Therefore, we have started a systematic investigation of these systems by carrying out a metal screening experiment. Based on these results, we have chosen Ca^{2+} as the metal ion of choice for more in depth studies. Here we present our results of the systematic HT investigation of the system $\text{Ca}^{2+}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ (AEPA=2-aminoethylphosphonic acid) and the time resolved in situ EDXRD study of the synthesis of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$.

2. Material and methods

The synthesis of 2-aminoethylphosphonic acid was performed based on reported procedures [36–38]. All reagents and solvents were purchased from commercial sources. They were of analytical grade and were used as obtained. HT X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were performed on a Stoe Stadi P HT – diffractometer in transmission geometry with $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ radiation and equipped with an image plate detector system. MIR spectra were collected on a Bruker Alpha spectrometer equipped with a diamond ATR unit in the spectral range of 4000–400 cm^{-1} . Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. The thermogravimetric analysis was executed with a NETSCH STA 409 CD analyzer, under air (75 mL/min), with a heating rate of 2 K/min. Elemental analyses were carried out using a Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. The in situ EDXRD measurements were performed at beamline F3 at HASYLAB, DESY, Hamburg.

2.1. High-throughput experiments

Applying our HT method the system $\text{Ca}^{2+}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ was investigated under solvothermal reaction conditions. All starting materials were applied as aqueous solutions. The reaction block was heated to 130 °C in 2 h. After 48 h at the reaction temperature, the multiclave was cooled down within 12 h. A custom made HT reactor was employed containing 48 PTFE vessels each with a maximum volume of 300 μL . The molar ratios $\text{Ca}^{2+}:\text{AEPA}$ were varied from 0.17 to 6.5:1. The amount of NaOH was varied from 0.17 to 6:1 (NaOH:AEPA). The starting materials were added to the PTFE vessels in the following order: AEPA, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2O and NaOH. The reaction products were filtered off, washed with water and dried in air. All samples were characterized by XRPD measurements. The concentrations of the starting solutions and the exact amounts of the starting materials employed are given in Table S1 in the Supporting Information.

2.2. Synthesis of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (1)

A single phase microcrystalline powder of **1** was obtained from the HT investigation by mixing 40 μL (40 μmol) of a 1 M aqueous solution of AEPA, 40 μL of a 2 M aqueous solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 90 μL H_2O and 30 μL of a 4 M aqueous solution of NaOH (molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{AEPA}:\text{NaOH}=2:1:3$). Scale-up synthesis using Schott Duran glass culture tubes (5 mL) were

performed to get larger amounts of **1**. Therefore, the tenfold amount of the starting materials and the same temperature program were used. The purity was confirmed by the elemental analyses ((%) calcd. for $\text{CaPNC}_2 \cdot \text{H}_6\text{O}_3$: C: 14.73, N: 8.59, H: 3.71; found: C: 15.31, N: 8.23, H: 3.42) and the successful structure refinement of the XRPD data.

2.3. Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

Compound **2** was observed as an intermediate during the in situ EDXRD investigation. Based on these results the compound was obtained executing the scale up synthesis of **1** at room temperature under stirring and quenching the reaction mixture after 1 h by filtration. The synthesis resulted in a microcrystalline colorless powder. The purity was confirmed by the elemental analyses ((%) calcd. for $\text{CaPNC}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$: C: 11.06, N: 6.45, H: 5.57; found: C: 10.85, N: 6.28, H: 3.95) and the successful structure refinement of the XRPD data.

2.4. In situ EDXRD investigation

The EDXRD investigation was performed at HASYLAB, beamline F3 using the light source DORIS III at DESY in Hamburg, Germany. White synchrotron radiation was used in combination with a germanium detector system cooled with liquid nitrogen. The detector angle was set to approximately 1.9° and the collimator to $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$. The reaction was carried out in Schott Duran glass culture tube (5 mL) placed in a custom-made reactor system heated by an external thermostat to 130 °C [39]. To investigate the formation of **1** the optimized reaction conditions obtained from the HT investigation and the scale-up synthesis were used. The starting materials were employed as aqueous solutions (300 μL 1 M AEPA, 300 μL 2 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2.175 mL water and 225 μL 4 M NaOH ($\text{Ca}^{2+}:\text{AEPA}:\text{NaOH}=2:1:3$) which was stirred during the reaction. The exposure time for each EDXRD spectrum was 60 s.

2.5. Structure determination

The structure determination of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) was accomplished using in house XRPD data. The XRPD measurement was performed on a STOE Stadi-P powder diffractometer in transmission geometry with $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda=154.0598 \text{ pm}$) equipped with a position-sensitive detector. Indexing of the XRPD pattern of **1** was accomplished using the program EXPO2009 [40] and cell parameters were refined applying the program WinXPOW [41] (FOM: 36.4). The structure determination of $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) was accomplished using synchrotron data. The synchrotron measurement was performed at HASYLAB, beamline G3 at DESY in Hamburg, Germany using monochromatic light ($\lambda=154.302 \text{ pm}$) [42]. The powder pattern was indexed applying the program TOPAS [43] and cell parameters were refined using WinXPOW [41] (FOM: 37.5). Structure determinations were carried out with the program EXPO 2009 using direct methods. All atoms were observed in the structure solution and the atomic coordinates were set as the starting model for the Rietveld refinement applying the program TOPAS. The Rietveld refinement involved the following parameters for compound **1**: 4 cell parameters, 24 atomic coordinates (Table S2), 1 overall thermal factor, 1 scale factor, 1 zero point and 15 background parameters. For compound **2**: 4 cell parameters, 30 atomic coordinates (Table S3), 1 overall thermal factor, 1 scale factor, 1 zero point and 7 background parameters were used for the Rietveld refinement. Preferred orientation was modeled using spherical harmonics series. Restraints were applied to the P–O, P–C, C–C and C–N bond lengths and to the O–P–C and C–C–N

Table 1
Summary of crystal data and refined structure parameters for $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

	Compound 1	Compound 2
Formula	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{PNCa}$	$\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6\text{PNCa}$
Weight (g/mol)	163.12	217.17
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No. 14)	$P2_1/m$ (No. 11)
<i>a</i> (pm)	9.7753(3)	11.2193(7)
<i>b</i> (pm)	6.4931(2)	7.1488(3)
<i>c</i> (pm)	8.4473(2)	5.0635(2)
β (°)	106.46(2)	100.13(4)
<i>V</i> (Å ³)	514.20(2)	399.78(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>R</i> _{wp}	0.0697	0.0502
<i>R</i> _{exp}	0.0397	0.0171
<i>R</i> _{Bragg}	0.0331	0.0221
GOF	1.754	2.944

bond angles in both compounds. For compound **2** restraints were applied in addition to the O–O and O–N distances. The results of the final Rietveld refinements are shown in Figs. 2 and 5 for **1** and **2**, respectively. Results of the crystallographic work are summarized in Table 1. Selected bond lengths and angles are summarized in Tables S4 and S5. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC-847095 and 847096 for **1** and **2**, respectively. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

3. Results and discussion

The system $\text{Ca}^{2+}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ was systematically investigated applying our high-throughput methodology. Therefore the molar ratio of the starting materials was varied stepwise. Based on the XRPD measurements of the resulting products a ternary crystallization diagram can be set up, which is shown in Fig. 1.

The HT experiment using 2-aminoethylphosphonic acid resulted in one new compound. Crystalline products of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ were obtained at molar ratios $\text{Ca}^{2+}:\text{AEPA}:\text{NaOH}=0.5\text{--}6.5:1:1.5\text{--}4$, i.e., in the pH range $\sim 8 < \text{pH} < 13$. In a large field of formation, i.e., in the pH range $\sim 6 < \text{pH} < 7$ no precipitate was obtained. These results are marked in white in the ternary diagram. At pH=14 the experiment led to X-ray amorphous products (black points). The product obtained at a molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{AEPA}:\text{NaOH}=2:1:3$ was used for the structure determination.

3.1. Crystal structure of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**)

The crystal structure of **1** was determined from in house XRPD data. The final Rietveld plot is shown in Fig. 2.

Compound **1** contains one Ca^{2+} ion and one $(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)^{2-}$ ion in the asymmetric unit. The coordination sphere of the calcium ion contains five linker molecules. The Ca^{2+} ion is surrounded by six oxygen atoms of the phosphonate groups and one nitrogen atom of the amino group which results in CaO_6N -polyhedra (Fig. 3, left). Each linker molecule is coordinated to five Ca^{2+} ions. While O3 and N1 act as monodentate ligands, O1 and O2 act as μ_2 and μ_3 bridging ligand atoms, respectively (Fig. 3, right).

Each CaO_6N -polyhedron is connected to three other CaO_6N -polyhedra via common edges. This leads to six-rings and layers are formed in the *b,c*-plane (Fig. 4, left). The $-\text{C}_2\text{H}_4-$ unit of the linker molecule is involved in the interconnection of the CaO_6N -

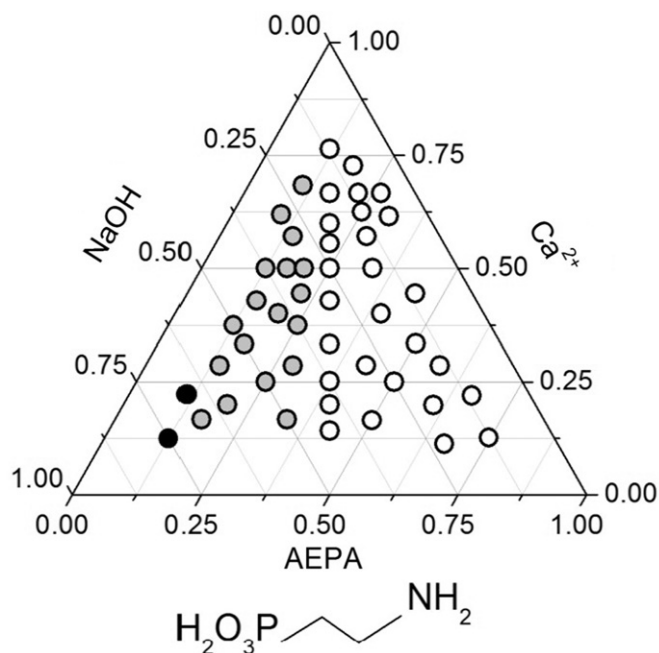


Fig. 1. Crystallization diagram of the system $\text{Ca}^{2+}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$. Title compound **1** ($\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$) is marked in gray, X-ray amorphous products and no precipitate are marked in black and white, respectively.

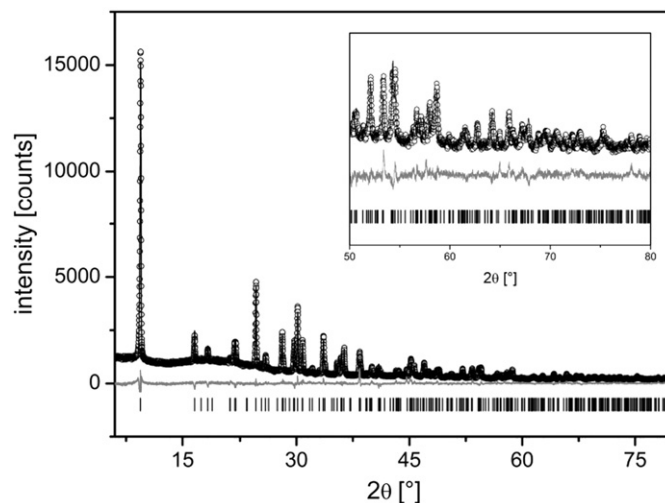


Fig. 2. Observed (○) and Rietveld refined XRPD pattern (black line) of compound **1**. The residual (difference plot of the measured vs. refined pattern) is presented by the gray line. The vertical lines below the patterns indicate the Bragg positions.

polyhedra within each layer. These layers are connected to each other through van der Waals interactions (Fig. 4, right).

3.2. Crystal structure of $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

The crystal structure of compound **2** was determined from synchrotron data. The final Rietveld plot is shown in Fig. 5.

The localization of the H-atoms is based on previously reported crystal structures of metal aminoethyl- and aminopropylphosphonates [18–24] in combination with the results of the IR spectroscopic and the thermogravimetric measurements. Thus, the crystal structure of **2** contains one Ca^{2+} ion, one linker molecule and one hydroxide ion as well as two water molecules per formula unit. The Ca^{2+} ion is surrounded by six oxygen atoms and CaO_6 -polyhedra are formed (Fig. 6, left). Each linker molecule is coordinated to four Ca^{2+} ions. While both oxygen atoms O1 are connected to one Ca^{2+} ion, the

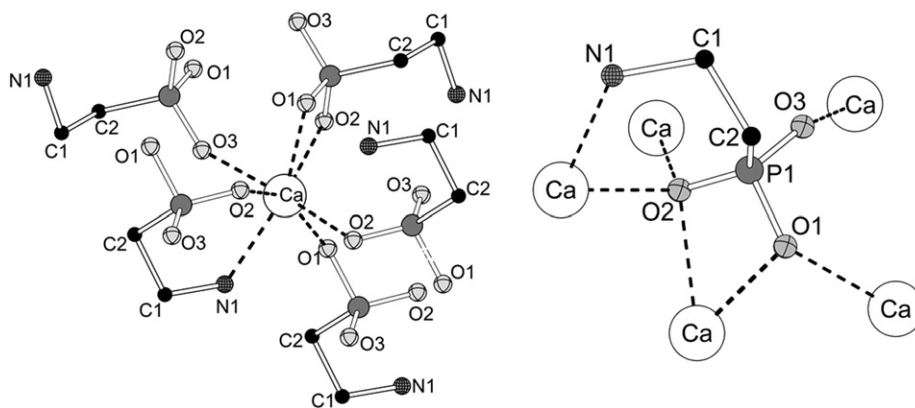


Fig. 3. Coordination sphere of the Ca²⁺ ion in Ca(O₃PC₂H₄NH₂) (1) (left). Coordination scheme of the linker molecule to the Ca²⁺ ions (right).

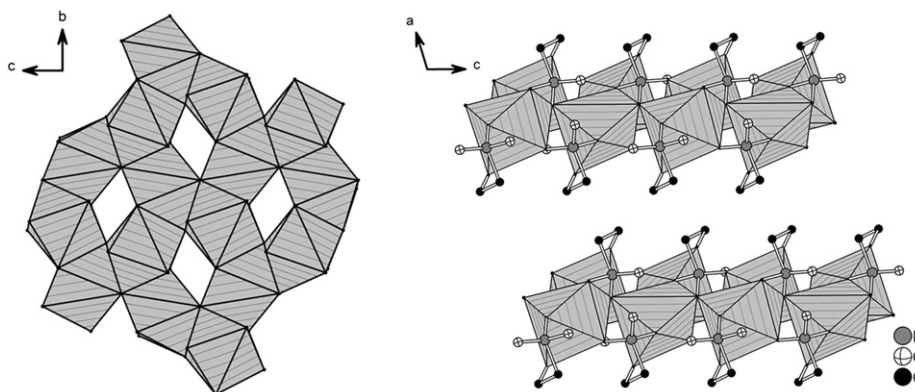


Fig. 4. Left: layer composed of edge-sharing CaO₆N-polyhedra in the *b,c*-plane. Right: layers in Ca(O₃PC₂H₄NH₂) are interconnected by van der Waals interactions.

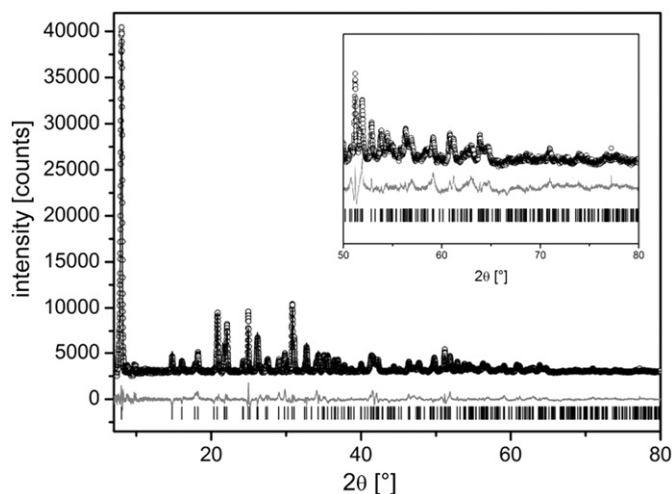


Fig. 5. Observed (O) and Rietveld refined XRPD pattern (black line) of compound 2. The residual (difference plot of the measured vs. refined pattern) is presented by the gray line. The vertical lines below the patterns indicate the Bragg positions.

oxygen atom O2 acts as bridging atom. Edge-sharing of the CaO₆-polyhedra through O2 and the hydroxide ions results in chains along the *b*-axis (Fig. 6, right). In the vicinity of the oxygen atoms O1 water molecules (OW1) are observed, which act as H-donors in hydrogen bonds to O1 (*D*-*A*=236.7(5)). The hydroxide ion OH is involved in hydrogen bonds to OW1 as the H-donor with a bond distance of *D*-*A*=279.2(21) pm.

The Ca–O chains are connected via the phosphonate groups to build layers in the *b,c*-plane (Fig. 7, left). Although a hydroxide ion

is part of the structure, the amino group should be protonated due to the charge equalization. The presence of –NH₃⁺ groups is supported by the fact that the –C₂H₄NH₃⁺ units of the linker molecules point into the interlayer region where water molecules are located (OW2). The nitrogen atoms interact in hydrogen bonds as H-acceptor and N1–OW2 bond distances of 286.1(19) and 279.6(17) pm are observed (Fig. 7, right). In addition hydrogen bonds between OW2 and OW1 are found with a length of 261.6(9) pm. The anticipated hydrogen bonding scheme as well as the bond lengths and angles are given in the Supporting Informations (Fig. S1, Tables S5 and S6).

Both compounds 1 and 2 are composed of layers. While edge-sharing of CaO₆N-polyhedra leads to six-rings in the layers of Ca(O₃PC₂H₄NH₂) (1), the layers in Ca(OH)(O₃PC₂H₄NH₃)·2H₂O (2) contain edge-sharing CaO₆-polyhedra. In compound 2 hydroxide ions are involved in the connection of the Ca²⁺ ions. While the nitrogen atom in 1 is part of the coordination sphere of the Ca²⁺ ion, the amino groups in compound 2 are protonated and point into the interlayer space. The crystal structure of 2 is completed by two water molecules per formula unit. One water molecule (OW1) is located close to the Ca–O-layers and interacts in hydrogen bonds to the hydroxide ion, the phosphonate group and OW2. The second water molecule (OW2) is located in the interlayer space and there involved into hydrogen bonds with the nitrogen atoms.

3.3. Spectroscopic and thermal investigations

Compounds 1 and 2 were studied by infrared and Raman spectroscopy (Figs. S2 and S3). All compounds show the typical bands of the P–C and P–O stretching vibrations of the CPO₃-group in the region 1130–950 cm^{−1}. For compound 1, the characteristic bands at

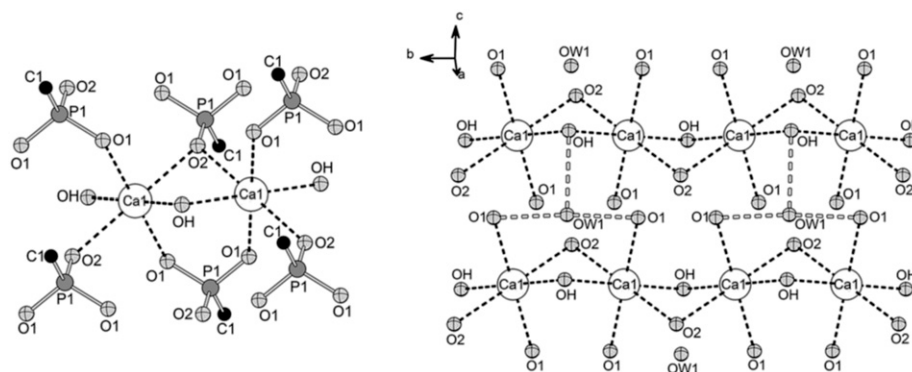


Fig. 6. Left: coordination sphere of the Ca^{2+} ions in $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Right: chain of edge-sharing CaO_6 -polyhedra along the b -axis. Hydrogen bonds between OW1, O1 and OH are observed (white dotted lines).

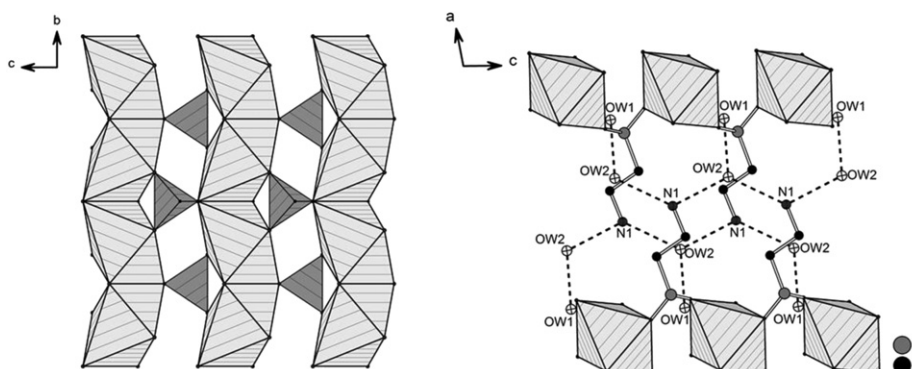


Fig. 7. Left: layer of chains of edge-sharing CaO_6 -polyhedra (shaded in light gray) and PO_3C -polyhedra (shaded in dark gray). OW1 and hydrogen bonds are omitted for clarity. Right: the $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ units of the linker molecules point into the interlayer space. Hydrogen bonds (dotted lines) are observed between the water molecules OW1 and OW2 as well as OW2 and N1. Hydrogen bonds between OW1, O1 and OH are omitted for clarity.

$3358\text{--}3288\text{ cm}^{-1}$ and 1591 cm^{-1} for the stretching and deformation vibration of the amino group are observed, respectively. The vibration bands at $2900\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ and 1476 cm^{-1} correspond to the C–H stretching and deformation vibration of the CH_2 -group. The C–N stretching vibration results in a band at 1217 cm^{-1} . Compound **2** shows the characteristic vibration band at $3645\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ of bridging hydroxide ions. The bands for the stretching and deformation vibration of the protonated amino group are observed at $3331\text{--}3162\text{ cm}^{-1}$ and 1594 cm^{-1} . In comparison to the corresponding vibrations of compound **1** they are slightly weaker due to the protonation and the presence of hydrogen bonds. The bands at $2950\text{--}2890\text{ cm}^{-1}$ and 1475 cm^{-1} are related to the vibrations bands of the CH_2 -groups. The water molecules in the crystal structure lead to the broadening of the bands at 3250 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} .

Thermogravimetric (TG) measurements up to $860\text{ }^\circ\text{C}$ for **1** and $900\text{ }^\circ\text{C}$ for **2** under air flow using a heating rate of 2 K/min were performed to gain deeper insight into the thermal stability of the compounds. The thermal degradation of compound **1** takes place in 3 steps in the range of $195\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$. A total weight loss of 25.6% is observed (calc.: 27.0%) which leads, based on XRPD measurements, to $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. For compound **2** a multistep thermal degradation is observed. Up to $215\text{ }^\circ\text{C}$ a weight loss of 14.5% is observed which corresponds to the loss of two water molecules per formula unit (calc.: 16.5%). A total weight loss of 38.7% is measured up to $900\text{ }^\circ\text{C}$, which results in a X-ray amorphous product. The TG curves are presented in the Supporting Information (Figs. S4 and S5).

3.4. In situ EDXRD investigation

Although the HT experiment allows an efficient investigation of multiparameter fields and therefore the rapid discovery of new

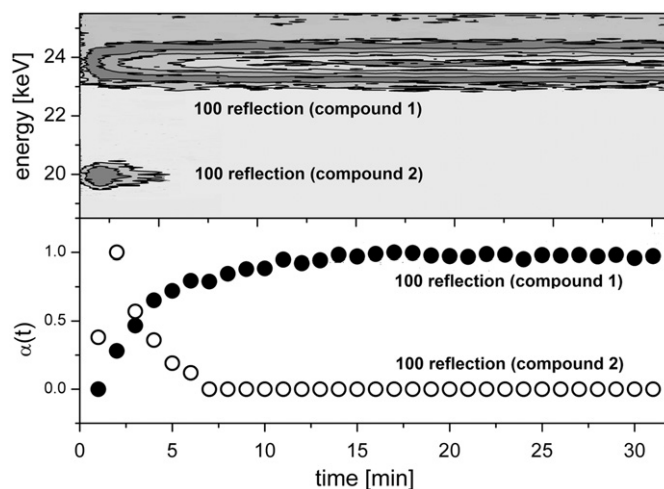


Fig. 8. Surface plot and normalized intensities of the 100 reflections of the formation of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

compounds, no information about the crystallization itself or possible crystalline intermediates are obtained. Thus the formation of compound **1** was investigated by in situ EDXRD measurements at $130\text{ }^\circ\text{C}$ using conventional heating [39]. The reactants were employed as previously described. For an evaluation of the data, the reaction progress $\alpha(t) = I(t)/I(t_\infty)$ was determined, where I is the intensity at a given time t and at the end of the reaction t_∞ , respectively. The intensity I was obtained by integrating the 100 reflection of **1** and **2** (maximum error 6%). The surface plot and the reaction progress $\alpha(t)$ are shown in Fig. 8.

The surface plot shows two signals at 20 keV and 24 keV. This energy range corresponds under the given experimental settings to the 2θ range of 7 to 10.5°. The signal at 24 keV corresponds to the 100 reflection of compound **1** and is observed for the first time after 1 min. It reaches a maximum after 14 min. The second signal at 20 keV is immediately detected and reaches a maximum after 2 min. After 2 min the signal at 20 keV (marked in white) decreases and simultaneously the signal of the 100 reflection of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) increases (marked in black). This reaction progress shows that the formation of compound **1** involves a formation of an intermediate. The curves of the reaction progress of **1** and **2** intersects at $\alpha(t)=0.5$. This suggests a direct transformation of the intermediate to the final product via a solid-solid transformation [44]. The intermediate was identified as $\text{Ca}(\text{O}-\text{H})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and the signal at 20 keV corresponds to the 100 reflection. The comparison of the EDXRD spectrum and the XRPD patterns of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) and the intermediate $\text{Ca}(\text{O}-\text{H})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) is shown in the Supporting Informations (Fig. S6). The determined densities of the title compounds give a further indication for the formation of the intermediate as the kinetically stable product. While a density of $1.703(1) \text{ g cm}^{-3}$ was determined for compound **2** as the kinetically stable intermediate, the determination of the density led to $2.029(1) \text{ g cm}^{-3}$ for compound **1** as the thermodynamically stable product.

4. Conclusion

Using a combination of different synthesis and characterization tools such as high-throughput method as well as in situ EDXRD and high resolution XRPD measurements the reaction system $\text{Ca}^{2+}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ was studied in detail. While the HT methods demonstrated the existence of the new compound $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ in a large fraction of the crystallization diagram, the in situ EDXRD experiment showed that the crystallization is completed after 14 min at 130 °C. In addition, the existence of a crystalline intermediate was observed. The high-resolution XRPD data using synchrotron radiation allowed us to determine its crystal structure.

Supporting information

Supporting Information with exact amounts used for the high-throughput syntheses, Atomic parameter for the Rietveld refinement, selected bond lengths and angles, IR spectrum and TG measurement, selected bond lengths and angles and the in situ study are available. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

Acknowledgment

We thank the HASYLAB / DESY, Hamburg for the allocated beam time at the light source DORIS III (proposal number I-20100288), Ursula Cornelissen and Stephanie Pehlke for spectroscopic measurements, Beatrix Seidlhofer and Nicola Herzberg for TG/DTA measurements and the group of Prof. Dr. Wolfgang Bensch for the allocation of the reactor system for the in situ EDXRD studies.

Appendix A. Supporting materials

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2012.01.044.

References

- [1] K.K. Tanabe, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 6766.
- [2] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1284.
- [3] J.L. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3.
- [4] G.K.H. Shimizu, R. Vaidyanathan, J.M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1430.
- [5] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* 47 (1998) 371.
- [6] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 145.
- [7] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5882.
- [8] N. Stock, S.A. Frey, G.D. Stucky, A.K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4292.
- [9] T.-B. Liao, Y. Ling, Z.-X. Chen, Y.-M. Zhou, L.-H. Weng, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1100.
- [10] A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* 9 (2008) 586.
- [11] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 473.
- [12] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 4520.
- [13] N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 69 (2004) 65.
- [14] 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.
- [15] S.R. Miller, G.M. Pearce, P.A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 15967.
- [16] M.T. Wharmby, J.P.S. Mowat, S.P. Thompson, P.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1266.
- [17] C.R. Samanamu, E.N. Zamora, J.-L. Montchamp, A.F. Richards, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1462.
- [18] S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1051.
- [19] F. Fredoueil, D. Massiot, P. Janvier, F. Gingl, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain, A. Clearfield, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1831.
- [20] S. Drumel, P. Janvier, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5786.
- [21] W.R. Gemmill, M.D. Smith, B.A. Reisner, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2658.
- [22] E.M. Bauer, C. Bellitto, M. Colaoletto, G. Portalone, G. Righini, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6345.
- [23] G.L. Rosenthal, J. Caruso, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3104.
- [24] N. Zakowsky, P.S. Wheatley, I. Bull, M.P. Atfield, R.E. Morris, *Dalton Trans.* (2001) 2899.
- [25] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 116 (2004) 767.
- [26] S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 6857.
- [27] N. Stock, T. Bein, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1384.
- [28] R.I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, A.T. Davies, G. Sankar, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 83.
- [29] R. Kiebach, N. Pienack, M.-E. Ordoñez, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1196.
- [30] M. Feyand, C. Näther, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 11158.
- [31] F. Millange, M.I. Medina, N. Guillou, G. Férey, K.M. Golden, R.I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 763.
- [32] F. Millange, R. El Osta, M.E. Medina, R.I. Walton, *Cryst. Eng. Commun.* 13 (2011) 103.
- [33] J. Juan-Alcañiz, M. Goesten, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, A.V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8578.
- [34] T. Ahnfeldt, J. Moellmer, V. Guillermin, R. Staudt, C. Serre, N. Stock, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 6462.
- [35] T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* (2011). doi:10.1039/C1CE05956D.
- [36] H. Becker, et al., *Organikum*, 22 Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p. 600.
- [37] J. Barycki, P. Mastalerz, M. Soroka, *Tetrahedron Lett.* 36 (1970) 3147.
- [38] C. Wasielewski, M. Topolski, L. Dembkowski, *J. Prakt. Chem.* (1989) 507.
- [39] L. Engelke, M. Schäfer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1383.
- [40] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 1197.
- [41] WinXPow version 2.11, (2005), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [42] T. Wroblewski, O. Clauß, H.-A. Crostack, A. Ertel, F. Fandrich, Ch. Genzel, K. Hradil, W. Ternes, E. Woldt, *Nucl. Instrum. Methods. A.* 428 (1999) 570.
- [43] A. Coelho, Topas V4.1, Academic version: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS Ltd, (2004).
- [44] R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baikal, T. Fox, Y. Zhou, G.R. Patzke, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3022.

4.3.2.2 Systematic Investigations of Zinc Aminoalkylphosphonate - Influence of the Alkylchain Lengths on the Structure Formation

Der Artikel wurde im Januar 2012 in der Zeitschrift „Inorganic Chemistry“ angenommen. Der Einfluss verschieden langer Alkylketten von Aminoalkylphosphonsäuren auf die Strukturbildung neuer Zink-Aminoalkylphosphonate wurde unter Verwendung von Hochdurchsatzmethoden untersucht.

Die Aminoalkylphosphonsäuren (H_2AAPA) mit der allgemeinen Formel $H_2O_3PC_nH_{2n}NH_2$ ($n = 2, 3, 4$) wurden zur Synthese neuer Zink-Aminoalkylphosphonate, unter Verwendung von Hochdurchsatzmethoden, eingesetzt. Es wurden hierbei die Systeme $Zn^{2+} / H_2AAPA / H_2O / NaOH$ systematisch untersucht, wobei der Einfluss der Alkylkettenlänge ($n = 2 - 4$) auf die Strukturbildung der Produkte im Mittelpunkt der Studie stand. Insgesamt wurden sechs neue Zink-Aminoalkylphosphonate erhalten: ein Zink-Aminoethylphosphonat $Zn(O_3P-C_2H_4-NH_3)(NO_3)(H_2O)$ (**1**), drei Zink-Aminopropylphosphonate $Zn_2(OH)(O_3P-C_3H_6-NH_3)(NO_3)$ (**2**), $[Zn(O_3P-C_3H_6-NH_2)] \cdot H_2O$ (**3**), $Zn(O_3P-C_3H_6-NH_3)(NO_3)(H_2O)$ (**4**) und zwei Zink-Aminobutylphosphonate $Zn(O_3P-C_4H_8-NH_2)$ (**5**), $Zn(O_3P-C_4H_8-NH_3)(NO_3)(H_2O)$ (**6**). Neben der neuen Verbindung $Zn(O_3P-C_2H_4-NH_3)(NO_3)(H_2O)$ (**1**) wurde ebenfalls die literaturbekannte Verbindung $Zn(O_3P-C_2H_4-NH_2)^{67}$ aus den Hochdurchsatzexperimenten erhalten. Während die Kristallstrukturen von **1** und **2** mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt wurden, konnten die Kristallstrukturen von **3** und **5** aus XRPD Daten ermittelt und verfeinert werden. Für Verbindung **4** konnten durch Indizierung des Pulverdiffraktogramms die Zellparameter bestimmt werden, jedoch konnte hier die Kristallstruktur nicht ermittelt werden. Die Kristallstruktur von Verbindung **6** wurde ausgehend von den Zellparametern, die aus dem Pulverdiffraktogramm gewonnen wurden, und der Kristallstruktur von **1** mit Hilfe einer Struktursimulation unter Verwendung von Kraftfeld-Methoden berechnet. Alle Verbindungen weisen einen schichtartigen Aufbau auf, wobei die Zinkionen in den Schichten unterschiedliche Koordinationssphären aufweisen. In Summe ergab sich, dass sich bei einer Kettenlänge von $n = 2$ und 4 isoretikuläre Strukturen bilden. Somit ist Verbindung **1** isoretikulär zu Verbindung **5** und Verbindung **6** ist die isoretikuläre Verbindung zu $Zn(O_3C-C_2H_4-NH_2)^{67}$. Die Linkermoleküle in diesen Verbindungen stehen entweder senkrecht in den Schichtzwischenraum oder sie verbinden die Schichten untereinander zu „pillared-layered“ Strukturen. Die Verbindungen **2** und **3** zeigen ein

anderes Strukturmotiv. Hier ist das Linkermolekül annähernd parallel zu den Zn-O-Schichten angeordnet und isoretikuläre Strukturen werden nicht beobachtet (Abb. 4.3.6). Die Bildung der Strukturen ist jedoch nicht nur abhängig von der Alkylkettenlänge des Linkermoleküls, sondern der pH-Wert in dem jeweiligen System ist ebenso entscheidend. Ein pH-Wert < 6 führte zu einer protonierten Aminogruppe, während NH_2 -Gruppen ab pH-Werten von > 6 zu beobachten waren.

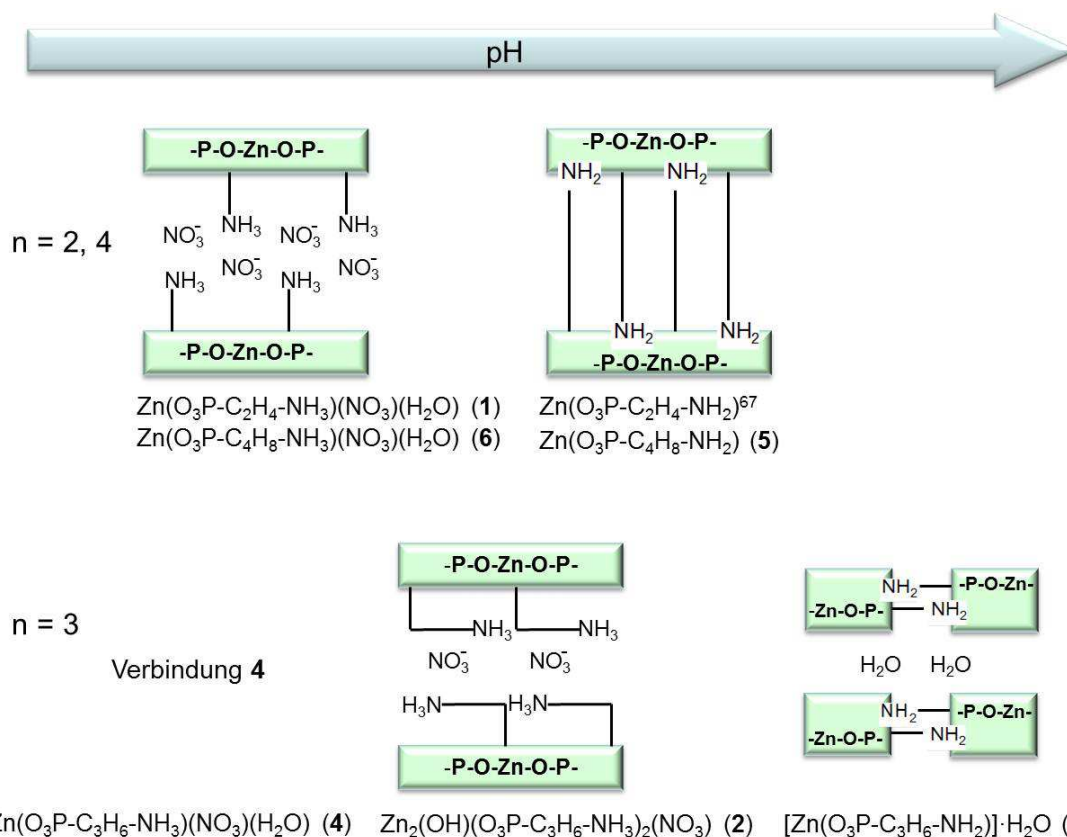


Abbildung 4.3.6 Schematische Übersicht der Zink-Aminoalkylphosphonate und die jeweilige Anordnung der Linkermoleküle innerhalb der Struktur.

Die Kristallisation der Zink-Aminopropylphosphonate $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)$ (2) und $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) wurde außerdem durch *in situ* EDXRD-Messungen untersucht. Da Verbindung 2 eine protonierte Aminogruppe beinhaltet, wurde zusätzlich der Einfluss von OH^- -Ionen auf die Produktbildung während der Reaktion untersucht. Zu diesem Zweck wurde nach erfolgter Kristallisation von 2 eine definierte Menge an NaOH-Lösung während der Reaktion hinzugefügt und die Umwandlung in Verbindung 3 beobachtet.

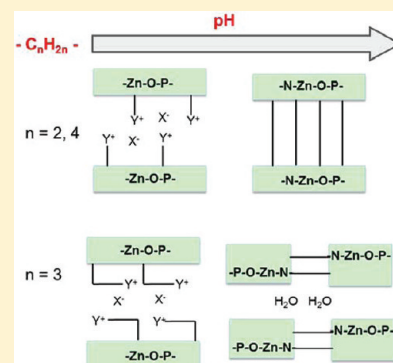
Systematic Investigation of Zinc Aminoalkylphosphonates: Influence of the Alkyl Chain Lengths on the Structure Formation

Corinna Schmidt and Norbert Stock*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Strasse 2, D 24118 Kiel, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: With the high-throughput (HT) methodology, the bifunctional aminoalkylphosphonic acids (AAPA) linker molecules 2-aminoethyl- (AEPA), 3-aminopropyl- (APPA), and 4-aminobutylphosphonic acid (ABPA) [$\text{HO}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_2$ ($n = 2-4$)] and zinc nitrate were used to synthesize new metal phosphonates in order to investigate the influence of the alkyl chain length on the structure formation. The systematic investigations led to one known ($\text{ZnO}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) and six new compounds: one using AEPA, three using APPA, and two using ABPA. The crystal structures of five compounds were determined by single crystal X-ray diffraction, using X-ray powder diffraction (XRPD) data as well as structure modeling employing force field methods. For compound **1**, $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (monoclinic, Cc , $a = 4.799(1) \text{ \AA}$, $b = 29.342(6) \text{ \AA}$, $c = 5.631(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.59(3)^\circ$, $V = 792.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$), and compound **2**, $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)(\text{NO}_3)$ (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.158(2) \text{ \AA}$, $b = 5.0315(10) \text{ \AA}$, $c = 13.952(3) \text{ \AA}$, $\beta = 113.23(3)^\circ$, $V = 784.3(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$), the structures were determined using single crystal X-ray diffraction data. The crystal structures of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.094(2) \text{ \AA}$, $b = 5.0118(7) \text{ \AA}$, $c = 16.067(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.38(2)^\circ$, $V = 732.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (**5**) (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.570(7) \text{ \AA}$, $b = 8.378(4) \text{ \AA}$, $c = 9.902(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.94(5)^\circ$, $V = 710.9(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) were determined using XRPD data. The structural model for compound **6**, $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, was established using lattice parameters from XRPD data and following crystal structure modeling employing force field methods. The structures depend strongly on the alkyl chain length n . For $n = 2$ and 4 isorecticular compounds are observed, while $n = 3$ leads to new structures. Larger amounts of all compounds were obtained employing scale-up syntheses in a conventional oven as well as in a microwave reactor system. In addition, in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments at $130 \text{ }^\circ\text{C}$ were performed at beamline F3 at HASYLAB, DESY, Hamburg, to investigate the formation of compounds **2** and **3** as well as the phase transformation of **2** into **3** upon addition of NaOH. All compounds were characterized in detail using X-ray powder diffraction, IR/Raman spectroscopy, and thermogravimetric and elemental analysis.



INTRODUCTION

The interest in inorganic–organic hybrid compounds has gained increased attention in recent years due to their immense structural diversity as well as their potential applications, for example, in catalysis or gas or charge storage.^{1–3} Mostly metal polyphosphonates,^{4–6} -carboxylates,⁷ and -sulfonates⁵ have been investigated, but multivalent linker molecules containing two or more different functional groups have been applied less frequently. Regarding metal phosphonates, most of these compounds contain phosphonocarboxylate,^{8–10} phosphonosulfonate,^{11–13} as well as aminophosphonate ions.^{14,15} Few previous studies have shown that the length of the organic unit ($-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$) has a strong influence on the structure formation. Thus, Mallouk et al. reported a homologous series of divalent layered metal phosphonates $[(\text{M}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1})) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}; n = 1-12$). The increase of the linker length led to isorecticular structures where the interlayer spacing varies according to the length of the alkyl group.¹⁶ The same group reported a series of calcium alkylphosphonates employing phosphonic acids $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1-18$.¹⁷ For $n = 1-5$ metal phosphonates $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1})$ are formed while for $n > 5$

metal hydrogenphosphonates $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ are observed. These systematic studies were extended to diphosphonic acids ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$) ($n = 2-9$) using vanadium as the metal.¹⁸ Three different structures are observed for $n = 2-5$, 6–8, and 9, respectively. Recently, the investigations were further extended to the chemistry of phosphonoalkylsulfonic acids ($\text{HO}_3\text{SC}_n\text{H}_{2n}\text{PO}_3\text{H}_2$) ($n = 2, 4$).¹⁹

With a comparison of primary aminophosphonic acids ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_2$) to other difunctionalized linker molecules, these have been used less frequently for the synthesis of hybrid compounds. While mostly 2-aminoethylphosphonic acid in combination with divalent metal ions Zn^{2+} ,¹⁴ Cd^{2+} ,²⁰ Cu^{2+} ,²¹ Cr^{2+} ,²² and Co^{2+} ²³ have been reported, the number of metal 3-aminopropylphosphonates is by far smaller.^{24,25} Furthermore, metal aminomethylphosphonates ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$) have been described.²⁶ A list of the known metal aminoethyl- and aminopropylphosphonates is given in Table S1. These hybrid compounds crystallize in layered

Received: December 1, 2011

Published: February 10, 2012

and pillared layered structures. While the phosphonate oxygen atoms connect the metal ions at all times, the role of the amino function is variable. It can coordinate to the metal ion, or it is protonated and protrudes into the interlayer space. In case of a protonated amino group, chloride- or sulfate ions are located between the layers and are involved in hydrogen bonding.²⁵ The coordination of the amino group to the metal ion leads in some cases to pillared-layered structures.²⁰

Here, we present the optimized synthesis of the amino-alkylphosphonic acids (AAPA) 2-aminoethylphosphonic acid (AIEPA) ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$), 3-aminopropylphosphonic acid (APPA) ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$), and 4-aminobutylphosphonic acid (ABPA) ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2$) and the systematic investigation of the systems $\text{Zn}^{2+}/(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_2)/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ ($n = 2-4$) applying our high-throughput (HT) methodology.²⁷ This methodology allows the systematic exploration of multiparameter fields in order to study the influence of parameters, such as the pH-value,²⁸ the reaction temperature,²⁹ or the molar ratio of the reactants on the product formation.³⁰ It allows us to rapidly discover new compounds and to establish reaction trends. Since this method gives no information about the crystallization, in situ EDXRD measurements were also performed^{31,32} for the formation of **2** and **3** as well as the conversion of **2** into **3**.

EXPERIMENTAL SECTION

The syntheses of the linker molecules were performed on the basis of reported procedures, but several steps were optimized. All reagents and solvents were purchased from commercial sources. They were of analytical grade and were used as obtained except triethyl- and diethylphosphite, which were distilled for purification. The reaction schemes for the syntheses of the linker molecules are shown in Scheme S1–S3 in the Supporting Information. HT-X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were performed on a Stoe Stadi P HT-diffractometer in transmission geometry with Cu K α 1 radiation, equipped with an image plate detector. MIR spectra were collected on a Bruker Alpha spectrometer equipped with a diamond ATR unit in the spectral range 4000–400 cm^{-1} . Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. The thermogravimetric (TG) analyses were executed with a NETSCH STA 409 CD analyzer, under air (75 mL/min), with a heating rate of 2 K/min. Elemental analyses were carried out using a Eurovektor EuroEA elemental analyzer. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopy was performed on a BRUKER ARX300 spectrometer. The in situ EDXRD measurements were executed at beamline F3 at HASYLAB, DESY, Hamburg.

Synthesis of 2-Aminoethylphosphonic Acid (AIEPA). The three step reaction started with a solution of acrylamide and diethylphosphite in a molar ratio of 1:1.1 (Scheme S1). A mixture of 7.82 g (0.11 mol) of acrylamide (**I**) and 12.9 mL (0.1 mol) of diethyl phosphite (**II**) was heated to 35 °C until a clear solution was formed. A 1 mL portion of a 3 mol/L sodium ethanolate solution (0.35 g Na in 5 mL EtOH) was added slowly to the cooled reaction mixture (0 °C). The beginning of the reaction was observed by an increase of the reaction temperature. The reaction mixture was kept for 2 days without stirring at room temperature.³³ After the mixture cooled to 0 °C and was scratched with a glass bar at the flask wall, the crude product crystallized. The crude product was recrystallized in toluene, and 2-diethylphosphonocarbonyl (**III**) was obtained (yield: 48 mmol, 48%).³⁴ A 4 g (19.12 mmol) portion of **III** and 6.77 g (21.03 mmol) of (diacetoxyiodo)benzene (**IV**) were dissolved in a mixture of acetonitrile (45 mL)/acetic acid (6 mL, 99%)/water (15 mL) and stirred at room temperature for 1 day. After vacuum evaporation of the solvent, the crude 2-aminoethylphosphonic acid diethylester (**V**) was washed three times with water (yield: 13.0 mmol, 68%). A 0.94 g (5.19 mmol) portion of **V** was dissolved in 200 mL of 6 mol/L hydrochloric acid and refluxed for 2 days. After evaporation of the solvent and washing three times with water/ethanol (1:1), the

hydrochloride salt of AIEPA was dissolved in ethanol. Addition of 2 mL of propylene oxide led to the crystallization of the crude acid **VI**. The crude product was recrystallized in water/ethanol (1:3) (yield: 2.69 mmol, 52%).³⁵ ^1H NMR (D_2O): $\delta = 1.85$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 3.09 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}$) ppm. ^{13}C NMR (D_2O): $\delta = 26.09$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 132.2$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 35.48 (s, $-\text{CH}_2-\text{N}$) ppm. ^{31}P NMR: $\delta = 19.81$ (s) ppm.

Synthesis of 3-Aminopropylphosphonic Acid (APPA). The 3-aminopropylphosphonic acid was synthesized in a three step reaction (Scheme S2). At first, 10 g (37.3 mmol) of *N*-(3-bromopropyl)-phthalimide (**VII**) was dissolved at room temperature in 25.5 mL (149 mmol) of triethyl phosphite (**VIII**), and the reaction mixture was refluxed for 24 h. Excess of triethylphosphite was removed under vacuum, and 3-[(phthalimido)propyl]phosphonic acid diethylester (**IX**) was obtained (yield: 27.3 mmol, 73%). A 7.65 g (26.1 mmol) portion of **IX** was dissolved in 200 mL of ethanol, and 3.5 mL of an 80% hydrazine solution in H_2O was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 72 h. Afterward, phthalhydrazide was filtered off, the solvent was evaporated, and 3-aminopropylphosphonic acid diethylester (**X**) was obtained (yield: 9.66 mmol, 37%).³⁶ A 1.8 g (9.22 mmol) portion of **X** was dissolved in 200 mL of 6 mol/L hydrochloric acid and refluxed for 2 days. After evaporation of the solvent and washing three times with water/ethanol (1:1), the hydrochloride salt of APPA was dissolved in ethanol. Addition of 2 mL of propylene oxide led to the crystallization of the crude acid **XI**. The crude product was recrystallized in water/ethanol (1:3) (yield: 3.96 mmol, 43%).³⁵ ^1H NMR (D_2O): $\delta = 1.55$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 1.77 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.95 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) ppm. ^{13}C NMR (D_2O): $\delta = 40.17$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 17.6$, $-\text{CH}_2-\text{N}$), 24.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 134.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 21.41 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$) ppm. ^{31}P NMR: $\delta = 24.36$ (s) ppm.

Synthesis of 4-Aminobutylphosphonic Acid (ABPA). ABPA was synthesized in a four step reaction (Scheme S3). At first 36 mL (300 mmol) of 1,4-dibromobutane (**XII**) was dissolved in 600 mL of acetone and heated up to 56 °C. A 22.8 g (123 mmol) portion of potassium phthalimide (**XIII**) was added over a period of 3.5 h, and the reaction mixture was refluxed for 24 h. The crude product was filtered off and recrystallized in toluene to yield *N*-(4-bromobutyl)-phthalimide (**XIV**) (yield: 76.2 mmol, 62%).³⁷ A 21.5 g (76.2 mmol) portion of **XIV** was added at room temperature to 65.4 mL (381 mmol) of triethyl phosphite and refluxed for 21 h. An excess of triethyl phosphite was removed by vacuum distillation, and 4-[(phthalimido)-butyl]phosphonic acid diethylester (**XV**) was obtained (yield: 59.4 mmol, 78%). A mixture of 20.2 g (59.4 mmol) of **XV**, 400 mL of ethanol, and 17 mL of a 80% hydrazine solution was stirred at room temperature for 72 h. Afterward, phthalhydrazide was filtered off, and the liquid phase was evaporated to obtain 4-aminobutylphosphonic acid diethylester (**XVI**) (yield: 27.2 mmol, 46%).³⁶ A 5 g (23.9 mmol) portion of **XVI** was dissolved in 100 mL of diethyl ether, and 10.8 mL (95.6 mmol) of bromotrimethylsilane (**XVII**) was added slowly. The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h, and 20 mL of methanol was added. The methanolic phase was isolated, and the solvent was evaporated.³⁸ The crude 4-aminobutylphosphonic acid (**XVIII**) was recrystallized in ethanol (yield: 8.36 mmol, 35%). ^1H NMR (D_2O): $\delta = 2.92$ (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} -\text{CH}_2-$), 1.62 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$) ppm. ^{13}C NMR (D_2O): $\delta = 19.67$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.4$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 26.13 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 135.2$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{P}$), 27.83 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 16.9$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 39.25 (s, $-\text{CH}_2-\text{N}$) ppm. ^{31}P NMR: $\delta = 30.91$ (s) ppm.

HT Experiments. With our HT method the systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AAPA}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ were investigated under hydrothermal conditions. All starting materials were applied as aqueous solutions. The reaction block was heated to 130 °C in 2 h. After 48 h at the reaction temperature the reactor block was allowed to cool down within 12 h. Custom made HT reactors were employed containing 48 PTFE vessels each with a maximum volume of 300 μL .²⁷ The molar ratios $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AAPA}$ were varied from (0.17–6.5)/1. The amount of NaOH was varied from (0.17–6)/1 (NaOH/AAPA). The starting materials were added to the PTFE vessels in the following order: AAPA, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O , and NaOH. The reaction products were filtered off, washed with water, and dried in air. All samples were characterized by XRPD measurements. The

concentrations of the starting solutions and the exact amounts of the starting materials employed are given in Tables S2–S4 in the Supporting Information.

Scale-up Syntheses. Larger amounts of compounds 1–5 were synthesized in Schott Duran glass culture tubes (5 mL) by using the optimized reaction conditions established from the HT experiments (Table S5). All reactions were carried out at a temperature of 130 °C for 48 h. The reaction products were filtered off and washed with water. The purity of the products were confirmed by C,H,N analyses (Table S6).

Microwave-Assisted Synthesis. The use of microwave (MW)-assisted heating allows an acceleration of the reaction time as well as phase selectivity.³⁹ Compound 6 obtained from the HT synthesis exhibits an unknown impurity; therefore, MW-assisted heating was applied to obtain phase pure product of 6. Crystalline samples of all compounds could be obtained by applying MW-assisted heating. Exactly the same amounts as used for the scale-up synthesis were used for the microwave experiments. The starting materials were mixed in a microwave tube (Biotage, 0.5–2 mL glass reactor) and sealed with a septum. The reaction mixture was homogenized by shaking and heated in a microwave oven (Biotage Injector) for 1 h at 130 °C under stirring. The products were isolated by filtration and washed with water. The product 6 obtained from the MW-assisted synthesis was used for the structure determination from XRPD data.

Structure Determination. Using a polarizing microscope, suitable crystals of the compounds $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1) and $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2) were carefully selected from the HT experiments. X-ray diffraction measurements were conducted on a STOE IPDS diffractometer 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.⁴⁰ The crystal structures were solved by direct methods with SIR2008⁴¹ and SHELXS-97, for 1 and 2, respectively, and refined with SHELXL-97.⁴² For both compounds all hydrogen atoms of the $-\text{CH}_2-$ and $-\text{NH}_3^+$ groups were placed onto calculated positions. The hydrogen atoms of OW in compound 1 as well as the hydrogen atom of the hydroxyl group O4 in compound 2 were also placed onto calculated positions. Restraints were applied to all N–O distances of the nitrate ion in compound 1. The comparison of the measured and the calculated XRPD patterns is shown in the Supporting Information (Figures S1 and S2). The XRPD measurements were performed on a STOE Stadi-P powder diffractometer in transmission geometry with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 154.0598$ pm) equipped with a position-sensitive detector. The structure determination of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5) was accomplished using in-house XRPD data. Indexing of the XRPD patterns of 3 and 5 was done using the program EXPO2009,⁴³ and the cell parameters were refined applying the program WinXPOW⁴⁴ (FOM 3, 25; FOM 5, 29). Structure determinations were carried out with EXPO2009 using direct methods. All atoms were observed in the structure solution, and the atomic coordinates were set as the starting model for the Rietveld refinement applying the program TOPAS.⁴⁵ The Rietveld refinement involved the following parameters for compound 3: 4 cell parameters, 30 atomic coordinates (Table S15), 1 overall thermal factor, 1 scale factor, 1 zero point, and 12 background parameters. For compound 5, 4 cell parameters, 30 atomic coordinates (Table S16), 1 overall thermal factor, 1 scale factor, 1 zero point, and 11 background parameters were used for the Rietveld refinement. Preferred orientation was modeled using spherical harmonics series. Restraints were applied to the P–O, P–C, C–C and C–N lengths in both compounds and to the O–P–C and C–C–C angles of 5. The results of the final Rietveld refinements are shown in Figure 6 and 9. The XRPD patterns of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4) and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6) were successfully indexed using synchrotron data for 4 (Figure S3, Table 2) and in-house XRPD data for 6 (Table 2). A Pawley fit was performed for 4 to confirm the phase purity and the indexed lattice parameters (Figure S3). While the structure determination of 4 was not possible until now, structural modeling using the program Materials Studio 5.0⁴⁶ was employed to extract a structural model of 6. Thus, starting from the crystal structure

of 1 ($\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$) and the refined cell parameters of 6 ($\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$), the alkyl chain was extended by two carbon atoms, and in analogy to the structure of 1 hydrogen bonds between the $-\text{NH}_3^+$ groups and the nitrate ions were set up. This model was submitted to a full energy minimization, including the geometry optimization, using the universal force field (UFF) as implemented in the Forcite module of Materials Studio 5.0. Structure refinement using the Rietveld method was not possible until now because of the low crystallinity of 6. Nevertheless, the measured and the simulated XRPD patterns (Figure 12) agree well. Results of the crystallographic work are summarized in Tables 1 and 2.

Table 1. Summary of Crystal Data and Refined Structure Parameters for $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1) and $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2)

	compound 1	compound 2
formula	$\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_7\text{PN}_2\text{Zn}$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{N}_3\text{Zn}_2$
fw (g/mol)	269.46	485.94
cryst syst	monoclinic	monoclinic
space group	Cc (No. 9)	$P2/c$ (No. 13)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4.799(1)	12.158(2)
	29.342(6)	5.0315(10)
	5.631(1)	13.952(3)
β (deg)	91.59(3)	113.23(3)
<i>V</i> (Å ³)	792.7(3)	784.3(3)
<i>Z</i>	4	2
total, unique data	3775, 1899	4538, 2073
R_{int}	0.043	0.048
obsd data [$I > 2\sigma(I)$]	1738	1684
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0457, 0.1069	0.0398, 0.1089
R_1 , wR_2 [all data]	0.0522, 0.1097	0.0552, 0.1152
GOF	1.060	1.095
Flack parameter	0.028(23)	
Δe min/max (e/Å ³)	–0.63, 1.64	–0.55, 0.70

Table S17 contains the atomic coordinates of the structural model of 6. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC-854343, 854345, 845342, 854344 for 1, 2, 3, and 5, respectively. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. (fax +44 1223 336033 or email deposit@ccdc.cam.ac.uk).

In Situ Experiments. The EDXRD investigations were performed at HASYLAB, beamline F3 at DESY in Hamburg, Germany. White synchrotron radiation was used in combination with a germanium detector system cooled with liquid nitrogen. The detector angle was set to approximately 2° and the collimator to 0.2×0.2 mm². The reactions were carried out in Schott Duran glass culture tubes (5 mL) placed in a custom-made reactor system heated by an external thermostat to 130 °C.³¹ To investigate the formation of 2 and 3 the optimized reaction conditions established from the HT experiments were chosen. The starting materials were employed as aqueous solutions (for 2, 200 μL 2 M APPA, 650 μL 2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mL water, and 150 μL 4 M NaOH; for 3, 200 μL 2 M APPA, 100 μL 2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 600 μL water, and 100 μL 4 M NaOH) and were homogenized by stirring during the reaction. Due to the fact that the formation of 2 and 3 takes place at the same molar ratio $\text{Zn}^{2+}/\text{APPA}$, but with different amounts of NaOH, the phase transformation of 2 into 3 was also investigated. The starting materials were employed as used for the formation of 2, and after 360 s the reaction was interrupted to add 100 μL of 4 M NaOH in 1 mL of water. After 30 min the reaction was stopped again, and 280 μL of 2 M HNO_3 was added. Using a syringe, the base and acid were added through a septum in the cap of the glass tube. The measurement time for each EDXRD spectrum was 45 s for the formation of

Table 2. Summary of Crystal Data and Refined Structure Parameters for $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5), and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6)^a

	compound 3	compound 4	compound 5	compound 6
formula	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4\text{PN}_2\text{Zn}$	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_7\text{PN}_2\text{Zn}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{PN}_2\text{Zn}$	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{O}_7\text{PN}_2\text{Zn}$
fw (g/mol)	220.47	661.06	216.48	297.51
cryst syst	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/c$ (No. 14)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P2_1/c$ (No. 14)	Cc (No. 9)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.094(2) 5.0118(7) 16.067(4)	15.628(4) 17.013(3) 10.544(2)	8.570(7) 8.378(4) 9.902(6)	4.783(7) 38.43(3) 5.948(8)
β (deg)	90.38(2)	103.78(1)	90.94(5)	91.44(5)
<i>V</i> (Å ³)	732.3(2)	2701.1(4)	710.9(8)	1043.6(3)
<i>Z</i>	4	8	4	4
<i>R</i> _w	0.0625	0.0599	0.0576	0.0493
<i>R</i> _{exp}	0.0331	0.0149	0.0358	0.0251
<i>R</i> _{bragg}	0.0302		0.0159	
GOF	1.888	3.998	1.609	1.96

^aRietveld refinements were carried out for compounds 3 and 5. The results of the Pawley fits are given for compounds 4 and 6.

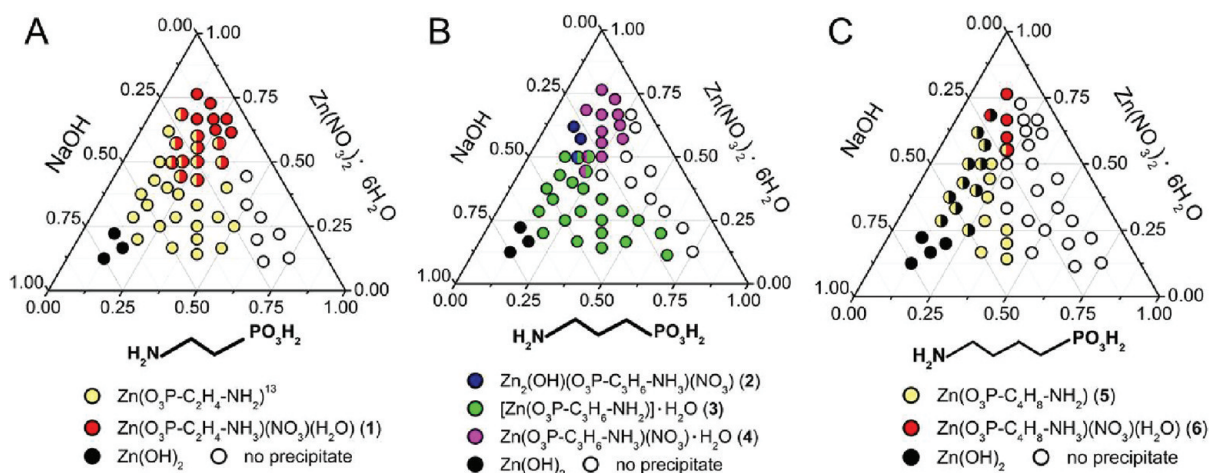


Figure 1. Crystallization diagrams of the system $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AAPA}/\text{NaOH}$ at 130 °C.

compound 2 and the transformation as well as 60 s for the formation of compound 3.

RESULTS AND DISCUSSION

HT Investigations. The HT experiments allow a systematic and fast investigation of complex reaction systems. One possibility to systematically study a reaction system is to vary stepwise the molar ratios of the starting materials. On the basis of the XRPD measurements of the resulting products a ternary crystallization diagram can be set up.^{47,48} The diagrams of the systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AEPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{APPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$, and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ABPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ are shown in Figure 1.

The ternary diagram A shows that in addition to $\text{Zn}(\text{OH})_2$ two compounds can be observed. At the molar ratios $\text{Zn}^{2+}/\text{AEPA}/\text{NaOH} = (0.33-6.5)/1/(0.5-4)$ (pH = 6–9) the literature known compound $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)^{14}$ ($\text{Zn}(\text{AEPA})$) was obtained. $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1) was formed in a smaller field of formation under more acidic conditions (pH = 3–5). Here, a single crystal of 1 could be isolated at a molar ratio of 2/1/0.25. Some molar ratios [(1.5–6.5)/1/(0.5–2)] led to a mixture of both compounds. Using 3-aminopropylphosphonic acid (diagram B), three new compounds and $\text{Zn}(\text{OH})_2$, under highly basic conditions

(pH = 9–14), are obtained. Single-phase products of $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2) are formed at the molar ratio $\text{Zn}^{2+}/\text{APPA}/\text{NaOH} = 4/1/2$ and 6.5/1/3 (pH = 5–6), while $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) is observed over a larger field of formation under more alkaline conditions (pH = 6–8) at molar ratios (0.17–4)/1/(0.33–4). A single crystal of 2 was isolated employing the molar ratio 6.5/1/3. The XRPD pattern used for the crystal structure determination of 3 was performed with the microcrystalline powder obtained at the molar ratio of 1/1/2. A third product $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4) was isolated in the higher acidic region (pH = 4–5). The molar ratio 3/1/0.5 led to a well crystalline product of 4 which was used for the determination of the lattice parameters and the Pawley fit (Figure S3). Only three molar ratios (3/1/2, 2.5/1/1.5, and 2: 1: 1.5) resulted in mixtures of 2/3 and 3/4, respectively. In some cases, no precipitate was found. Results of the investigation using 3-aminobutylphosphonic acid are presented in diagram C. As observed in diagram A two new phases in addition to $\text{Zn}(\text{OH})_2$ are found. At pH values in the range pH = 6–7 [$\text{Zn}^{2+}/\text{ABPA}/\text{NaOH} = (0.33-2)/1/(1-1.5)$], the single-phase product $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5) is obtained. Product 5 obtained by employing the molar ratio 0.5/1/1.5 was used for the structure determination from XRPD data. Smaller linker molecule concentrations result in a mixture

of **5** and $\text{Zn}(\text{OH})_2$. $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**) is formed in a small field of formation corresponding to molar ratios (3–6.5)/1/1 (pH = 5). XRPD pattern used for the determination of the lattice parameters and the Pawley fit of **6** was performed with the microcrystalline powder obtained from the microwave synthesis, due to the higher crystallinity of the product. Compared to system A and B, in a large area of the crystallization diagram [molar ratios (0.17–4)/1/(0.17–1)], no precipitates were formed.

Crystal Structure of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1**).** Compound **1** has previously been mentioned in the literature, but no crystal structure was reported.⁴⁹ We were able to determine the crystal structure using single crystal X-ray diffraction data. The layered structure of compound **1** consists of Zn^{2+} and 2-ammoniumethylphosphonate ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3$)[−] ions as well as one water molecule and one nitrate ion in the asymmetric unit. The Zn^{2+} ions are 6-fold coordinated by oxygen atoms. Each metal ion is connected to four ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3$)[−] ions via five P–O–Zn bonds. The coordination sphere is completed by one coordinated water molecule (OW) (Figure 2), that forms hydrogen bonds with the oxygen atoms of neighboring phosphonate group (O1, O2,

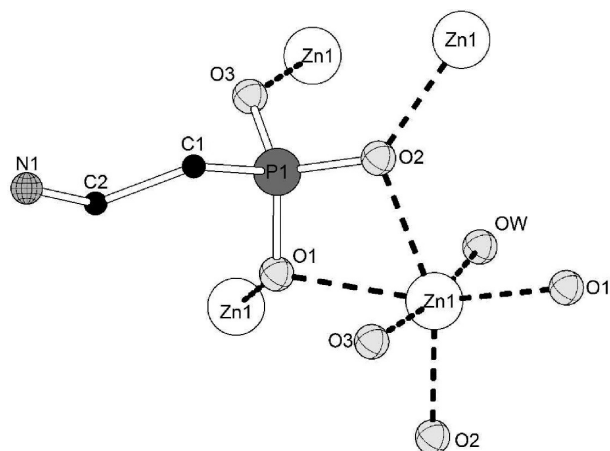
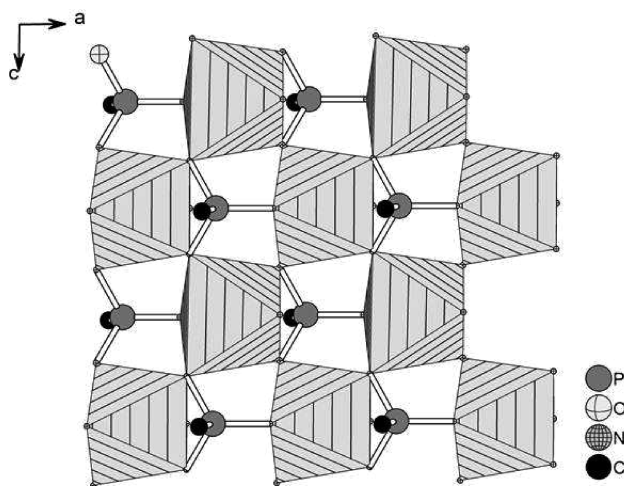


Figure 2. Coordination sphere of the Zn^{2+} ion in compound **1**. H-atoms are omitted for clarity.



O3). Corner-linked ZnO_6 -polyhedra are observed that form layers in the a,c -plane (Figure 3, left). This coordination geometry is very similar to that observed for $\text{M}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Cd}$)¹⁶ and $\text{M}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cd}$).⁵⁰ Along the b -axis, the alkylammonium $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ and the nitrate ions are connected via N–H...O hydrogen bonds (Figure 3, right). Selected bond lengths and angles as well as the hydrogen bonding scheme are given in Tables S7 and S8 in the Supporting Information.

Crystal Structure of $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2**).** Compound **2** crystallizes in colorless thin needles and was obtained at pH = 4–5 compared to **1** which was obtained at pH = 3–5 and also contains a protonated amino group. The framework is composed of Zn^{2+} and 3-ammoniumpropylphosphonate ions as well as hydroxide and nitrate ions. The Zn^{2+} ion is connected to three ($\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3$)[−] ions and one hydroxide ion to form ZnO_4 -polyhedra. Each hydroxide oxygen atom (O4) connects two zinc atoms (Figure 4), and dimeric Zn_2O_7 clusters are formed (Figure 5, left).

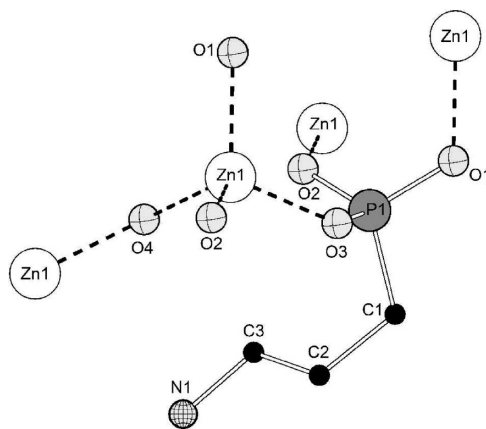


Figure 4. Coordination environment of Zn^{2+} and the phosphonate group in compound **2**. H-atoms have been omitted for clarity.

The oxygen atoms of the phosphonate group (O1, O2, O3) act as bridging ligand atoms to connect the corner-sharing tetrahedra in the b,c -plane. In contrast to compound **1**, the

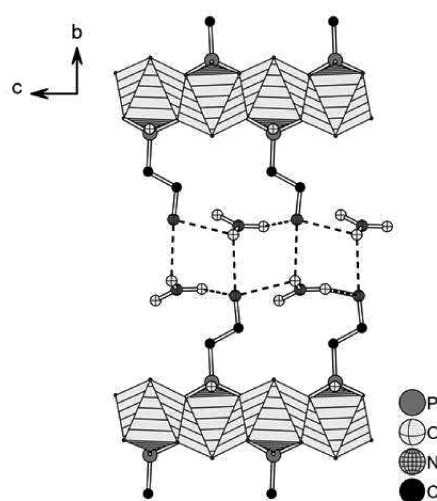


Figure 3. Left panel shows the layer of corner-sharing ZnO_6 -polyhedra (shaded in gray) in the a,c -plane. Right panel shows the $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$ -groups of the linker molecules pointing into the interlayer space (along the b -axis). Hydrogen bonds between the $-\text{NH}_3^+$ and the NO_3^- ions are observed (dotted lines). For clarity hydrogen atoms are omitted.

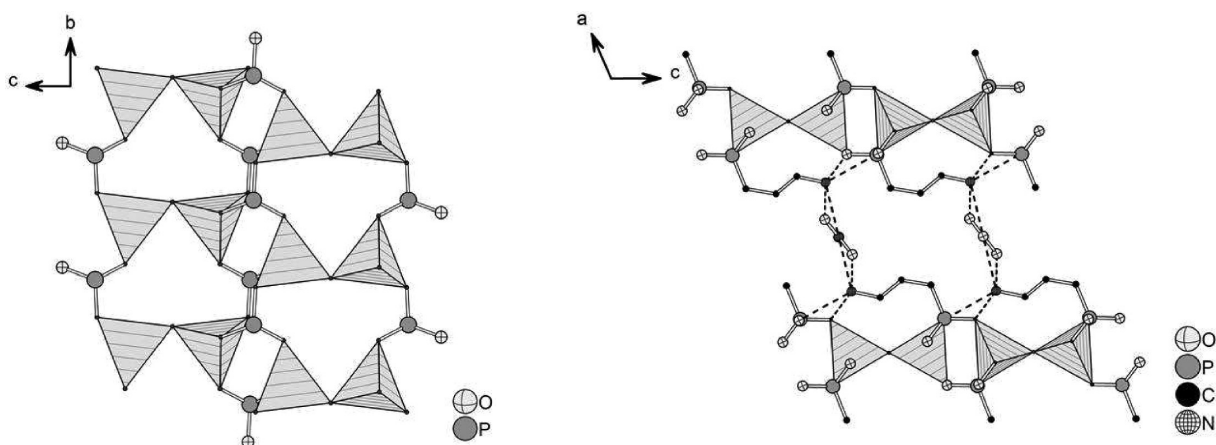


Figure 5. Left panel shows corner-sharing ZnO_4 -polyhedra form Zn_2O_7 clusters (shaded in gray), which are connected by phosphonate groups in the b,c -plane in **2**. Right panel shows that the $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3^+$ -groups of the linker molecule are involved in the formation of intralayer H-bonds and the interconnection of the layers is accomplished via H-bonds with the NO_3^- ions (dotted lines). For clarity hydrogen atoms are not drawn.

propylammonium group $-\text{C}_3\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ does not protrude perpendicular into the interlayer space. Instead, intralayer $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ H-bonds are formed that stabilize the structure, and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{N}$ hydrogen bonds lead to the interconnection of the layers (Figure 5, right). Selected bond lengths, angles, and the hydrogen bonding scheme are given in Tables S9 and S10 in the Supporting Information.

Crystal Structure of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3**).** The crystal structure of **3** was obtained from XRPD data. The final Rietveld plot is shown in Figure 6.

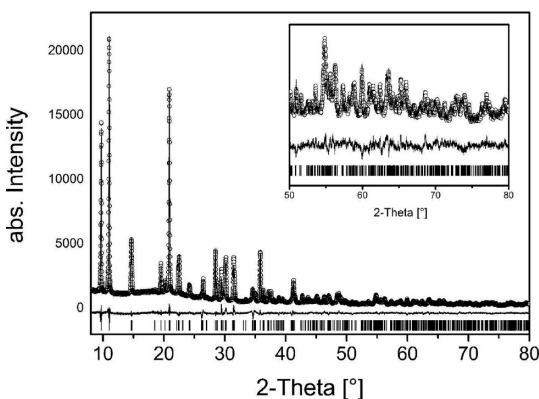


Figure 6. Observed (O) and calculated (—) XRPD pattern of the Rietveld refinement of compound **3**. The vertical lines below the patterns indicate the Bragg positions, and the bottom curve represents the difference plot of the measured vs calculated pattern.

In comparison to compound **2** (formed at $\text{pH} = 4-5$), the second Zn-APPA-compound **3** is obtained at $\text{pH} = 6-8$ and exhibits a framework containing one Zn^{2+} , one $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)^{2-}$ ion, and one water molecule in the asymmetric unit. The zinc ions are surrounded by three oxygen atoms and one nitrogen atom from four different 3-aminopropylphosphonate ions, and ZnO_3N -polyhedra are formed (Figure 7).

Corner-sharing CPO_3^- and ZnO_3N -polyhedra lead to the formation of double chains along the b -axis which are connected by the C_3H_6 -groups to build layers in the a,b -plane (Figure 8, left). Water molecules (OW) are located between the layers, and hydrogen bonds can be anticipated that lead to an interconnection of the layers (Figure 8, right). Selected bond lengths and angles as

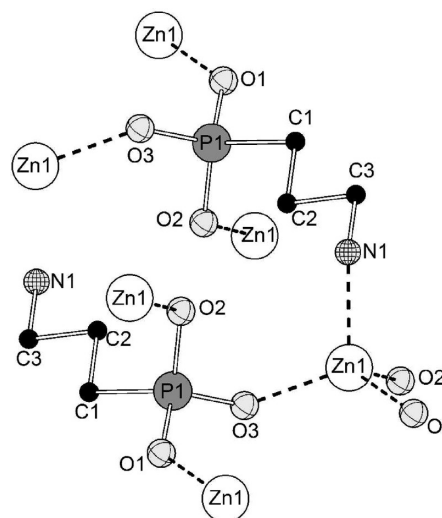


Figure 7. Coordination environment of Zn^{2+} and the phosphonate group in compound **3**. H-atoms are omitted for clarity.

well as the anticipated lengths of the hydrogen bonds are given in Tables S11 and S12 in the Supporting Information.

Crystal Structure of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5**).** The crystal structure of **5** was obtained from XRPD data. The final Rietveld plot is shown in Figure 9.

Employing 4-aminobutylphosphonic acid instead of the 2-aminoethylphosphonic acid compound **5** which is isorecticular to $\text{Zn}(\text{AEPA})^{14}$ is obtained. The framework of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)^{2-}$ contains one Zn^{2+} and one $(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)^{2-}$ ion in the asymmetric unit as observed for **3**. Each Zn^{2+} ion is surrounded by three oxygen atoms and one nitrogen atom to form ZnO_3N -polyhedra. Every zinc atom is also connected to four linker molecules (Figure 10).

The coordination environment of the zinc ion in compound **5** is very similar to the one observed in compound **3** (Figure 7). In contrast to **3**, corner-sharing of CPO_3^- and ZnO_3N -polyhedra leads to the formation of layers containing 4- and 8-rings (Figure 11, left). These layers are connected by the organic C_4H_8 -unit, which leads to a three-dimensional pillared framework (Figure 11, right). Selected bond lengths and angles are given in Table S13 in the Supporting Information.

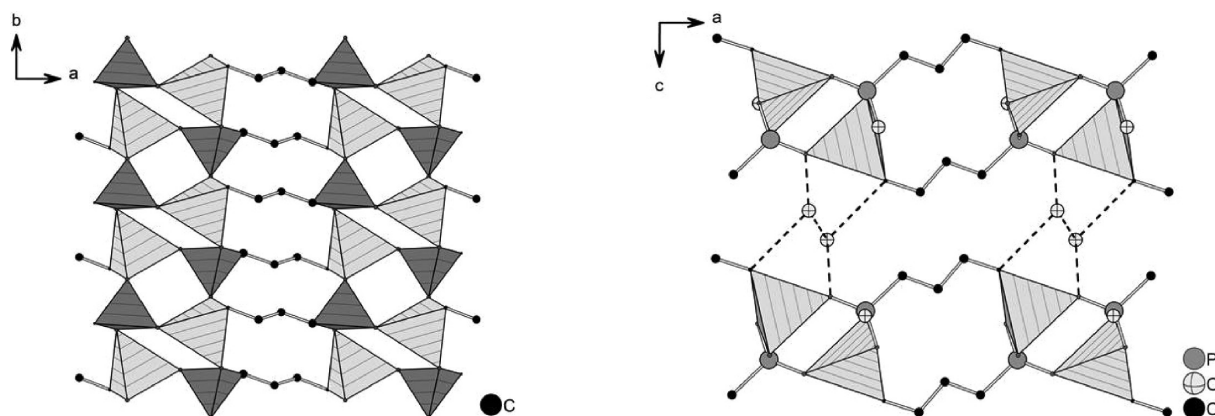


Figure 8. Left panel shows ZnO_3N^- (shaded in light gray) and CPO_3 -polyhedra (shaded in dark gray) which form double chains in compound **3** that are connected via the C_3H_6 -groups of the linker molecule in the a,b -plane. Right panel shows water molecules located between the layers and hydrogen bonds which can be anticipated (dotted lines) that lead to the interconnection of the layers.

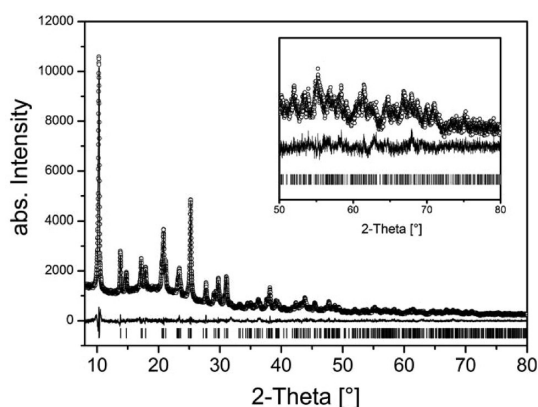


Figure 9. Observed (O) and calculated (—) XRPD pattern of the Rietveld refinement of compound **5**. The vertical lines below the patterns indicate the Bragg positions, and the bottom curve represents the difference plot of the measured vs calculated pattern.

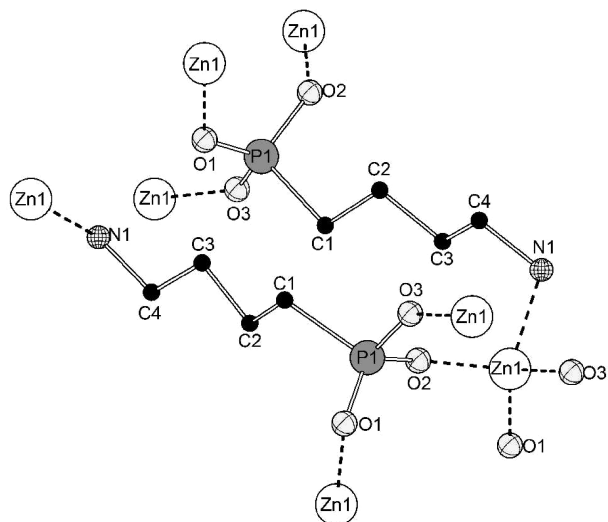


Figure 10. Coordination environment of Zn^{2+} ions and the phosphonate group in compound **5**.

Crystal Structure of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**).

On the basis of the established composition and the refined lattice parameters the structure model of **6** was calculated

using structure information of **1** ($\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$).

On the basis of the characterization results, compound **6** was assumed to be isorecticular to compound **1**. Thus, using structure simulation by applying force field methods as implemented in Materials Studio,⁴⁶ a structural model could be obtained. Although we were not able to carry out a Rietveld refinement due to the inferior quality of the XRPD pattern, the comparison of the calculated and the measured XRPD patterns agree reasonably well (Figure 12, the Pawley fit obtained from XRPD data of **6** is shown in Figure S4). The bond lengths and angles from the model are in the range of the values observed for **1** (Table S14). Thus, the corner-linked ZnO_6 -polyhedra form layers in the a,c -plane. Along the b -axis, the alkylammonium $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3^+$ and the nitrate ions are connected via anticipated hydrogen bonds. Since the structure of **6** is isorecticular to the one of **1**, only the separation of the inorganic layers increases from 1467.1(**6**) to 1921(3) pm.

$\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4**).** Compound **4** was obtained under more acidic conditions (pH = 4–5) compared to compounds **2** and **3**. A well crystallized product was used to determine the lattice parameter from synchrotron data measured at the DESY Hamburg, HASYLAB, beamline G3 (monoclinic, $a = 15.628(4)$ Å, $b = 17.013(3)$ Å, $c = 10.544(2)$ Å, $\beta = 103.78(1)^\circ$, $V = 2701.1(4)$ Å³, FOM = 28.6, spacegroup $P2_1/c$). It was not possible to determine the crystal structure until now. The measured powder diffraction pattern and the reflection positions as well as a Pawley fit are shown in Figure S3. The composition of **4** was determined to be $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ on the basis of infrared spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetric investigations.

IR and Raman Spectroscopy Study. The title compounds were studied by infrared and Raman spectroscopy (Figures S5–S10). All compounds show the typical bands for the P–C and P–O stretching vibrations of the CPO_3 -group in the region 1130–950 cm^{-1} . Specific vibration bands due to the presence of characteristic groups are listed in Table 3. These confirm the structural results and the composition of the title compounds **1–6**.

Thermal Study. Thermogravimetric (TG) measurements up to 900 K in air using a heating rate of 2 K/min were performed to gain deeper insight into the thermal stability of the compounds. The TG curves of compounds **1–6** are shown in Figures S11–S16, and the results of the evaluation are listed in Table 4. The TG curves of compounds **1**, **3**, **4**, and **6** show a

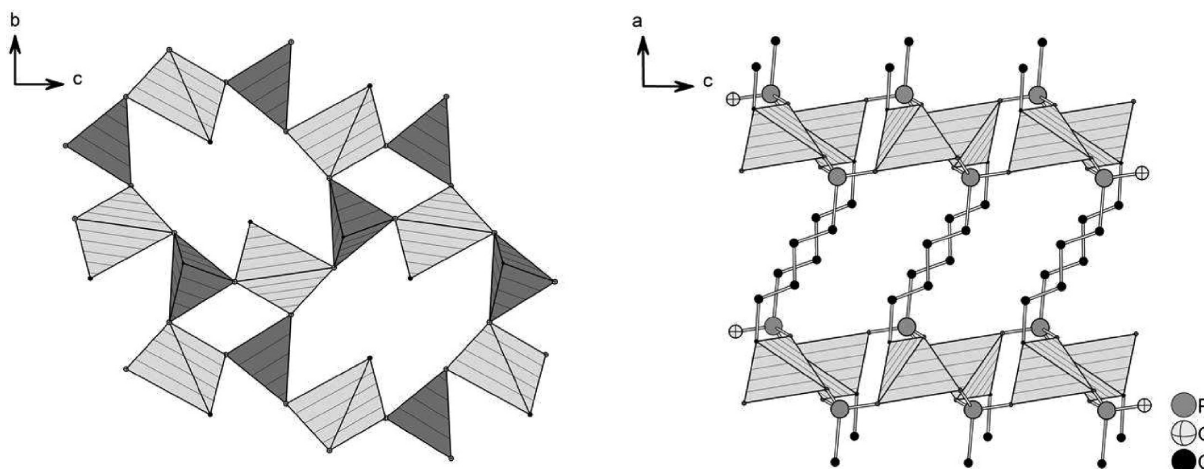


Figure 11. Left panel shows layers of ZnO_3N^- (shaded in light gray) and CPO_3 -polyhedra (shaded in dark gray) containing 4- and 8-rings in the b,c -plane in compound 5. Right panel shows that the layers are connected via the C_4H_8 -groups along the a -axis, which leads to a three-dimensional pillared framework.

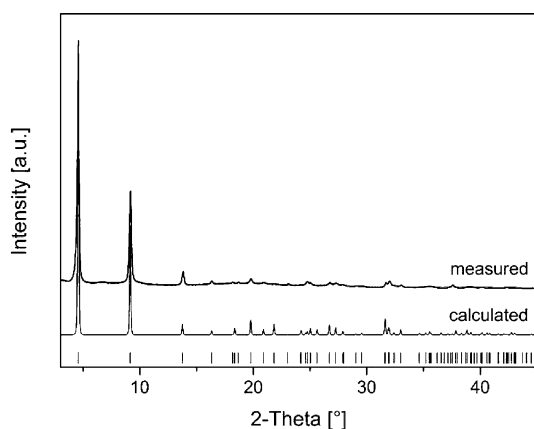


Figure 12. Comparison of the calculated and the measured XRPD patterns of compound 6.

weight loss in the range 60–140 °C. These steps are dedicated to the loss of one water molecule per formula unit confirmed by the good agreement of observed and calculated weight losses. Above 200 °C the decomposition of the organic molecule as well as the nitrate ion (1, 4, and 6) takes place. The decomposition of compounds 2 and 5 starts at 140 and 60 °C, respectively. All TG curve results show a multistep decomposition which is completed in a range 760–840 °C.

Discussion. With the high-throughput methodology, a variety of new compounds were discovered, which allows the extraction of reaction trends and the comparison of the structural data (Figure 13).

While an even number of carbon atoms $n = 2, 4$ led to two compounds in each case, an odd number $n = 3$ led to three new different compounds. The compounds containing an even number of carbon atoms are isorecticular. The use of AEPA led to one new compound $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1) and the literature known compound $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)^{14}$. Elongation of the ethyl linker chain by one $-\text{CH}_2-$ group resulted in three new compounds: $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2), $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4). The formation of the compounds of each system strongly depends on the pH-value of the reaction mixture. While 1 is formed at $\text{pH} = 3-5$

Table 3. Specific Vibration Bands of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2), $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5), and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6)

	functional groups and wavenumbers [cm^{-1}]					
	(μ -OH)	H_2O	NH_3^+	NH_2	CH_2	NO_3
1		3446, ν 1623, δ	3145–3053, ν 1518, δ_s		2970, ν_{as} 1465, δ	1575, ν_{as} 1300, ν_s
2		3596, ν 1625, δ	3200–3120, ν 1517, δ_s		2935, ν_{as} 2880, ν_s 1470, δ	1580, ν_{as} 1288, ν_s
3		3480, ν 1630, δ		3278, ν_{as} 3150, ν_s 1597, δ	2942, ν_{as} 2883, ν_s 1482, δ	
4		3400, ν 1620, δ	3146–3019, ν 1525, δ_s		2949, ν_{as} 2873, ν_s 1467, δ	1541, ν_{as} 1311, ν_s
5				3287, ν_{as} 3173, ν_s 1597, δ	2942, ν_{as} 2886, ν_s 1478, δ	
6		3442, ν 1620, δ	3151–3060, ν 1520, δ_s		2940, ν_{as} 2869, ν_s 1470, δ	1580, ν_{as} 1313, ν_s

and contains $-\text{NH}_3^+$ groups and nitrate ions, the deprotonated linker in $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)^{14}$ is observed at $\text{pH} = 6-9$. Using APPA, compound 2 is obtained in the range $\text{pH} = 5-6$. Although $-\text{NH}_3^+$ groups are observed in 2 and it is obtained under mildly acidic conditions, it also contains bridging hydroxide ions. While 2 is observed in a very small field of formation, 3 is obtained under more basic conditions ($\text{pH} = 6-8$) in a larger field of formation. As expected, the amino group is not protonated, and also, no hydroxide ions are incorporated. Compound 4, which is formed at more acidic conditions ($\text{pH} = 4-5$) compared to 2 and 3, contains only the $-\text{NH}_3^+$ group and NO_3^- ions for charge balance. Employing ABPA, compounds 5 and 6 which are isorecticular to $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)^{14}$ and 1 are formed. The pH-values of the formation of 5 ($\text{pH} = 6-7$) and 6 ($\text{pH} = 5$) correspond well to those for the formation of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)^{14}$ and 1. In summary, a protonated amino group is obtained at $\text{pH} < 6$.

Table 4. Results of the Thermogravimetric Investigation of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2), $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (4), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (5), and $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (6)

compound	water molecule	temperature range of dehydration and total weight loss [%]	weight loss dedicated to dehydration and total weight loss [%]		product
			obsd	calcd	
1	1	60–130	7.0	6.7	X-ray amorphous
		75–780	48.6	46.4	
2	1	140–840	40.3	40.1	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		60–840	33.8	34.0	
3	1	60–145	7.5	8.1	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		60–840	33.8	34.0	
4	1	60–140	6.3	6.3	X-ray amorphous
		60–780	47.4	49.0	
5	1	60–780	35.5	33.3	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		55–115	6.0	6.1	
6	1	55–760	52.3	51.4	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

^aDetermined by XRPD measurements.

The most profound difference between the structures obtained using aminoalkylphosphonic acids $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_2$ ($n = 2 - 4$) with $n = 2, 4$ and $n = 3$ is the arrangement of the alkyl chain in relation to the zinc phosphonate layers. For $n = 2$ and 4 the alkyl chains are in all structures perpendicular to the layers. As reported for $\text{Co}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)^{20}$ in ZnAEPA^{14}

and 5, the $-\text{NH}_2$ groups take part in the coordination of the Zn^{2+} ions, and ZnO_3N polyhedra are formed. In the case of the protonation of the $-\text{NH}_2$ group, the coordination environment of the Zn^{2+} ions is expanded to 6-fold coordination involving O-atoms of the phosphonate groups and one water molecule each. The $-\text{NH}_3^+$ groups are involved in hydrogen bonds with the NO_3^- ions leading to the interconnection of the layers. With $n = 3$ the alkyl chains are aligned parallel to the zinc phosphonate layers. In the case of the $-\text{NH}_2$ group not being protonated, intralayer coordination and formation of ZnO_3N polyhedra is observed (3). The protonation of the amino group leads to a structure containing ZnO_4 polyhedra, and the $-\text{NH}_3^+$ group is involved in the formation of intralayer H-bonds and H-bonds to NO_3^- ions leading to the interconnection of the layers.

In Situ EDXRD Investigation. Results from HT, scale-up, and MW-assisted heating investigations have shown that the scale-up synthesis under stirring conditions of compounds 2 and 3 led to very crystalline products. Therefore, the formation of 2 and 3 was also investigated by in situ EDXRD measurements. The formation of compound 2 and compound 3 was studied using conventional heating at a temperature of 130 °C. For an evaluation of the data, the reaction progress $\alpha(t) = I(t)/I(t_\infty)$ was determined, where I is the intensity at a given time t and at the end of the reaction t_∞ , respectively. The intensity I was obtained by integrating the 100 reflection of 2 and the 200 reflection of 3 (maximal error 2.5% and 6% for 2 and 3, respectively). The results of the time-dependent EDXRD measurements (surface plot) and the resulting normalized integrals $\alpha(t)$ are shown in Figure 14. For compound 2 one signal is observed for the first time after 90 s at 27 keV, which corresponds to the 100 reflection at 7.9° (2θ) in the XRPD measurement. After 230 s the intensity reaches a maximum. For compound 3 two signals are observed for the first time after

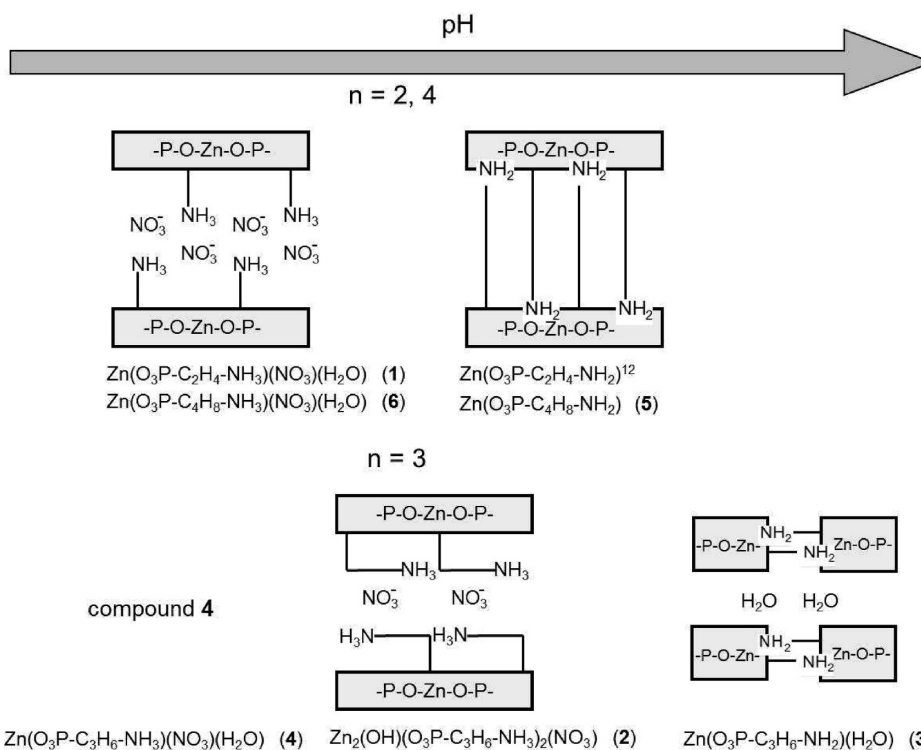


Figure 13. Schematic illustration of the influence of the alkyl chain length and the pH value on the formation of the title compounds.

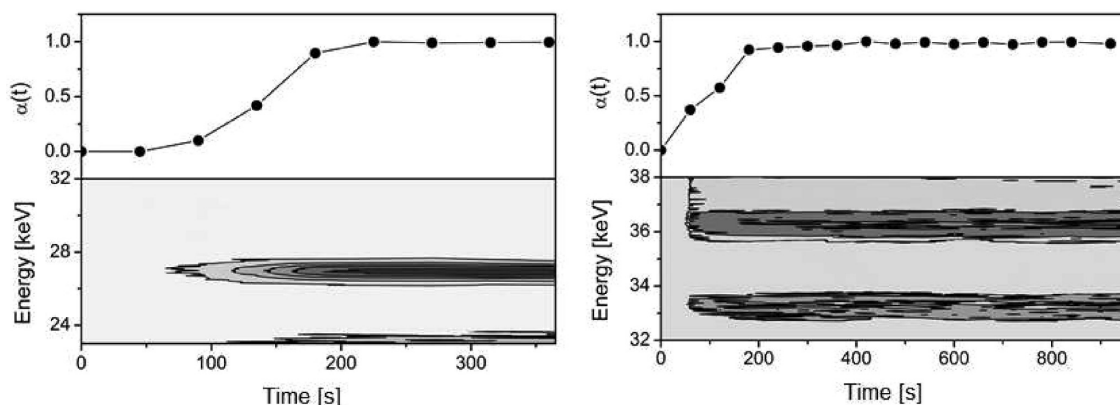


Figure 14. Surface plot and reaction progress ($\alpha(t)$) of the formation of compound **2** (left) and compound **3** (right) studied by in situ EDXRD measurements.

60 s at 33.5 and 36.5 keV which correspond to the 100 and 200 reflections at 9.7° and 11.0° (2θ) in the XRPD measurement. After approximately 200 s the intensities reach a maximum.

According to Figure 14, only very short reaction times (ca. 200 s) are necessary to obtain fully crystallized products **2** and **3**. Since compound **2** contains a protonated amino group which does not coordinate to the Zn^{2+} ion the possible phase transformation to compound **3** (Figure 15) was investigated.

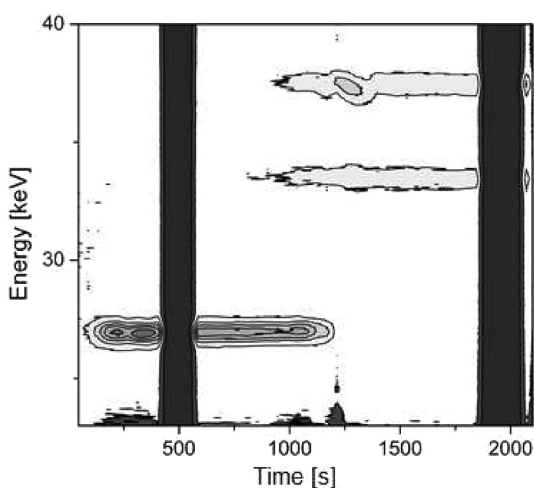


Figure 15. Surface plot of the EDXRD experiments of the phase transformation of **2** into **3**. After 360 s NaOH was added. After 1800 s HNO_3 was added. Addition of NaOH led to the transformation of **2** into compound **3**, while addition of HNO_3 led to the dissolution of **3**. The dark bars indicate the addition of the NaOH and HNO_3 .

After full crystallization of **2**, the addition of NaOH leads to a decrease of the signal intensity at 27 keV, and the two signals at 34 and 37 keV develop simultaneously. After several minutes, compound **2** was completely transformed into compound **3**. The following addition of nitric acid leads only to the dissolution of the reaction product.

CONCLUSION

With the HT methodology six new zinc aminoalkylphosphonates were discovered, and their fields of formation were established. Employing various methods to determine the crystal structures, such as the structure determination from single crystal and powder XRD data as well as force field methods, we were able to establish

synthesis–structure and ligand length–structure relationships. In situ EDXRD measurements showed that only very short reaction times are necessary for the formation of **2** and **3**, and that a phase transformation takes place upon variation of the pH ($2 \rightarrow 3$).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional reaction and characterization details. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: stock@ac.uni-kiel.de. Phone: +49-431-880-1675. Fax: +49-431-880-1775.

ACKNOWLEDGMENTS

The allocated beamtime at HASYLAB, Hamburg, and the financial support by the DFG (Project STO 643/2) is gratefully acknowledged. We thank Inke Jess and Christian Näther for single crystal measurements, Mark Feyand for the support in the structure determinations from XRPD data and the EDXRD studies, Uschi Cornelissen and Stephanie Pehlke for spectroscopic measurements, Beatrix Seidlhofer for TG/DTA measurements, and the group of Prof. Dr. Wolfgang Bensch for the allocation of the reactor system for the in situ EDXRD studies

REFERENCES

- (1) Clearfield, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371–510.
- (2) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- (3) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- (4) Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 65–69.
- (5) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- (6) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054.
- (7) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- (8) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145–155.
- (9) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882–5889.
- (10) Stock, N.; Frey, S. A.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K. *Dalton Trans.* **2000**, 4292–4296.

- (11) Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Li, X.-L.; Mao, J.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520–4529.
- (12) Sonnauer, A.; Feyand, M.; Stock, N. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *9*, 586–592.
- (13) Sonnauer, A.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473–479.
- (14) Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051–1052.
- (15) Menke, A. G.; Walmsley, F. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 193–197.
- (16) Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781–2785.
- (17) Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Swinnea, J. S.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2112–2117.
- (18) Ouelette, W.; Yu, M. H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3224–3239.
- (19) Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158–11163.
- (20) Gemmill, W. R.; Smith, M. D.; Reisner, B. A. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2658–2662.
- (21) Drumel, S.; Janvier, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5786–5792.
- (22) Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Colaoietro, M.; Portalone, G.; Righini, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6345–6351.
- (23) Fredoueil, F.; Massiot, D.; Janvier, P.; Gingl, F.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Clearfield, A.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1831–1833.
- (24) Rosenthal, G. L.; Caruso, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3104–3106.
- (25) Zakowsky, N.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Attfield, M. P.; Morris, R. E. *Dalton Trans.* **2001**, 2899–2902.
- (26) Samanamu, C. R.; Zamora, E. N.; Montchamp, J.-L.; Richards, A. F. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1462–1471.
- (27) Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- (28) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767–770.
- (29) Bauer, S.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857–6860.
- (30) Stock, N.; Bein, T. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384–1391.
- (31) Engelke, L.; Schäfer, M.; Schur, M.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383–1390.
- (32) Fisher, R. D.; Walton, R. I. *Dalton Trans.* **2009**, 8079–8086.
- (33) Becker, H.; et al. *Organikum*, 22nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004; p 600.
- (34) Barycki, J.; Mastalerz, P.; Soroka, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *36*, 3147–3150.
- (35) Wasielewski, C.; Topolski, M.; Dembkowski, L. *J. Prakt. Chem.* **1989**, 507–509.
- (36) Gali, H.; Prabhu, K. R.; Karra, S. R.; Katti, K. V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 676–680.
- (37) Crabb, T. A.; Patel, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1985**, 191–195.
- (38) McKenna, C. E.; Higa, M. T.; Cheung, N. H.; McKenna, M.-C. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *2*, 155–158.
- (39) Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- (40) XRED version 1.19, X-Shape version 1.06, RECIPE, TWIN; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1999.
- (41) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Siliqi, D.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 609–613.
- (42) Sheldrick, G. M. *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, 1992.
- (43) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202.
- (44) WinXPOW version 2.11; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 2005.
- (45) Coelho, A. *Topas V4.1, Academic Version: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*; Bruker AXS Ltd.: Madison, WI, 2004.
- (46) *Materials Studio 5.0*; Accelrys Inc.: San Diego, CA, 2008.
- (47) Chamberlain, J. M.; Albrecht, T. A.; Sauvage, J. L. F.; Stern, C. L.; Poepelmeier, K. R. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4868–4873.
- (48) Francis, R. J.; Halasyamani, P. S.; Bee, J. S.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1609–1610.
- (49) Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148–156.
- (50) Stock, N.; Bein, T. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 330–336.

- [1] Christensen, A. N.; Jensen, T. R.; Norby, P.; Hanson, J. C. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1688.
- [2] Walton, R. I.; Loiseau, T.; O'Hare, D.; Férey, G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3201.
- [3] Norby, P.; Christensen, A. N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1216.
- [4] Walton, R. I.; O'Hare, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 91.
- [5] Munn, J.; Barnes, P.; Häusermann, D.; Axon, S. A.; Klinowski, J. *Phase. Transit.* **1992**, *39*, 129.
- [6] Norby, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5215.
- [7] Davies, A. T.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A.; Clark, S. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10115.
- [8] Walton, R. I.; Millange, F.; O'Hare, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 83.
- [9] Rehan, M.; Lai, X.; Kale, G. M. *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 3725.
- [10] Kiebach, R.; Pienack, N.; Bensch, W.; Grunwaldt, J.-D.; Michailovski, A.; Baiker, A.; Fox, T.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022.
- [11] Zhou, Y.; Pienack, N.; Bensch, W.; Patzke, G. R. *Small* **2009**, *5*, 1978.
- [12] Brunken, S.; Mientus, R.; Ellmer, K. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3148.
- [13] Seidlhofer, B.; Pienack, N.; Bensch, W. *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 937.
- [14] Engelke, L.; Schaefer, M.; Porsch, F.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- [15] Kiebach, R.; Pienack, N.; Ordolff, M.-E.; Studt, F.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196.
- [16] Pienack, N.; Näther, C.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 937.
- [17] Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- [18] Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerm, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6462.
- [19] Ahnfeldt, T.; Stock, N. *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 505.
- [20] Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 103.
- [21] Gualtieri, A. F. *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 719.
- [22] Millange, F.; Medina, M. I.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K. M.; Walton, R. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 763.
- [23] Walton, R. I.; Munn, A. S.; Guillou, N.; Millange, F. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7069.
- [24] Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M.; Martinez-Joaristi, A.; Stavitski, E.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8578.
- [25] Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [26] Cheng, J.; Xu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 483.
- [27] Bu, X.; Feng, P.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1811.
- [28] Cheng, J.; Xu, R.; Yang, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1539.

- [29] Dadachov, M. S.; Sun, K.; Conradsson, T.; Zou, X. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2000**, *39*, 3674.
- [30] Francis, R. J.; Jacobson, A. J. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2963.
- [31] Beitone, L.; Loiseau, T.; Férey, G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3962.
- [32] Wang, C.-M.; Lin, C.-H.; Yang, C.-W.; Lii, K.-H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5783.
- [33] Liu, G.-Z.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2885.
- [34] Lin, Z.-E.; Zhang, J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *74*, 205.
- [35] Cao, G.-J.; Fang, W.-H.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1047.
- [36] Pitzschke, D.; Bensch, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4389.
- [37] Pitzschke, D.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 205.
- [38] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [39] Puff, H.; Franken, S.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 23.
- [40] Nanjo, M.; Sasage, T.; Mochida, K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 135.
- [41] Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 225.
- [42] Tsutsui, M.; Kakimoto, N.; Axtell, D.D.; Oikawa, H.; Asai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8287.
- [43] Asai, K.; Kakimoto, N. *U.S. Patent*, No. 3 793 455, **1974**.
- [44] Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates*, 1. Aufl. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1985**.
- [45] Mao, H.; Gao, X.; Yang, J.; Li, B. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 4655.
- [46] Yao, K.; Imai, Y.; Shi, L. Y.; Dong, A. M.; Adachi, Y.; Nishikubo, K.; Abe, E.; Tateyama, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *285*, 259.
- [47] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
- [48] Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
- [49] CRYSTANA, Program for the Liebau classification of silicates, <http://www.is.informatik.uni-kiel.de/~hjk/crystana.html> [12.01.2012]; K. Goetzke, H.-J. Klein, P. Kandzia, Automatic Crystal Chemical Classification of Silicates Using Direction-labeled Graphs. *WG 87Workshop on Graph-theoretic Concepts in Computer Science Lecture Notes in Computer Science 314*, Springer-Verlag, **1988**, 242.
- [50] He, H.; Cao, G.-J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 155.
- [51] Cao, G.-J.; Zheng, S.-T.; Zhao, N.; Sun, J.-K.; Yang, G.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10211.
- [52] Stock, N.; Jargstorff, C.; Wriedt, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 572.
- [53] Clearfield, A. *Curr. Opin. Solid St. M.* **2002**, *6*, 495.
- [54] Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. *J. Inorg. Nucl.Chem.* **1978**, *40*, 1113.

- [55] Poojary, D. M.; Hu, H.-L.; Campbell, F. L.; Clearfield, A. *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1993**, *49*, 996.
- [56] Mallouk, T. E.; Gavin, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 209.
- [57] Don Wang, J.; Clearfield, A. *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 208.
- [58] Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1168.
- [59] Perry, H. P.; Law, J.; Zon, J.; Clearfield, A. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *149*, 172.
- [60] Le Bideau, J.; Payen, C.; Palvadeau, P.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885.
- [61] Lohse, D. L.; Sevov, S. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1619.
- [62] Xu, X.; Wang, P.; Hao, R.; Gan, M.; Sun, F.; Zhu, G.-S. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 68.
- [63] Stock, N.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K. *Chem. Commun.* **2000**, 2277.
- [64] Adair, B. A.; Díaz de Delgado, G.; Delgado, J. M.; Cheetham, A. K. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 119.
- [65] Ayyappan, S.; Diaz de Delgado, G.; Cheetham, A. K.; Férey, G.; Rao, C. N. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2905.
- [66] Gemmill, W. R.; Smith, M. D.; Reisner, B. A. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2658.
- [67] Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051.
- [68] Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424.
- [69] Du, Z. Y.; Prosvirin, A. V.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9884.
- [70] Du, Z. Y.; Huang, J. J.; Xie, Y. R.; Wen, H. R. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 112.
- [71] Maniam, P.; Näther, C.; Stock, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *24*, 3866.
- [72] Maniam, P.; Stock, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1145.
- [73] Maniam, P.; Stock, N. *Acta Crystallogr. C* **2011**, *C67*, m73.
- [74] Sonnauer, A.; Näther, C.; Höpfe, H. A.; Senker, J.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968.
- [75] Sonnauer, A.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473.
- [76] Sonnauer, A.; Stock, N. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 358.
- [77] Sonnauer, A.; Stock, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *32*, 5038.
- [78] Sonnauer, A.; Feyand, M.; Näther, C.; Stock, N. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 586.
- [79] Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220.
- [80] Liang, J.; Shimizu, G. K. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10449.
- [81] Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- [82] del Mar Gómez-Alcántara, M.; Cabeza, A.; Moreno-Real, L.; Aranda, M. A.G.; Clearfield, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *88*, 293.

- [83] 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.
- [84] Groves, J. A.; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- [85] Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. A.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Férey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967.
- [86] Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266.
- [87] Cabeza, A.; Bruque, S.; Guagliardi, A.; Aranda, M. A. G. *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 278.
- [88] Sharma, C. V. K.; Clearfield, A.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2885.
- [89] Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9998.
- [90] Turner, A.; Jaffrès, P.-A.; MacLean, E. J.; Villemin, D.; McKee, V.; Hix, G. B. *Dalton Trans.* **2003**, 1314.
- [91] Bauer, S.; Müller, H.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.
- [92] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- [93] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781.
- [94] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; Swinnea, J. S.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2112.
- [95] Ouelette, W.; Yu, M. H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3224.
- [96] Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- [97] Samanam, C. R.; Zamora, E. N.; Montchamp, J.-L.; Richards, A. F. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1462.
- [98] Rosenthal, G. L.; Caruso, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3104.
- [99] Zakowsky, N.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Atfield, M. P.; Morris, R. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2899.
- [100] Menke, A. G.; Walmsley, F. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 193.
- [101] Drumel, S.; Janvier, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5786.
- [102] Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, J P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148.
- [103] Fredoueil, F.; Massiot, D.; Janvier, P.; Gingl, F.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Clearfield, A.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1831.
- [104] Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Colaoietro, M.; Portalone, G.; Righini, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6345.
- [105] Glowiak, T.; Huskowska, E.; Legendziewicz, J. *Polyhedron*, **1991**, *10*, 175.
- [106] Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Rega, T. *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 229.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Themen aus dem Bereich der anorganisch-organischen Hybridverbindungen behandelt, wobei zwei unterschiedliche Linkermolekülklassen untersucht wurden: Metalloliganden und Aminoalkylphosphonsäuren.

Aus dem Bereich der Metalloliganden wurde Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) verwendet und das Systems $M^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ ($M = \text{Ca}, \text{Cu}$) untersucht. Hierbei wurden die molaren Verhältnisse der Edukte $M^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ und die Lösungsmittelverhältnisse $\text{H}_2\text{O} : 2\text{-Propanol}$ in jeweils insgesamt 72 Reaktionen variiert.

Der zweite Teil der Arbeit hat sich mit der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen basierend auf Aminoalkylphosphonsäuren (H_2AAPA) ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_2$, $n = 2 - 4$) beschäftigt. Mittels HD-Methoden wurden die Systeme $M^{2+} / \text{H}_2\text{AAPA} / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ ($M = \text{Ca}, \text{Zn}$) detailliert untersucht. Der Einfluss des pH-Wertes und der Alkylkettenlänge des Linkermoleküls auf die Struktur der Hybridverbindungen standen hierbei im Mittelpunkt des Interesses.

Alle resultierenden Produkte (Tab. 5.1) wurden ausführlich durch IR- und Raman-spektroskopie, EDX-Analyse, Thermogravimetrie, C,H,N-Elementaranalyse, XRPD-Messungen und teilweise durch *in situ* EDXRD-Messungen charakterisiert.

Tabelle 5.1 Auflistung der in dieser Arbeit neu entdeckten Verbindungen

Nr.	Kapitel	Verbindung	CCDC Nr.	Struktur-aufklärung
1	4.2.1	$\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	836103	EK
2		$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$	844281	EK
3	4.3.1	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$	847095	XRPD
4		$\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	847096	XRPD-syn.
5		$\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	854342	EK
6		$\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)$	854343	EK
7		$[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	854344	XRPD
8		$\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	-	Analytik/Ind.
9		$\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$	854345	XRPD
10		$\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$	-	SM

EK = Einkristallstrukturanalyse, XRPD = Strukturaufklärung aus Röntgenbeugungspulverdaten mit Rietveldverfeinerung, syn = Synchrotronstrahlung, Analytik/Ind. = Summenformel ermittelt aus C,H,N-Elementaranalyse, IR- / Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie, EDX-Analyse. Indizierung an Hand von Röntgenpulverdiffraktogrammen, SM = Strukturmodellierung unter Verwendung von Kraftfeld-Methoden.

5.1 Metall-Organogermanate

Der Einsatz des Linkermoleküls Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxid) in Kombination mit Ca^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen hat insgesamt zu zwei neuen anorganisch-organischen Hybridverbindungen geführt.

- 1) Aus den Hochdurchsatzexperimenten basierend auf dem Linkermolekül $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ resultierten die neuen Metall-Organogermanate $\text{Ca}_2[(\text{OOC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $\text{Cu}(\text{OOC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ (**2**).
- 2) Die Menge an 2-Propanol ist der entscheidende Faktor in der Synthese von Verbindung **1**, welche sich bei fast jedem molaren Verhältnis von $\text{Ca}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.7 - 4.5 : 1$, jedoch bei einem hohen Volumenanteil an 2-Propanol ($\varphi_{2\text{-Propanol}} = V_{2\text{-Propanol}} / (V_{2\text{-Propanol}} + V_{\text{H}_2\text{O}})$) von 0.75 – 0.9 bildet. Verbindung **2** bildet sich bei nahezu jedem molaren Verhältnis von $\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 = 0.2 - 4.5 : 1$ und einem Volumenanteil von 2-Propanol = 0.15 – 0.9.
- 3) Die Kristallinität von **2** ist abhängig von dem molaren Verhältnis der Edukte $\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Volumenanteilen an 2-Propanol. Die Kristallitgröße von **2** hängt von dem molaren Verhältnis der Edukte bei gleichbleibendem Volumenanteil an 2-Propanol ab. Mit abnehmendem molaren Verhältnis von $\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ wird eine Zunahme der Kristallitgröße beobachtet (Abb. 5.1).

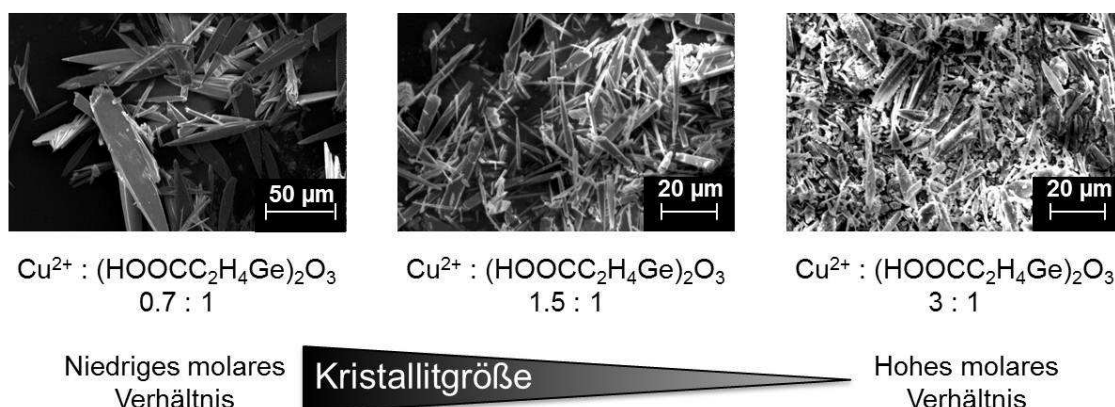


Abbildung 5.1 Abhängigkeit der Kristallitgröße vom molaren Verhältnis der Edukte $\text{Cu}^{2+} : (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$.

- 4) Die Struktur von $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) lässt sich formal durch den Austausch der Carboxylprotonen durch die Ca^{2+} -Ionen ohne Modifizierung der Ge-O-Schichten herleiten (Abb. 5.2, 1). Es werden kantenverknüpfte Ketten aus CaO_7 -Polyedern gefunden, welche über die C_2H_4 -Einheiten des Linkermoleküls zwischen den Schichten mit den Ge-O-Schichten zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden sind.

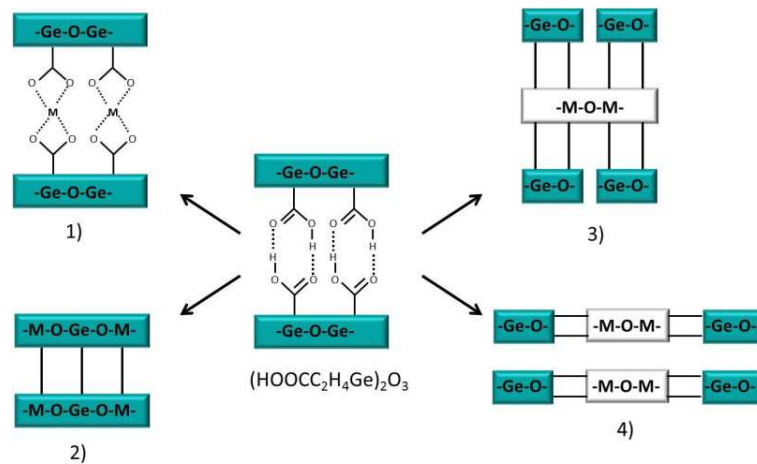


Abbildung 5.2 Struktur motive basierend auf $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$. 1) Austausch von H^+ durch Metallionen, 2) Einbau von Metallionen in die Ge-O-Schichten, 3) Reorganisation der Ge-O-Schichten; Ausbildung einer 3-D Struktur, 4) Reorganisation der Ge-O-Schichten; Ausbildung einer Schichtstruktur.

- 5) Die Struktur von $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ (**2**) lässt sich formal durch eine Reorganisation der Ge-O-Schichten herleiten. Die Schichten bilden zweier Doppelketten, welche über die $-\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheiten des Linkermoleküls zu Ketten aus CuO_5 -Polyedern verbunden sind. In diesen Ketten werden über „paddle-wheel“-Einheiten verbundene Cu_2O_8 -Dimere gefunden. Die alternierende Verknüpfung der Ge-O-Doppelketten mit den Cu-O-Ketten führt in diesem Fall zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur und dementsprechend zu einem neuen Strukturmotiv (Abb. 5.2, 4).
- 6) Die Kristallisation von **2** wurde mit *in situ* EDXRD-Messungen in einem Temperaturbereich von 120–140 °C verfolgt. Temperaturen < 140 °C resultierten in einer keimbildungskontrollierten Reaktion. Bei 140 °C verlief die Reaktion zunächst scheinbar keimbildungskontrolliert. Ein „Abknicken“ des Sharp-Hancock-Plots deutete auf einen Mechanismuswechsel hin. Es wurde eine Arrhenius Aktivierungsenergie von 113(7) kJ/mol bestimmt.

5.2 Metall-Aminoalkylphosphonate

Unter Verwendung der drei Linkermoleküle 2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl- und 4-Aminobutylphosphonsäure wurden insgesamt acht neue anorganisch-organische Hybridverbindungen erhalten.

5.2.1 Calcium-Aminoalkylphosphonate

- 1) Aus den Hochdurchsatzexperimenten wurde die Verbindung $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**3**) erhalten, welche sich in einem pH-Bereich von $\sim 8 < \text{pH} < 13$ bildet.
- 2) Die Kristallstruktur von **3** wurde aus Röntgenbeugungspulverdaten bestimmt und verfeinert. Es wurde ein schichtartiger Aufbau gefunden, wobei die Schichten aus kantenverknüpften CaO_6N -Polyedern bestehen. Die Aminogruppe koordiniert an ein Ca^{2+} -Ion der gleichen Schicht, wodurch isolierte Schichten entstehen.
- 3) *In situ* EDXRD-Untersuchungen der Kristallisation von **3** zeigten die Bildung eines Intermediats, das sich bereits nach zwei Minuten in Verbindung **3** umwandelte. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts des Intermediats und des Endprodukts deuteten auf eine direkte Festkörperumwandlung hin ($\alpha(t) = 0.5$) (Abb. 5.3).

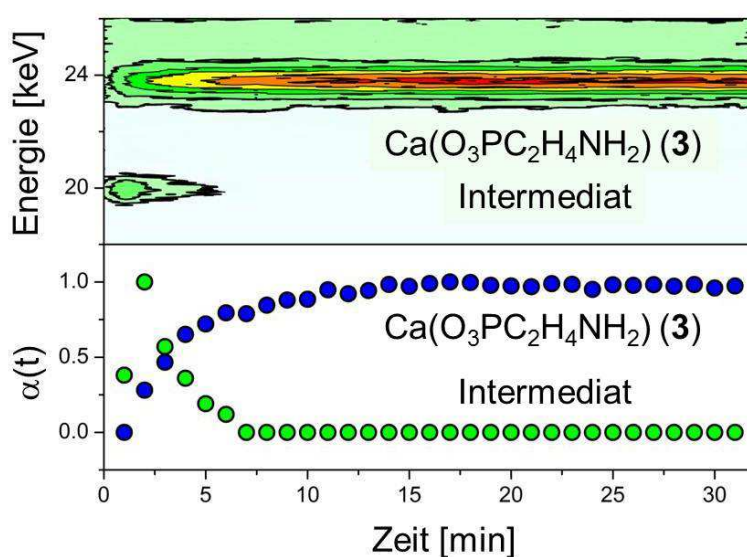


Abbildung 5.3 Oberflächenplot und Reaktionsfortschritt $\alpha(t)$ des Kristallisationsprozess von $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**3**).

- 4) Die intermediäre Phase wurde durch Quenchen der Reaktion bei Raumtemperatur isoliert und als $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) identifiziert. Die Kristallstruktur von **4** wurde aus hochaufgelösten Röntgenbeugungspulverdaten bestimmt und verfeinert. Es handelt sich um eine Schichtstruktur, deren Schichten aus CaO_6 -Polyedern bestehen. Die Aminogruppe in **4** ist protoniert und ragt zwischen die Schichten, wo sie in H-Brückenbindungen mit Wassermolekülen involviert ist. Die Koordinationssphäre der Ca^{2+} -Ionen in **4** wird zusätzlich durch zwei Hydroxidionen vervollständigt, welche jeweils zwei Calciumionen verbrücken.

5.2.2 Zink-Aminoalkylphosphonate

Das zentrale Thema dieser Studie war die Untersuchung des Einflusses der Alkylkettenlänge der Linkermoleküle ($\text{H}_2\text{O}_3\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{-NH}_2$, $n = 2 - 4$) auf die Struktur der Produkte.

- 1) Es wurden insgesamt sechs neue Zink-Aminoalkylphosphonate aus den HD-Untersuchungen erhalten:
- Ein Zink-Aminoethylphosphonat: $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**5**)
 - Drei Zink-Aminopropylphosphonate: $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)$ (**6**), $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**8**)
 - Zwei Zink-Aminobutylphosphonate: $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2)$ (**9**), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**10**).
- 2) Die Bildung der Verbindungen ist stark abhängig von dem pH-Wert des Reaktionsgemisches. Während ein pH-Wert < 6 zu NH_3^+ -Gruppen führt, die in den Schichtzwischenraum ragen (**5**, **6** und **10**), resultiert ein pH-Wert von > 6 in NH_2 -Gruppen, die an das Metallion koordinieren (**7** und **9**).
- 3) Die Kristallstrukturen wurden mit Hilfe von Einkristallstrukturdaten (**5** und **6**) aus Röntgenbeugungspulverdaten (**7** und **9**) und mittels Strukturmodellierung unter Verwendung von Kraftfeld-Methoden (**10**) bestimmt. Eine gerade Anzahl an C-Atomen ($n = 2$ und 4) der Aminoalkylphosphonsäuren führte zu den isoretikulären Verbindungen **5** und **10** bzw. **9** und $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)$. Hier ist das Linkermolekül senkrecht zu den Zn-O-Schichten angeordnet. Eine ungerade Anzahl an C-Atomen der Alkylkette ($n = 3$) führte hingegen zu neuen Strukturmotiven in **7** und **8**. Das Linkermolekül verläuft in diesem Fall parallel zu den Zn-O-

Schichten (Abb. 5.4). Alle Verbindungen sind aus Zn-O-Schichten aufgebaut. Die Phosphonatgruppe koordiniert an die Zn^{2+} -Ionen. Liegen $-NH_2$ -Gruppen vor, koordinieren diese ebenfalls an die Zn^{2+} -Ionen (7 und 9). Im Fall von NH_3^+ ragt das Linkermolekül in die Schichten und ist dort in H-Brückenbindungen involviert (5, 6, 10).

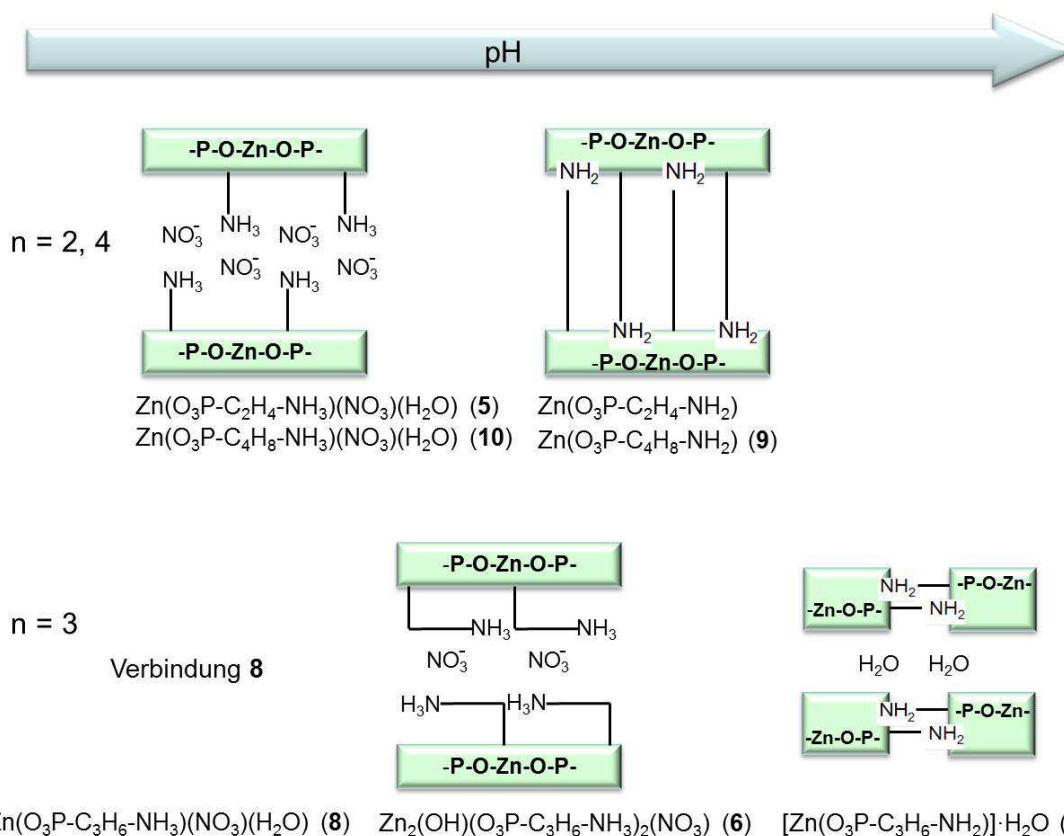


Abbildung 5.4 Schematische Übersicht der Zink-Aminoalkylphosphonatstrukturen. Die Linkermoleküle verlaufen senkrecht (5, 10, 9, $Zn(O_3P-C_2H_4NH_2)$) oder parallel (6, 7) zu den Zn-O-Schichten.

- 4) Die Kristallisation der beiden Verbindungen 6 und 7 sowie die Umwandlung von 6 in 7 wurden durch *in situ* EDXRD-Messungen untersucht. Die Studie zeigte die sehr schnelle Bildung beider Verbindungen binnen weniger Minuten. Die Umwandlung von Verbindung 6 in Verbindung 7 wurde nach Zugabe einer NaOH-Lösung beobachtet.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die erfolgreiche Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen unter Verwendung des Metalloliganden $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ realisiert. In Vorversuchen wurde ein Metallscreening mit mehreren Metallionen durchgeführt aus denen zwei neue Verbindungen, jeweils mit Ca^{2+} und Cu^{2+} -Ionen, resultierten, die ausführlich charakterisiert wurden. Weiterführende Versuche sollten sich daher weniger mit der Variation der Metallionen beschäftigen. Vielmehr birgt die Verwendung von Additiven in Kombination mit der Flexibilität des Linkermoleküls durch mögliche Reorganisation der Ge-O-Schichten, in Anlehnung an die Synthesen von Yang et al., die Möglichkeit der Darstellung neuer Metall-Organogermanate. In diesen Synthesen wurde Pyridin-2-carbonsäure als Additiv in Kombination mit Lanthanoidkationen verwendet und somit neue Struktur motive erhalten. Pyridin-2-carbonsäure könnte ebenso in weiteren Versuchen mit den bereits eingesetzten Metallionen in Kombination mit $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit für neue Hochdurchsatzexperimente wäre der Einsatz strukturdirigierender Reagenzien, wie sie z. B. Amine darstellen. Amine wurden bereits erfolgreich in der Synthese offener Germanatgerüststrukturen wie z. B. $[\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3][\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ oder $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ (en = Ethylendiamin) eingesetzt.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, das System $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-Propanol}$ intensiver mittels *in situ* EDXRD-Messungen zu untersuchen. Die Kristallisation der Verbindung $\text{Ca}_2[(\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welche aus den Hochdurchsatzexperimenten erhalten wurde, kann bei verschiedenen Temperaturen verfolgt und so können kinetische Parameter sowie Informationen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus ermittelt werden. Hierfür müssen zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen über Vorversuche bestimmt werden.

In dem Bereich der Metall-Aminoalkylphosphonate wurden unter Verwendung der Hochdurchsatzmethodik insgesamt acht neue Verbindungen dargestellt, welche Zn^{2+} und Ca^{2+} -Ionen beinhalten. In diesem Forschungsfeld wurden vorab Vorversuche in Form von Metall-Screenings durchgeführt, welche zu folgenden Schlussfolgerungen führen: Das System $\text{Cd}^{2+} / \text{Aminoalkylphosphonsäure} / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ birgt ein großes Potenzial in Bezug auf die Entdeckung neuer Cadmium-Aminoalkylphosphonate und der Untersuchung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf die Struktur. Aus den Vorversuchen wurden hier bereits sieben neue Verbindungen entdeckt, jeweils drei mit

2-Aminoethyl- bzw. 3-Aminopropylphosphonsäure und eine in Verbindung mit 4-Aminobutylphosphonsäure. Aus den Ergebnissen der IR / Raman spektroskopischen Untersuchungen, C,H,N-Elementaranalyse und der Röntgenpulverbeugung konnten erste Anhaltspunkte bezüglich der Zusammensetzungen und der Kristallsysteme gewonnen werden. Da diese Verbindungen bislang nicht als Einkristalle, sondern als mikrokristalline Pulver erhalten wurden, konnten bislang keine eindeutigen Aussagen über die Kristallstrukturen getroffen werden. Dementsprechend sollte hier die Bemühung in der Optimierung der Reaktionsparameter zur Züchtung von Einkristallen liegen, oder in dem Erhalt phasenreiner mikrokristalliner Pulver zur Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten.

Des Weiteren führten die Vorversuche mit Pb^{2+} und 2-Aminoethylphosphonsäure, Ni^{2+} , Cu^{2+} und Mg^{2+} in Kombination mit 2-Aminoethylphosphonsäure und 3-Aminopropylphosphonsäure zu kristallinen Produkten, die der genaueren Charakterisierung benötigen. Hier steht ebenfalls die Optimierung der Reaktionsparameter zur Züchtung von Einkristallen oder phasenreinen mikrokristallinen Pulver im Vordergrund.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Einbringung von Porosität in die Strukturen der in dieser Arbeit beschriebenen Metall-Aminoalkylphosphonate. Die idealen Kandidaten wären hierfür eventuell die beiden Zink-Aminoalkylphosphonate, welche in einer „pillared-layer“ Struktur kristallisieren: $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)$ und $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)$ (**9**). Sogenannte „Spacer“-Moleküle wie z. B. Methylphosphonsäure könnten in der Synthese eingesetzt werden und einige Plätze der Aminoalkylphosphonsäure einnehmen. Auf diese Weise könnte Raum in Form von schmalen Kanälen zwischen den schichtverbindenen Linkermolekülen geschaffen werden.

Um den Einfluss der Alkylkettenlänge der Aminoalkylphosphonsäuren auf die Struktur der Produkte eingehender zu untersuchen, können Aminoalkylphosphonsäuren mit längeren Alkylketten ($n = 5, 6, \text{etc.}$) eingesetzt werden. Hier sollten zunächst die bereits behandelten Systeme im Fokus stehen.

7 Anhang

Publikationsliste und Tagungsbeiträge

Vorträge

- 25. – 26.09.2008 Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Braunschweig**
“Synthesis of nanoscaled core-shell particles with a mesoporous core of MCM 41 and a stimuli responsive polymeric shell”
- 31.05.2011 Vortrag im Rahmen des AC Kolloquiums der CAU Kiel**
„Inorganic organic hybrid compounds: Metal organogermanates and –aminoalkylphosphonates“

Poster

- 05. – 07.03.2008 Deutsche Zeolithtagung, Halle-Wittenberg**
“Synthesis of nanoscaled core-shell-particles with a mesoporous core of MCM 41 and a stimuli responsive polymeric shell”

Publikationen

C. Schmidt, A. Lieb, N. Stock

“Synthesis and Characterization of the Organogermanate-Based Inorganic Organic Hybrid Compound $\text{Ca}_2[(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”

Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, 637, 2163–2168.

C. Schmidt, N. Stock

“High-Throughput and in situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Investigation on the Formation of the New Metal Organogermanate $\text{Cu}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ ”

Cryst. Growth Des. **2011**, 11, 5682–5687.

C. Schmidt, N. Stock

“Systematic investigation of zinc aminoalkylphosphonate - influence of the alkyl chain lengths on the structure formation”

Inorg. Chem. **2011**, angenommen.

C. Schmidt, M. Feyand, A. Rothkirch, N. Stock

“High-throughput and in situ EDXRD investigation on the formation of two new metal aminoethylphosphonates – $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

J. Solid State Chem. **2011**, angenommen.

Anhang 1

Supporting Information

**Synthesis and Characterization of the Organogermanate-Based
Inorganic-Organic Hybrid Compound-
 $\text{Ca}_2[(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Corinna Schmidt,^a Alexandra Lieb,^b and Norbert Stock^{*,a}

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D
24118 Kiel, Germany

^b Lehrstuhl für Technische Chemie, Otto-von-Guericke-Universität, Universitätsplatz 2, D-
39106 Magdeburg, Germany

stock@ac.uni-kiel.de

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

1) High-throughput syntheses

The bis(2-carboxyethylgermaniumsesequioxide) (BCG) (HOOCCH₂CH₂Ge)₂O₃ was applied as a solid and the total amount kept constant at 6.8 mg (0.02 mmol). Ca(NO₃)₂·4H₂O was used as an aqueous solution (2 M). The filling level of the teflon vessels amounted to 200 μL.

Table S 1. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigations of the system Ca²⁺ / (HOOCCH₂CH₂Ge)₂O₃ / H₂O / isopropanol.

No.	BCG	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	BCG [mg]	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O [μl]	H ₂ O [μl]	isopropanol [μl]	product
molar ratio			exact amounts				
1	1	1	6.8	10	10	180	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
2	1	1	6.8	10	30	160	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
3	1	1	6.8	10	50	140	no precipitate
4	1	1	6.8	10	70	120	no precipitate
5	1	1	6.8	10	90	100	no precipitate
6	1	1	6.8	10	110	80	no precipitate
7	1	1	6.8	10	130	60	no precipitate
8	1	1	6.8	10	150	40	no precipitate
9	1	1	6.8	10	170	20	no precipitate
10	1	2	6.8	20	15	165	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
11	1	2	6.8	20	35	145	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
12	1	2	6.8	20	55	125	no precipitate
13	1	2	6.8	20	75	105	no precipitate
14	1	2	6.8	20	95	85	no precipitate
15	1	2	6.8	20	115	65	no precipitate
16	1	2	6.8	20	120	60	no precipitate
17	1	2	6.8	20	155	25	no precipitate
18	1	2	6.8	20	170	10	no precipitate
19	1	3	6.8	30	15	155	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
20	1	3	6.8	30	35	135	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
21	1	3	6.8	30	55	115	no precipitate
22	1	3	6.8	30	75	95	no precipitate
23	1	3	6.8	30	95	75	no precipitate
24	1	3	6.8	30	115	55	no precipitate
25	1	3	6.8	30	135	35	no precipitate
26	1	3	6.8	30	155	15	no precipitate
27	1	3	6.8	30	170	0	no precipitate
28	1	1.5	6.8	15	15	170	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
29	1	1.5	6.8	15	35	150	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
30	1	1.5	6.8	15	55	130	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
31	1	1.5	6.8	15	75	110	no precipitate
32	1	1.5	6.8	15	95	90	no precipitate
33	1	1.5	6.8	15	115	70	no precipitate
34	1	1.5	6.8	15	135	50	no precipitate
35	1	1.5	6.8	15	150	35	no precipitate
36	1	1.5	6.8	15	170	15	no precipitate
37	1	4.5	6.8	45	15	140	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
38	1	4.5	6.8	45	35	120	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
39	1	4.5	6.8	45	55	100	no precipitate
40	1	4.5	6.8	45	75	80	no precipitate
41	1	4.5	6.8	45	95	60	no precipitate
42	1	4.5	6.8	45	115	40	no precipitate
43	1	4.5	6.8	45	135	20	no precipitate
44	1	4.5	6.8	45	155	0	no precipitate
45	1	4.5	6.8	21.3 [mg]	170	30	no precipitate
46	1	0.68	6.8	6.8	15	178	Ca ₂ [(OOCCH ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O

47	1	0.68	6.8	6.8	35	158	Ca ₂ [(OCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂ ·3H ₂ O
48	1	0.68	6.8	6.8	55	138	no precipitate
49	1	0.68	6.8	6.8	75	118	no precipitate
50	1	0.68	6.8	6.8	95	98	no precipitate
51	1	0.68	6.8	6.8	115	78	no precipitate
52	1	0.68	6.8	6.8	135	58	no precipitate
53	1	0.68	6.8	6.8	150	44	no precipitate
54	1	0.68	6.8	6.8	170	23	no precipitate
55	1	0.4	6.8	4	16	180	x-ray amorphous
56	1	0.4	6.8	4	35	161	x-ray amorphous
57	1	0.4	6.8	4	55	141	no precipitate
58	1	0.4	6.8	4	75	121	no precipitate
59	1	0.4	6.8	4	95	101	no precipitate
60	1	0.4	6.8	4	115	81	no precipitate
61	1	0.4	6.8	4	135	61	no precipitate
62	1	0.4	6.8	4	150	46	no precipitate
63	1	0.4	6.8	4	170	26	no precipitate
64	1	0.2	6.8	2	18	180	x-ray amorphous
65	1	0.2	6.8	2	38	160	x-ray amorphous
66	1	0.2	6.8	2	58	140	x-ray amorphous
67	1	0.2	6.8	2	78	120	no precipitate
68	1	0.2	6.8	2	98	100	no precipitate
69	1	0.2	6.8	2	118	80	no precipitate
70	1	0.2	6.8	2	138	60	no precipitate
71	1	0.2	6.8	2	158	40	no precipitate
72	1	0.2	6.8	2	170	28	no precipitate

2) Selected bond lengths, angles and hydrogen bonding scheme

Table S2. Selected bond lengths [pm] observed for Ca₂[(OCC₂H₄GeO)₂O₃]₂·3H₂O.

Atoms	Distance	Atoms	Distance
Ca1-O2	243.9(6)	Ca2-O1	249.2(6)
Ca1-O2	244.9(5)	Ca2-O2	274.0(6)
Ca1-O5	232.0(6)	Ca2-O4	232.9(6)
Ca1-O7	244.5(6)	Ca2-O6	234.6(6)
Ca1-O8	255.2(6)	Ca2-O6	237.0(6)
Ca1-OW15	241.3(6)	Ca2-O8	232.5(6)
Ca1-OW17	241.3(6)	Ca2-OW16	235.4(6)
Ge1-O9	175.3(5)	Ge2-O9	176.0(5)
Ge1-O10	175.9(5)	Ge2-O12	176.3(5)
Ge1-O11	175.9(5)	Ge2-O14	176.2(5)
Ge1-C1	191.6(7)	Ge2-C4	193.6(7)
C1-C2	154.1(10)	C4-C5	152.1(9)
C3-O1	125.4(9)	C6-O3	125.3(9)
C3-O2	127.9(9)	C6-O4	127.7(9)
Ge3-O10	175.5(5)	Ge4-O11	175.1(5)
Ge3-O12	176.8(5)	Ge4-O13	176.5(5)
Ge3-O13	175.4(5)	Ge4-O14	175.7(5)
Ge3-C7	192.7(8)	Ge4-C10	193.9(7)
C7-C8	150.0(10)	C10-C11	151.7(10)
C9-O5	123.5(9)	C12-O7	127.1(9)
C9-O6	127.5(9)	C12-O8	125.9(9)

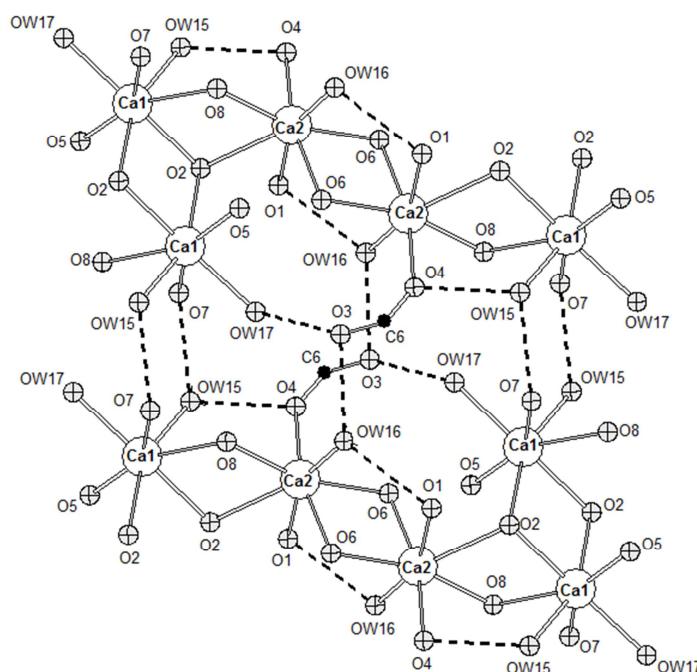
Table S3. Selected angles [°] observed for $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{GeO})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atoms	Angle	Atoms	Angle
O9-Ge1-O10	104.4(2)	O9-Ge2-O12	109.8(2)
O9-Ge1-O11	111.3(3)	O9-Ge2-O14	103.1(2)
O10-Ge1-O11	104.2(2)	O12-Ge2-O14	101.8(2)
O9-Ge1-C1	111.3(3)	O9-Ge2-C4	114.2(3)
O10-Ge1-C1	113.6(3)	O12-Ge2-C4	111.2(3)
O11-Ge1-C1	113.8(3)	O14-Ge2-C4	115.9(3)
O10-Ge3-O12	104.4(2)	O11-Ge4-O13	109.9(2)
O10-Ge3-O13	102.9(2)	O11-Ge4-O14	105.6(2)
O12-Ge3-O13	110.7(2)	O13-Ge4-O14	101.3(2)
O10-Ge3-C7	115.5(3)	O11-Ge4-C10	108.4(3)
O12-Ge3-C7	113.0(3)	O13-Ge4-C10	115.3(3)
O13-Ge3-C7	109.9(3)	O14-Ge4-C10	115.8(3)

Table S4. Hydrogen bonding scheme of $\text{Ca}_2[(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{GeO})_2\text{O}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [pm, °].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A [°]
OW16-H12-O1 ⁽ⁱ⁾	84.0	210.5	277.4(8)	154.3
OW16-H13-O3 ⁽ⁱⁱ⁾	84.0	195.1	288.5(8)	166.7
OW17-H15-O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	84.0	203.6	280.(8)	153.0
D...A	D...A			
OW15...O7	277.5(8)			
OW15...O4	261.1(8)			

Symmetry codes: (i) [-x, -y+2, -z]; (ii) [-x+1, -y+2, -z], (iii) [x, y-1, z].

**Figure S1.** Hydrogen bonds between the water molecules and the oxygen atoms of the carboxylate groups(dotted lines). Carbon atoms except C6 are omitted for clarity.

Anhang 2

Supporting Information

Systematic and in situ EDXRD investigation on the formation of a new metal organogermanate - $\text{Cu}(\text{OOC}\text{C}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$

Corinna Schmidt^a and Norbert Stock^{*a}

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D
24118 Kiel, Germany

stock@ac.uni-kiel.de

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

^a Christian-Albrechts-Universität Kiel.

- 1) **High-throughput synthesis**
- 2) **Crystallographic data**
- 3) **IR spectroscopic investigation**
- 4) **Thermal study**
- 5) **Selected bond lengths and angles**
- 6) **In situ EDXRD measurements**

1) High-throughput synthesis

The bis-carboxyethylgermaniums sesquioxide (BCG) $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$ was applied as a solid and the total amount kept constant at 6.8 mg (20 μmol). $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was used as a aqueous solution (2 M). The filling level of the PTFE vessels amounted to 200 μL .

Table S 3. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigations of the system $\text{Ca}^{2+} / (\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} / 2\text{-propanol}$.

No.	BCG	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BCG [mg]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [μmol]	H_2O [μL]	2-propanol [μL]	product
molar ratio		exact amounts					
1	1	1	6.8	10	10	180	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
2	1	1	6.8	10	30	160	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
3	1	1	6.8	10	50	140	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
4	1	1	6.8	10	70	120	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
5	1	1	6.8	10	90	100	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
6	1	1	6.8	10	110	80	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
7	1	1	6.8	10	130	60	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
8	1	1	6.8	10	150	40	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
9	1	1	6.8	10	170	20	no precipitate
10	1	2	6.8	20	15	165	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
11	1	2	6.8	20	35	145	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
12	1	2	6.8	20	55	125	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
13	1	2	6.8	20	75	105	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
14	1	2	6.8	20	95	85	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
15	1	2	6.8	20	115	65	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
16	1	2	6.8	20	120	60	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
17	1	2	6.8	20	155	25	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
18	1	2	6.8	20	170	10	no precipitate
19	1	3	6.8	30	15	155	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
20	1	3	6.8	30	35	135	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
21	1	3	6.8	30	55	115	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
22	1	3	6.8	30	75	95	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
23	1	3	6.8	30	95	75	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
24	1	3	6.8	30	115	55	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
25	1	3	6.8	30	135	35	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
26	1	3	6.8	30	155	15	no precipitate
27	1	3	6.8	30	170	0	no precipitate
28	1	1.5	6.8	15	15	170	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
29	1	1.5	6.8	15	35	150	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
30	1	1.5	6.8	15	55	130	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
31	1	1.5	6.8	15	75	110	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
32	1	1.5	6.8	15	95	90	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
33	1	1.5	6.8	15	115	70	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
34	1	1.5	6.8	15	135	50	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
35	1	1.5	6.8	15	150	35	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
36	1	1.5	6.8	15	170	15	no precipitate
37	1	4.5	6.8	45	15	140	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
38	1	4.5	6.8	45	35	120	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
39	1	4.5	6.8	45	55	100	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
40	1	4.5	6.8	45	75	80	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
41	1	4.5	6.8	45	95	60	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
42	1	4.5	6.8	45	115	40	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
43	1	4.5	6.8	45	135	20	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
44	1	4.5	6.8	45	155	0	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$
45	1	4.5	6.8	21.3 [mg]	170	30	no precipitate
46	1	0.68	6.8	6.8	15	178	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_2\text{O}_3$

47	1	0.68	6.8	6.8	35	158	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
48	1	0.68	6.8	6.8	55	138	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
49	1	0.68	6.8	6.8	75	118	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
50	1	0.68	6.8	6.8	95	98	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
51	1	0.68	6.8	6.8	115	78	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
52	1	0.68	6.8	6.8	135	58	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
53	1	0.68	6.8	6.8	150	44	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
54	1	0.68	6.8	6.8	170	23	no precipitate
55	1	0.4	6.8	4	16	180	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
56	1	0.4	6.8	4	35	161	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
57	1	0.4	6.8	4	55	141	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
58	1	0.4	6.8	4	75	121	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
59	1	0.4	6.8	4	95	101	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
60	1	0.4	6.8	4	115	81	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
61	1	0.4	6.8	4	135	61	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
62	1	0.4	6.8	4	150	46	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
63	1	0.4	6.8	4	170	26	no precipitate
64	1	0.2	6.8	2	18	180	BCG
65	1	0.2	6.8	2	38	160	BCG
66	1	0.2	6.8	2	58	140	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
67	1	0.2	6.8	2	78	120	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
68	1	0.2	6.8	2	98	100	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
69	1	0.2	6.8	2	118	80	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
70	1	0.2	6.8	2	138	60	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
71	1	0.2	6.8	2	158	40	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃
72	1	0.2	6.8	2	170	28	no precipitate

2) Crystallographic data

Table S2. Summary of crystal data and refined structure parameters

	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃] ₂
formula	C ₆ H ₈ O ₇ Ge ₂ Cu
formula weight (g/mol)	400.85
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14)
<i>a</i> (pm)	1348.4(3)
<i>b</i> (pm)	509.6(1)
<i>c</i> (pm)	1599.2(3)
β (°)	114.44(3)
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)	1000.4(3)
<i>Z</i>	4
ρ (g/cm ³)	2.661
μ (mm ⁻¹)	8.903
absorption correction	numerical
total data collect.	26124
unique/obs. data (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	2936, 2364
<i>R</i> _{int}	0.0478
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0279, 0.0536
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0420, 0.0596
GOF	0.963
Δe min./max. (e/Å ³)	-0.64, 0.65

3) IR spectroscopic investigation

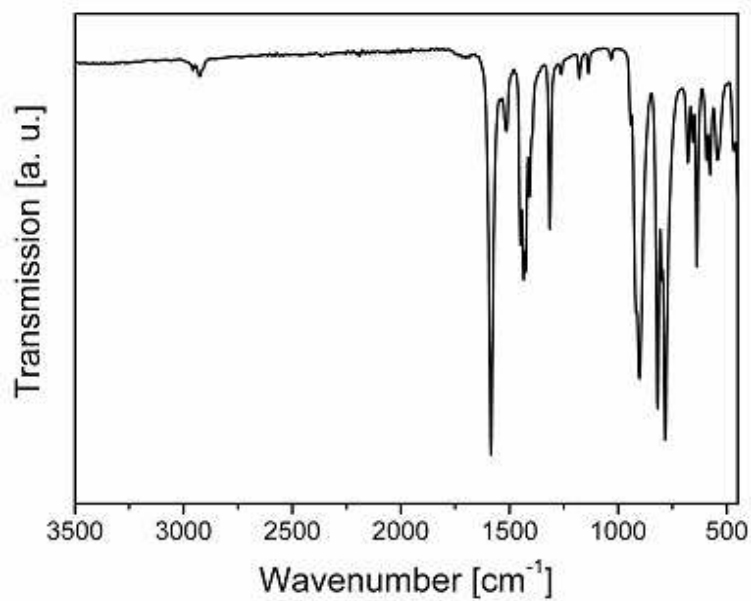


Figure S1. IR spectrum of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3 \cdot 2$.

4) Thermal study

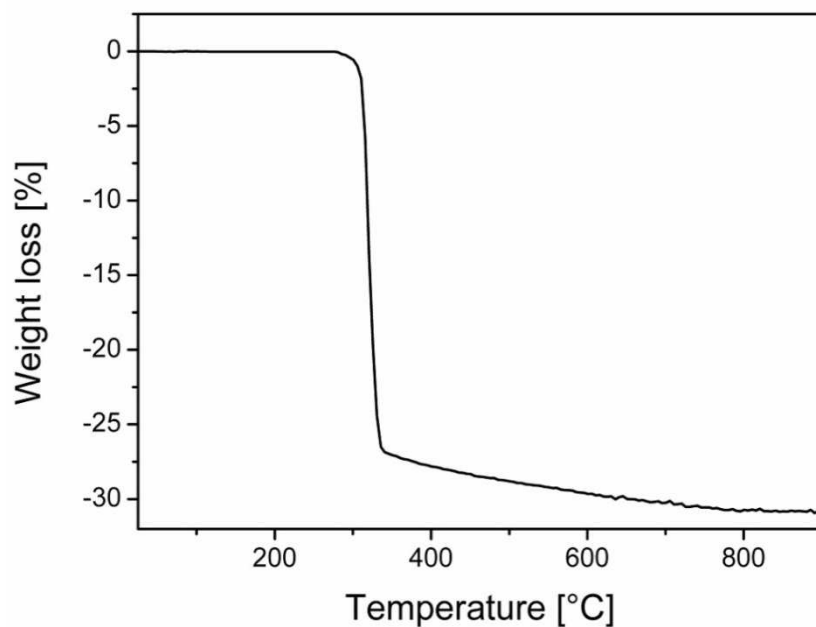


Figure S2. Thermogravimetric analysis of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3 \cdot 2$.

5) Selected bond lengths and angles

Table S3. Selected bond lengths [pm] and angles [°] of $\text{Cu}(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$.

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Cu-O1	202.0(2)	O1-Cu-O2	88.4(1)
Cu-O1	218.7(2)	O2-Cu-O3	169.8(1)
Cu-O2	198.8(2)	O2-Cu-O4	87.6(1)
Cu-O3	193.4(2)	O3-Cu-O4	91.5(1)
Cu-O4	195.2(2)	O1-Cu-O1	82.4(1)
Ge1-O5	174.4(2)	O5-Ge1-O6	110.6(1)
Ge1-O6	175.3(2)	O5-Ge1-O7	109.8(1)
Ge1-O7	175.8(2)	O6-Ge1-O7	104.6(1)
Ge1-C2	193.5(3)	O5-Ge1-C2	105.7(1)
C1-O1	126.5(4)	O6-Ge1-C2	117.8(1)
C1-O4	125.3(4)	O7-Ge1-C2	108.2(1)
Ge2-O5	175.3(2)	O5-Ge2-O6	108.2(1)
Ge2-O6	176.5(2)	O5-Ge2-O7	109.5(1)
Ge2-O7	175.1(2)	O6-Ge2-O7	104.2(1)
Ge2-C4	192.9(3)	O5-Ge2-C4	106.3(1)
C5-O2	125.1(4)	O6-Ge2-C4	107.3(1)
C5-O3	126.2(4)	O7-Ge2-C4	120.9(1)

6) Sharp-Hancock plots and Arrhenius plot

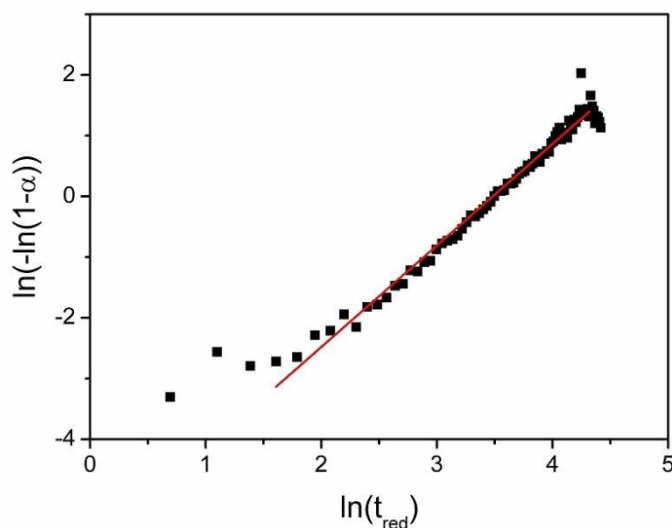


Figure S3. Sharp-Hancock plot of the formation of $\text{Cu}(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at 120 °C. The first two data points are not included for the linear regression. A low intensity of the 022 reflection led to a lower quality in the fitting process and therefore in the integration of the signal intensity. Thus, these first two data points are out range.

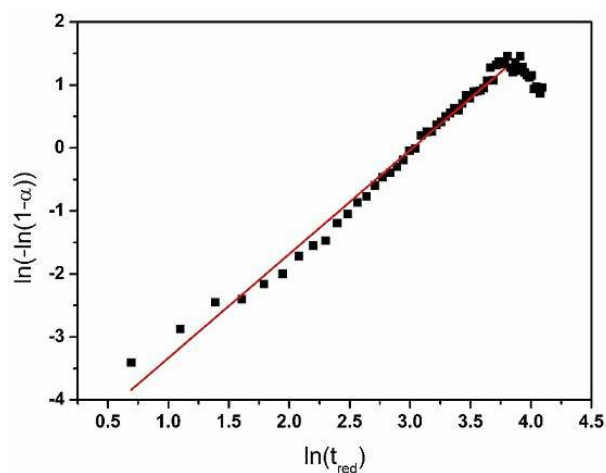


Figure S4. Sharp-Hancock plot of the formation of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at $125\text{ }^\circ\text{C}$.

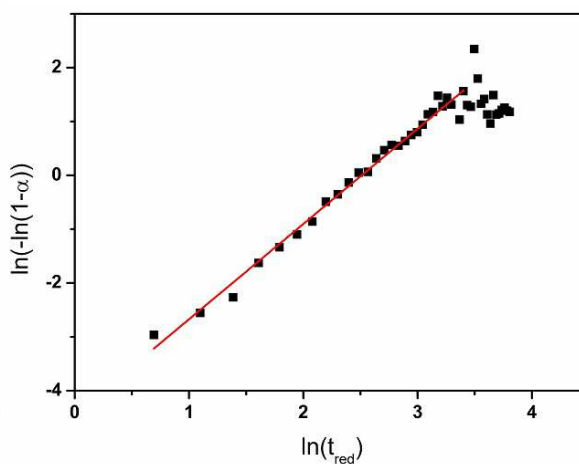


Figure S5. Sharp-Hancock plot of the formation of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at $130\text{ }^\circ\text{C}$.

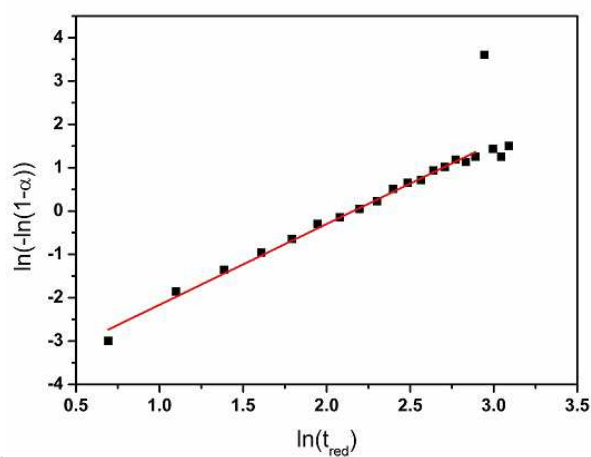


Figure S6. Sharp-Hancock plot of the formation of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at $135\text{ }^\circ\text{C}$.

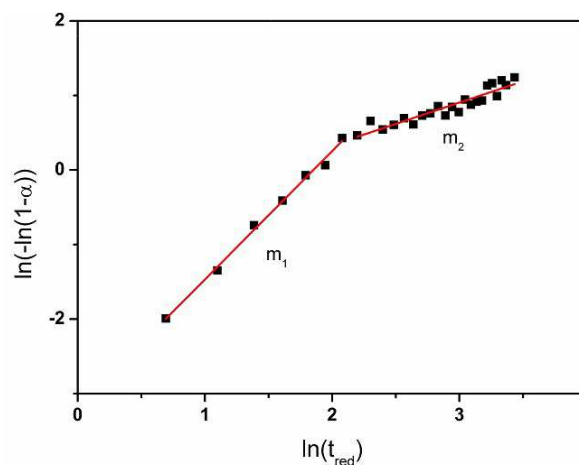


Figure S7. Sharp-Hancock plot of the formation of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$ at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

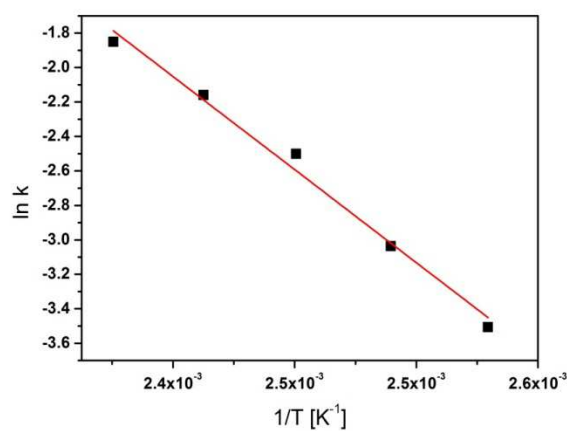
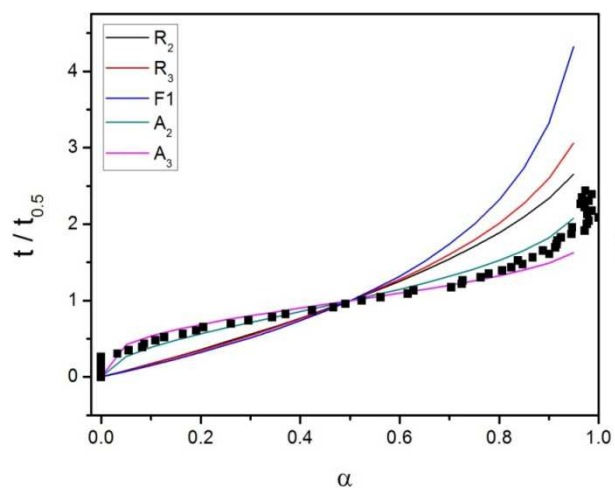
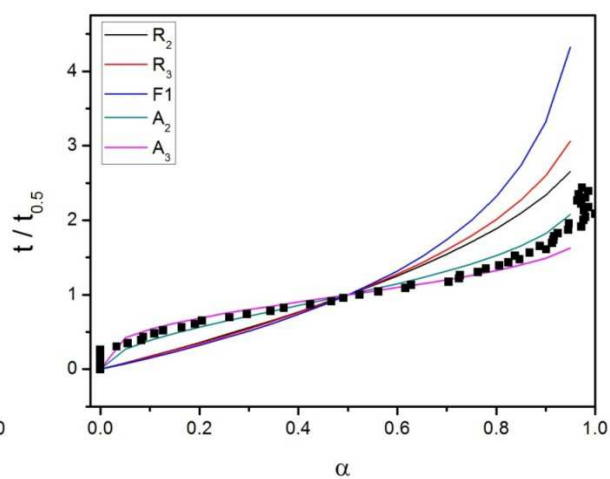


Figure S8. Arrhenius plot for the determination of the activation energy of $\text{Cu}(\text{OOCC}_2\text{H}_4\text{Ge})_2\text{O}_3$.

Table S4. Theoretical models of reaction mechanisms of solid state reactions.

model of growth	$f(\alpha) = kt$	m
diffusion controlled		
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = 0.25 (t / t_{0.5})$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1 - \alpha) \ln (1 - \alpha) + \alpha = 0.1534 (t / t_{0.5})$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425 (t / t_{0.5})$	0.54
$D_4(\alpha)$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367 (t / t_{0.5})$	0.57
phase boundary controlled		
$R_2(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0.2929 (t / t_{0.5})$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.0367 (t / t_{0.5})$	1.07
reaction first order		
$F_1(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)] = 0.6931 (t / t_{0.5})$	1
nucleation controlled		
$A_2(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326 (t / t_{0.5})$	2
$A_3(\alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/3} = 0.885 (t / t_{0.5})$	3

**Figure S9.** Comparison of the experimental reaction progress at 120 °C with theoretical curve progressions. The scattered curve demonstrates the experimental reaction progress.**Figure S10.** Comparison of the experimental reaction progress at 125 °C with theoretical curve progressions. The scattered curve demonstrates the experimental reaction progress.

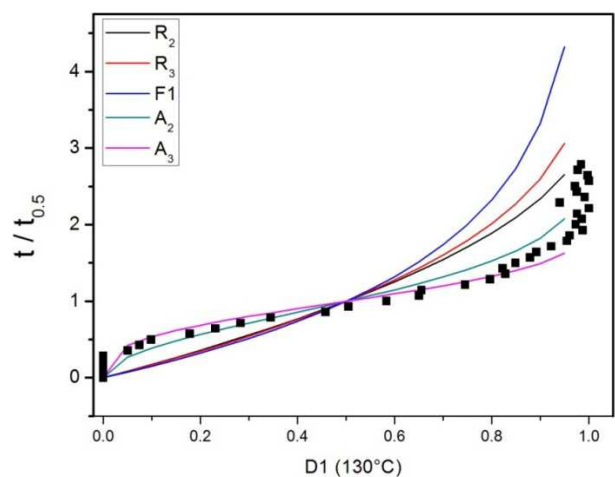


Figure S11. Comparison of the experimental reaction progress at 130 °C with theoretical curve progressions. The scattered curve demonstrates the experimental reaction progress.

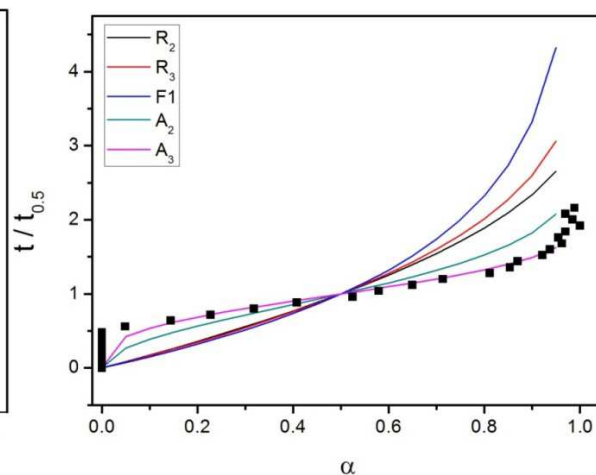


Figure S12. Comparison of the experimental reaction progress at 135 °C with theoretical curve progressions. The scattered curve demonstrates the experimental reaction progress.

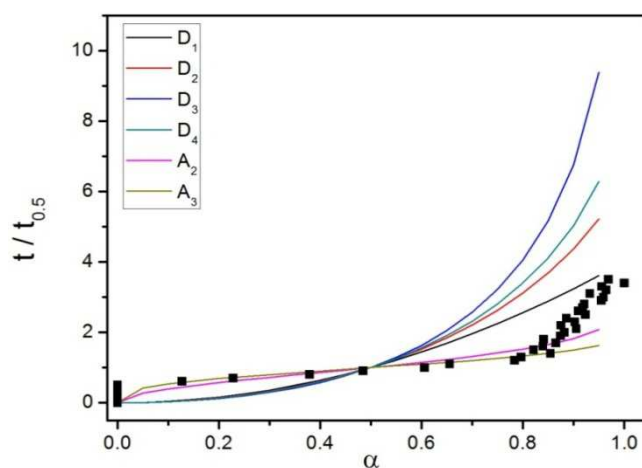


Figure S13. Comparison of the experimental reaction progress at 140 °C with theoretical curve progressions. The scattered curve demonstrates the experimental reaction progress.

Table S5. Activation energies of selected compounds.

	compound	activation energy [kJ/mol]
organogermanate	Cu(OOCC ₂ H ₄ Ge) ₂ O ₃	113(7)
metal organic frameworks	HKUST-1 ¹	73.3
	Fe-MIL-53 ²	66.4
	MOF-14 ¹	82.2*
	CAU-1-NH ₂ ³	136(6)
	CAU-1-(OH) ₂ ⁴	136(11)
thiometalates	Mn ₂ Sb ₂ S ₅ (MDAP) ⁵	65(5)
	[Co(C ₆ H ₁₈ N ₄)] [Sb ₂ S ₄] ⁶	42
phosphate	SAPO-11 ⁷	93.3
phosphonoalkylsulfonate	Sm(O ₃ PC ₄ H ₈ SO ₃) ⁸	128(27)

*data evaluated by the method of Gualtieri⁹

- [1] Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 103.
- [2] Haque, E.; Khan, N. A.; Park, J. H.; Jhung, S. H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1046.
- [3] Ahnfeldt, T.; Stock, N. *CrystEngComm.*, submitted.
- [4] Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerm, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6462.
- [5] Engelke L. Dissertation, CAU Kiel, **2002**.
- [6] Kiebach, R.; Pienack, N.; Ordolff, M.-E.; Studt, F.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1196.
- [7] Gharibeh, M.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 2580.
- [8] Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- [9] Gualtieri, A. F. *Phys. Chem. Miner.*, **2001**, *28*, 719.

Anhang 3

Supporting Information

High-Throughput and in situ EDXRD Investigation on the Formation of Two new Metal Aminoethylphosphonates – $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Corinna Schmidt,^a Mark Feyand,^a André Rothkirch,^b and Norbert Stock*^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D 24118 Kiel, Germany

^b HASYLAB, DESY Hamburg, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

1) High-throughput synthesis

2) Atomic parameter for the Rietveld refinement of compound 1 and 2

3) Selected bond lengths and angles of compound 1 and 2

4) IR- and Raman spectroscopic investigation

5) Thermal investigation

6) *In-situ* EDXRD study

1) High-throughput synthesis

All compounds were applied as aqueous solutions: AEPA (1 mol/L), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L), NaOH (4 mol/L). The total amount of AEPA was kept constant at 0.04 mmol. The filling level of the PTFE vessels amounted to 200 μL . Table S1 gives the exact amounts of starting materials that were used in the HT experiment, the final pH of the reaction mixtures as well as the products formed.

Table S4. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigation of the system AEPA / $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / NaOH.

No.	AEPA	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaOH	AEPA [μL]	H_2O [μL]	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [μL]	NaOH [μL]	pH	product
molar ratios			exact amounts						
1	1	1	0.25	40.0	138	20.0	2.5	6	no precipitate
2	1	1	0.5	40.0	135	20.0	5.0	6	no precipitate
3	1	1	1	40.0	130	20.0	10.0	7.5	no precipitate
4	1	1	1.5	40.0	125	20.0	15.0	8	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
5	1	1	2	40.0	120	20.0	20.0	10	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
6	1	1	3	40.0	110	20.0	30.0	12	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
7	1	1	4	40.0	100	20.0	40.0	13	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
8	1	1	6	40.0	80	20.0	60.0	14	X-ray amorphous
9	1	2	0.25	40.0	118	40.0	2.5	6	no precipitate
10	1	2	0.5	40.0	115	40.0	5.0	6	no precipitate
11	1	2	1	40.0	110	40.0	10.0	8	no precipitate
12	1	2	1.5	40.0	105	40.0	15.0	8.5	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
13	1	2	2	40.0	100	40.0	20.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
14	1	2	3	40.0	90	40.0	30.0	12	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
15	1	2	4	40.0	80	40.0	40.0	13	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
16	1	2	6	40.0	60	40.0	60.0	14	X-ray amorphous
17	1	3	0.5	40.0	95	60.0	5.0	6	no precipitate
18	1	3	1	40.0	90	60.0	10.0	6	no precipitate
19	1	3	2	40.0	80	60.0	20.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
20	1	3	3	40.0	70	60.0	30.0	12	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
21	1	3	4	40.0	60	60.0	40.0	13	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
22	1	4	0.5	40.0	75	80.0	5.0	6	no precipitate
23	1	4	1	40.0	70	80.0	10.0	6	no precipitate
24	1	4	2	40.0	60	80.0	20.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
25	1	4	3	40.0	50	80.0	30.0	12	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
26	1	6.5	1	40.0	20	130.0	10.0	6	no precipitate
27	1	6.5	2	40.0	10	130.0	20.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
28	1	6.5	3	40.0	0	130.0	30.0	12	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
29	1	0.5	0.25	40.0	148	10.0	2.5	6	no precipitate
30	1	0.5	0.5	40.0	145	10.0	5.0	6	no precipitate
31	1	0.5	1	40.0	140	10.0	10.0	7	no precipitate
32	1	0.5	1.5	40.0	135	10.0	15.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
33	1	1.5	0.5	40.0	125	30.0	5.0	6	no precipitate
34	1	1.5	1	40.0	120	30.0	10.0	7	no precipitate
35	1	1.5	1.5	40.0	115	30.0	15.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
36	1	2.5	0.25	40.0	108	50.0	2.5	6	no precipitate
37	1	2.5	0.5	40.0	105	50.0	5.0	6	no precipitate
38	1	2.5	1	40.0	100	50.0	10.0	7	no precipitate
39	1	2.5	1.5	40.0	95	50.0	15.0	9	$\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
40	1	0.33	0.17	40.0	152	6.6	1.7	6	no precipitate
41	1	0.33	0.33	40.0	150	6.6	3.3	6	no precipitate
42	1	0.33	0.67	40.0	147	6.6	6.7	6	no precipitate
43	1	0.33	1	40.0	143	6.6	10.0	8	no precipitate
44	1	0.67	0.33	40.0	143	13.4	3.3	6	no precipitate
45	1	0.67	0.67	40.0	140	13.4	6.7	6	no precipitate
46	1	0.67	1	40.0	137	13.4	10.0	7	no precipitate
47	1	0.17	0.17	40.0	155	3.4	1.7	6	no precipitate
48	1	0.17	0.33	40.0	153	3.4	3.3	6	no precipitate

2) Atomic parameters of compounds 1 and 2

Table S2. Atomic coordinates for non-hydrogen atoms of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) obtained from the Rietveld refinement.

Atom	x	y	z
Ca1	-0.06385(46)	0.13182(73)	0.16344(47)
P1	-0.16836(38)	-0.15168(65)	0.49879(46)
O1	-0.1348(11)	0.0011(13)	0.64207(99)
O2	-0.0529(12)	-0.2012(15)	0.0484(12)
O3	-0.17694(60)	-0.0379(11)	0.3446(12)
C1	-0.39075(79)	-0.4068(12)	0.37608(83)
C2	-0.34798(96)	-0.22189(97)	0.51331(73)
N1	-0.3166(11)	-0.6371(16)	0.45854(95)

Table S3. Atomic coordinates for non-hydrogen atoms of $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) obtained from the Rietveld refinement.

Atom	x	y	z
Ca1	1.00000	-1/2	0
OH	1.1348(12)	-1/4	0.124(3)
P1	0.82778(66)	-1/4	0.4308(14)
O1	0.84561(82)	-0.42540(69)	0.2699(19)
O2	0.9268(14)	-1/4	-0.3528(29)
C1	0.6733(11)	-1/4	0.4924(26)
C2	0.5948(15)	-1/4	0.2066(26)
N1	0.4689(14)	-1/4	0.2661(28)

3) Selected bond lengths and angles of compounds 1 and 2

Table S4. Selected bond lengths [pm] and angles [°] of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**).

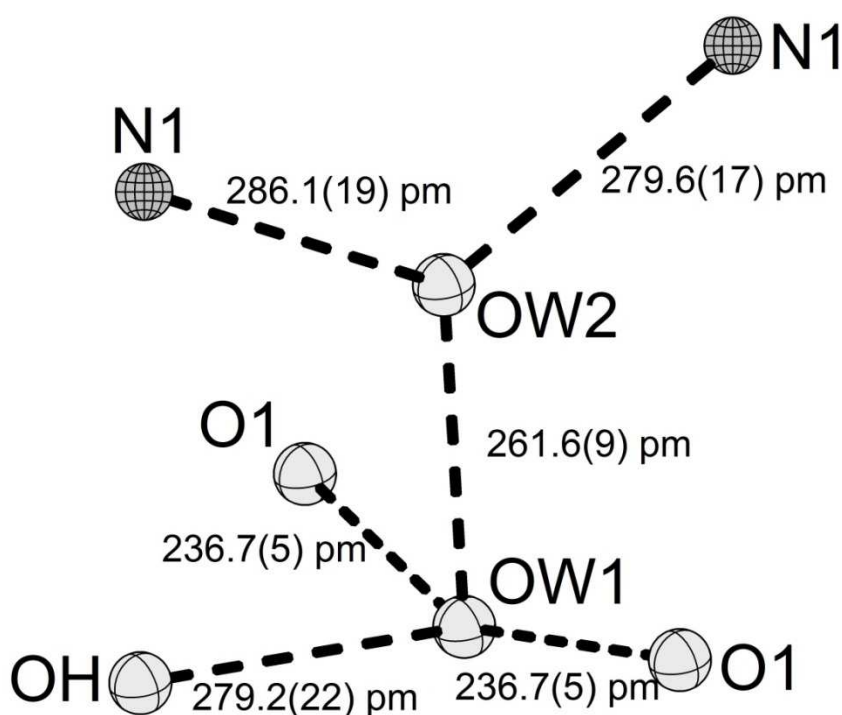
Atoms	Distance	Atoms	Angle
Ca1-O1	232.5(9)	O1-Ca1-O3	85.7(4)
Ca1-O1	247.5(9)	O2-Ca1-O3	79.8(3)
Ca1-O2	238.5(11)	O3-Ca1-N1	84.7(3)
Ca1-O2	242.2(13)	O1-Ca1-N1	157.9(4)
Ca1-O2	261.3(9)	O2-Ca1-N1	93.7(4)
Ca1-O3	239.6(10)		
Ca1-N1	258.4(9)		
P1-O1	152.7(9)	O1-P1-O2	108.6(5)
P1-O2	144.7(11)	O2-P1-O3	115.5(6)
P1-O3	147.9(10)	O2-P1-C2	95.9(5)
P1-C2	185.1(10)	O3-P1-C2	111.3(3)
C2-C1	163.9(9)	P1-C2-C1	100.6(5)
C1-N1	172.1(12)	C2-C1-N1	102.9(4)

Table S5. Selected bond lengths [pm] and angles [°] of $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Ca1-O1 (2 X)	244.6(10)	O1-Ca1-O2	86.2(4)
Ca1-O2 (2 X)	255.8(9)	O1-Ca1-OH	99.8(4)
Ca1-OH (2 X)	235.4(9)	O2-Ca1-OH	93.8(4)
P1-O1 (2 X)	152.8(8)	O1-P1-O1	104.7(6)
P1-O2	141.7(16)	O1-P1-O2	110.4(8)
P1-C1	181.5(15)	O2-P1-C1	108.1(5)
C1-C2	155.6(17)	P1-C1-C2	103.9(9)
C2-N1	149.5(23)	C1-C2-N1	102.3(11)

Table S6. Hydrogen bonding scheme of the anticipated hydrogen bonds in $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

D...A	D...A [pm]
N1 ...OW2	286.1(19)
N1...OW2	279.6(17)
OW2 ...OW1	261.6(9)
OH ...OW1	279.2(22)
OW1 ...O1	236.75(5)
OW1 ...O1	236.75(5)

**Figure S1.** Proposed H-bonding scheme in $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

4) IR- and Raman spectroscopic investigations

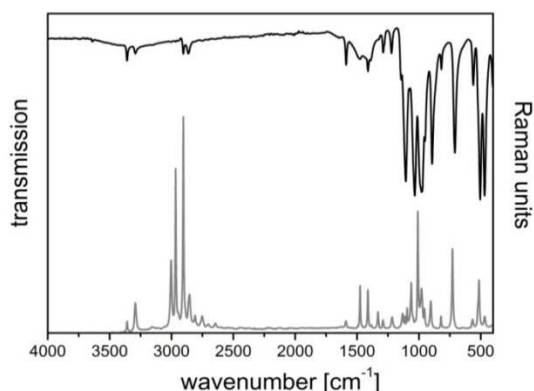


Figure S2. IR- and Raman spectrum of **1**.

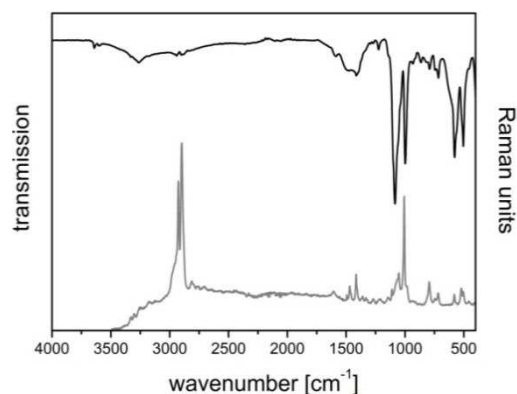


Figure S3. IR- and Raman spectrum of **2**

5) Thermogravimetric investigations

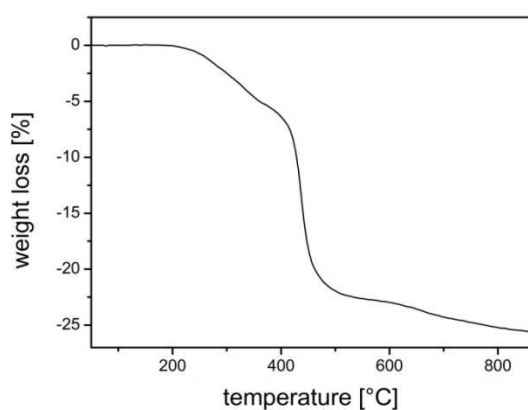


Figure S4. Thermal decomposition of **1**.

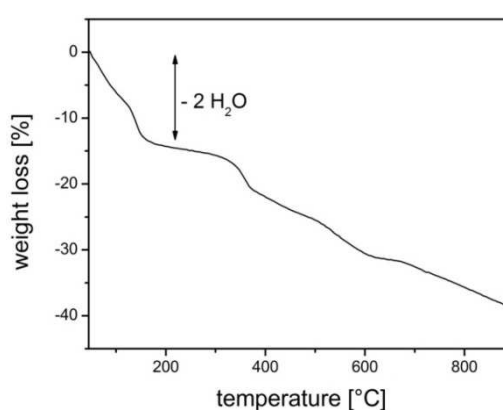


Figure S5. Thermal decomposition of **2**.

6) *In-situ* EDXRD study

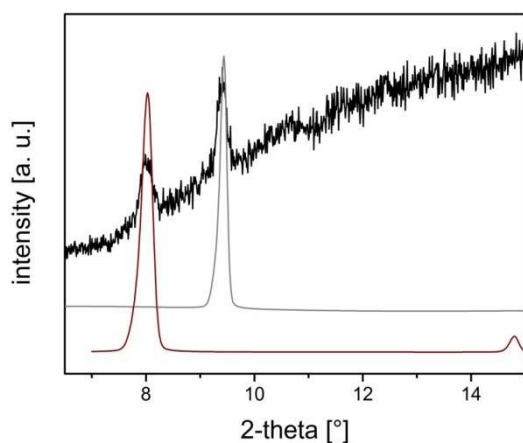


Figure S6. Comparison of a section of the EDXRD spectrum monitored after 3 min (black) and the XRPD patterns of $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ (**1**) (gray) and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (dark red) between 6.5 and 15 °(2 theta). The first peak in the EDXRD spectrum corresponds to the 100 reflection of compound **2** and the second peak corresponds to the 100 reflection of **1**.

Anhang 4

Supporting Information

Systematic Investigations of Zinc-aminoalkylphosphonates- Influence of the Alkylchain Lengths on the Structure Formation

Corinna Schmidt^a and Norbert Stock^{*,a}

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D
24118 Kiel, Germany

stock@ac.uni-kiel.de

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

^a Christian-Albrechts-Universität Kiel.

- 1) **Literature known metal aminoethyl- and propylphosphonates**
- 2) **High-throughput synthesis**
- 3) **Reaction scheme of the linker molecules synthesis**
- 4) **Scale-up synthesis and C,H,N-elemental analysis**
- 5) **X-ray powder diffraction patterns of compound 1, 2 and Pawley fit of 4, 6**
- 6) **Selected bond lengths and angles of 1-6 and hydrogen bonding scheme of 1 and 3**
- 7) **Atomic coordinates of compound 3 and 5**
- 8) **IR- and Raman spectroscopic investigations of compound 1 – 6**
- 9) **Thermal study of compound 1 – 6**

1) Literature known metal aminoethyl- and -propylphosphonates

Table S5. Literature known hybrid compounds, containing aminoethyl- (AEPA) and propylphosphonic acid (APPA).

compound		lattice parameter (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , α , β , γ [Å, °] interlayer distance <i>d</i> [Å])
compounds containing AEPA		
Zn(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ^[1]	monoclinic, <i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.434(1) <i>b</i> = 8.4344(8) <i>c</i> = 9.761(1); β = 99.93(2) <i>d</i> = 14.5(1)
Zn(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(NO ₃)·(H ₂ O) ^[2] Cu(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(NO ₃)·(H ₂ O) ^[2] Cu _{2.5} (O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(OH) ₂ SO ₄ ^[3]	monoclinic, <i>P2₁/n</i>	<i>a</i> = 5.442(1) <i>b</i> = 20.570(4) <i>c</i> = 8.529(2); β = 93.18(3) <i>d</i> = 14.1(1)
Cu ₂ (O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂)(OH)(NO ₃)·(H ₂ O) ^[3]	monoclinic, <i>P2₁</i>	<i>a</i> = 8.392(2) <i>b</i> = 6.132(1) <i>c</i> = 9.097(2); β = 104.11(3)
Co(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ^[4]	monoclinic, <i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.41722(3) <i>b</i> = 8.4131(4) <i>c</i> = 9.8360(4); β = 90.997(1)
Cr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃)(Cl)·(H ₂ O) ^[5]	monoclinic, <i>P2₁</i>	<i>a</i> = 5.249(1) <i>b</i> = 14.133(3) <i>c</i> = 5.275(1); β = 105.55(2)
Cd(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ^[6]	orthorombic, <i>Pna2₁</i>	<i>a</i> = 15.4643(2) <i>b</i> = 5.16512(7) <i>c</i> = 6.27650(8)
Lu(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃) ₃ (ClO ₄) ₃ ·3D ₂ O ^[7]	monoclinic, <i>P2₁/a</i>	<i>a</i> = 10.176(3) <i>b</i> = 18.840(7) <i>c</i> = 14.587(6); β = 97.76(4) <i>d</i> = 12.3
Zr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₂) ₂ ·2H ₂ O ^[8] Zr(O ₃ PC ₂ H ₄ NH ₃ Cl) ₂ ^[8]		<i>d</i> = 14.3
compounds containing APPA		
Zr(O ₃ PC ₃ H ₆ NH ₃ Cl) ₂ ^[9] Al(O ₃ PC ₃ H ₆ NH ₃)(SO ₄)·3H ₂ O ^[10]	orthorombic, <i>Pnma</i>	<i>d</i> = 15.3 <i>a</i> = 10.3082(1) <i>b</i> = 6.2577(6) <i>c</i> = 16.486(2)

- [1] Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051.
 [2] Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, J. P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148.
 [3] Drumel, S.; Janvier, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5786.
 [4] Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Colaoietro, M.; Portalone, G.; Righini, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6345.
 [5] Gemmill, W. R.; Smith, M. D.; Reisner, B. A. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*,
 [6] Fredoueil, F.; Massiot, D.; Janvier, P.; Gingl, F.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Clearfield, A.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1831.
 [7] Glowiak, T.; Huskowska, E.; Legendziewicz, J. *Polyhedron*, **1991**, *10*, 175.
 [8] Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Rega, T. *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 229.
 [9] Rosenthal, G. L.; Caruso, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3104.
 [10] Zakowsky, N.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Attfield, M. P.; Morris, R. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2899.

2) High-throughput synthesis

All compounds were applied as aqueous solutions: AAPA (1 mol/L), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L), NaOH (4 mol/L). The total amount of aminoalkylphosphonic acid kept constant at 0.04 mmol. The filling level of the teflon vessels amounted to 200 μL .

Table S6. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigations of the system AEPA/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /NaOH.

No.	AEPA	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH	AEP [μL]	H_2O [μL]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [μL]	NaOH [μL]	pH	product
molar ratios			exact amounts						
1	1	1	0.25	40.0	138	20.0	2.5	3	no precipitate
2	1	1	0.5	40.0	135	20.0	5.0	6	Zn(AEPA)
3	1	1	1	40.0	130	20.0	10.0	7	Zn(AEPA)
4	1	1	1.5	40.0	125	20.0	15.0	7	Zn(AEPA)
5	1	1	2	40.0	120	20.0	20.0	8	Zn(AEPA)
6	1	1	3	40.0	110	20.0	30.0	9	Zn(AEPA)
7	1	1	4	40.0	100	20.0	40.0	12	Zn(OH) ₂
8	1	1	6	40.0	80	20.0	60.0	14	Zn(OH) ₂
9	1	2	0.25	40.0	118	40.0	2.5	3	compound 1
10	1	2	0.5	40.0	115	40.0	5.0	5	Zn(AEPA) + compound 1
11	1	2	1	40.0	110	40.0	10.0	7	Zn(AEPA) + compound 1
12	1	2	1.5	40.0	105	40.0	15.0	7	Zn(AEPA) + compound 1
13	1	2	2	40.0	100	40.0	20.0	7	Zn(AEPA)
14	1	2	3	40.0	90	40.0	30.0	8	Zn(AEPA)
15	1	2	4	40.0	80	40.0	40.0	9	Zn(AEPA)
16	1	2	6	40.0	60	40.0	60.0	12	Zn(OH) ₂
17	1	3	0.5	40.0	95	60.0	5.0	3	compound 1
18	1	3	1	40.0	90	60.0	10.0	5	Zn(AEPA) + compound 1
19	1	3	2	40.0	80	60.0	20.0	6	Zn(AEPA) + compound 1
20	1	3	3	40.0	70	60.0	30.0	6	Zn(AEPA)
21	1	3	4	40.0	60	60.0	40.0	7	Zn(AEPA)
22	1	4	0.5	40.0	75	80.0	5.0	4	compound 1
23	1	4	1	40.0	70	80.0	10.0	5	compound 1
24	1	4	2	40.0	60	80.0	20.0	7	Zn(AEPA) + compound 1
25	1	4	3	40.0	50	80.0	30.0	8	Zn(AEPA)
26	1	6.5	1	40.0	20	130.0	10.0	3	compound 1
27	1	6.5	2	40.0	10	130.0	20.0	5	Zn(AEPA) + compound 1
28	1	6.5	3	40.0	0	130.0	30.0	7	Zn(AEPA)
29	1	0.5	0.25	40.0	148	10.0	2.5	7	no precipitate
30	1	0.5	0.5	40.0	145	10.0	5.0	7	Zn(AEPA)
31	1	0.5	1	40.0	140	10.0	10.0	6	Zn(AEPA)
32	1	0.5	1.5	40.0	135	10.0	15.0	8	Zn(AEPA)
33	1	1.5	0.5	40.0	125	30.0	5.0	6	Zn(AEPA) + compound 1
34	1	1.5	1	40.0	120	30.0	10.0	6	Zn(AEPA) + compound 1
35	1	1.5	1.5	40.0	115	30.0	15.0	6	Zn(AEPA)
36	1	2.5	0.25	40.0	108	50.0	2.5	3	compound 1
37	1	2.5	0.5	40.0	105	50.0	5.0	3	compound 1
38	1	2.5	1	40.0	100	50.0	10.0	5	Zn(AEPA) + compound 1
39	1	2.5	1.5	40.0	95	50.0	15.0	6	Zn(AEPA) + compound 1
40	1	0.33	0.17	40.0	152	6.6	1.7	6	no precipitate
41	1	0.33	0.33	40.0	150	6.6	3.3	6	no precipitate
42	1	0.33	0.67	40.0	147	6.6	6.7	6	Zn(AEPA)
43	1	0.33	1	40.0	143	6.6	10.0	6	Zn(AEPA)
44	1	0.67	0.33	40.0	143	13.4	3.3	6	no precipitate
45	1	0.67	0.67	40.0	140	13.4	6.7	6	Zn(AEPA)
46	1	0.67	1	40.0	137	13.4	10.0	6	Zn(AEPA)
47	1	0.17	0.17	40.0	155	3.4	1.7	6	no precipitate
48	1	0.17	0.33	40.0	153	3.4	3.3	6	no precipitate

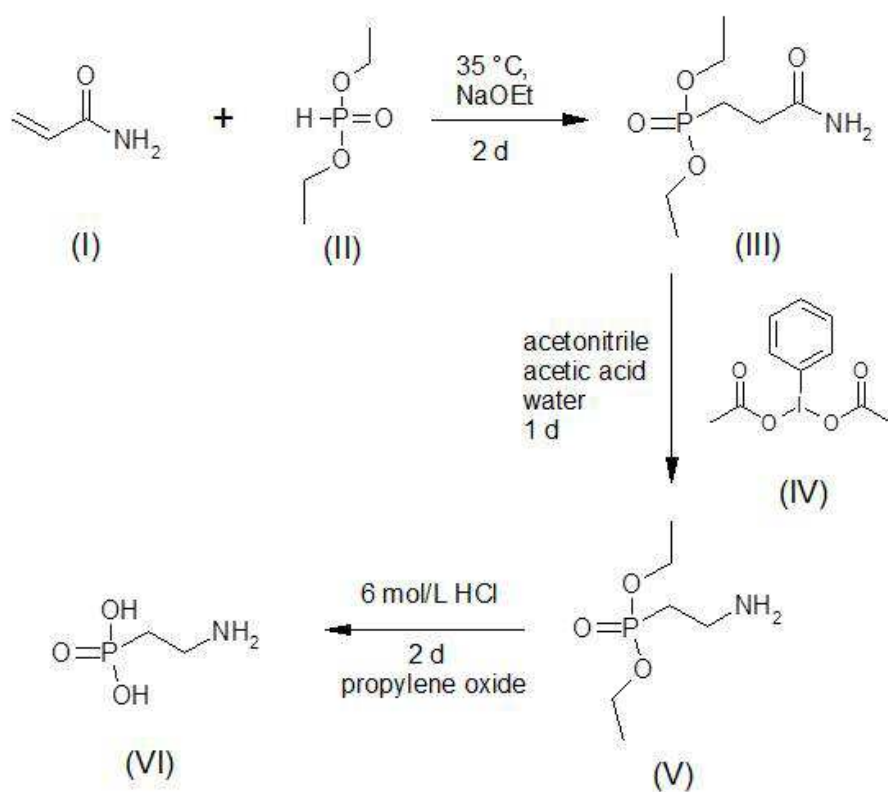
Table S7. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigations of the system APPA/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /NaOH.

No.	APPA	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		APPA [μl]	H_2O [μl]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	product
		NaOH	6H ₂ O			NaOH [μl]	6H ₂ O [μl]		
molar ratios				exact amounts					
1	1	1	0.25	40.0	138	20.0	2.5	5	no precipitate
2	1	1	0.5	40.0	135	20.0	5.0	5	no precipitate
3	1	1	1	40.0	130	20.0	10.0	6	compound 3
4	1	1	1.5	40.0	125	20.0	15.0	6	compound 3
5	1	1	2	40.0	120	20.0	20.0	7	compound 3
6	1	1	3	40.0	110	20.0	30.0	8	compound 3
7	1	1	4	40.0	100	20.0	40.0	10	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
8	1	1	6	40.0	80	20.0	60.0	14	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
9	1	2	0.25	40.0	118	40.0	2.5	5	no precipitate
10	1	2	0.5	40.0	115	40.0	5.0	4	compound 4
11	1	2	1	40.0	110	40.0	10.0	5	compound 4
12	1	2	1.5	40.0	105	40.0	15.0	5	compound 3 + 4
13	1	2	2	40.0	100	40.0	20.0	6	compound 3
14	1	2	3	40.0	90	40.0	30.0	6	compound 3
15	1	2	4	40.0	80	40.0	40.0	7	compound 3
16	1	2	6	40.0	60	40.0	60.0	9	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
17	1	3	0.5	40.0	95	60.0	5.0	5	compound 4
18	1	3	1	40.0	90	60.0	10.0	5	compound 4
19	1	3	2	40.0	80	60.0	20.0	6	compound 2 + 3
20	1	3	3	40.0	70	60.0	30.0	6	compound 3
21	1	3	4	40.0	60	60.0	40.0	6	compound 3
22	1	4	0.5	40.0	75	80.0	5.0	4	compound 4
23	1	4	1	40.0	70	80.0	10.0	5	compound 4
24	1	4	2	40.0	60	80.0	20.0	5	compound 2
25	1	4	3	40.0	50	80.0	30.0	6	compound 3
26	1	6.5	1	40.0	20	130.0	10.0	4	compound 4
27	1	6.5	2	40.0	10	130.0	20.0	5	compound 4
28	1	6.5	3	40.0	0	130.0	30.0	6	compound 2
29	1	0.5	0.25	40.0	148	10.0	2.5	5	no precipitate
30	1	0.5	0.5	40.0	145	10.0	5.0	6	compound 3
31	1	0.5	1	40.0	140	10.0	10.0	6	compound 3
32	1	0.5	1.5	40.0	135	10.0	15.0	7	compound 3
33	1	1.5	0.5	40.0	125	30.0	5.0	5	no precipitate
34	1	1.5	1	40.0	120	30.0	10.0	5	no precipitate
35	1	1.5	1.5	40.0	115	30.0	15.0	6	compound 3
36	1	2.5	0.25	40.0	108	50.0	2.5	6	no precipitate
37	1	2.5	0.5	40.0	105	50.0	5.0	5	compound 4
38	1	2.5	1	40.0	100	50.0	10.0	5	compound 4
39	1	2.5	1.5	40.0	95	50.0	15.0	5	compound 2 + 3
40	1	0.33	0.17	40.0	152	6.6	1.7	5	no precipitate
41	1	0.33	0.33	40.0	150	6.6	3.3	3	compound 3
42	1	0.33	0.67	40.0	147	6.6	6.7	6	compound 3
43	1	0.33	1	40.0	143	6.6	10.0	7	compound 3
44	1	0.67	0.33	40.0	143	13.4	3.3	7	no precipitate
45	1	0.67	0.67	40.0	140	13.4	6.7	6	compound 3
46	1	0.67	1	40.0	137	13.4	10.0	6	compound 3
47	1	0.17	0.17	40.0	155	3.4	1.7	5	no precipitate
48	1	0.17	0.33	40.0	153	3.4	3.3	7	compound 3

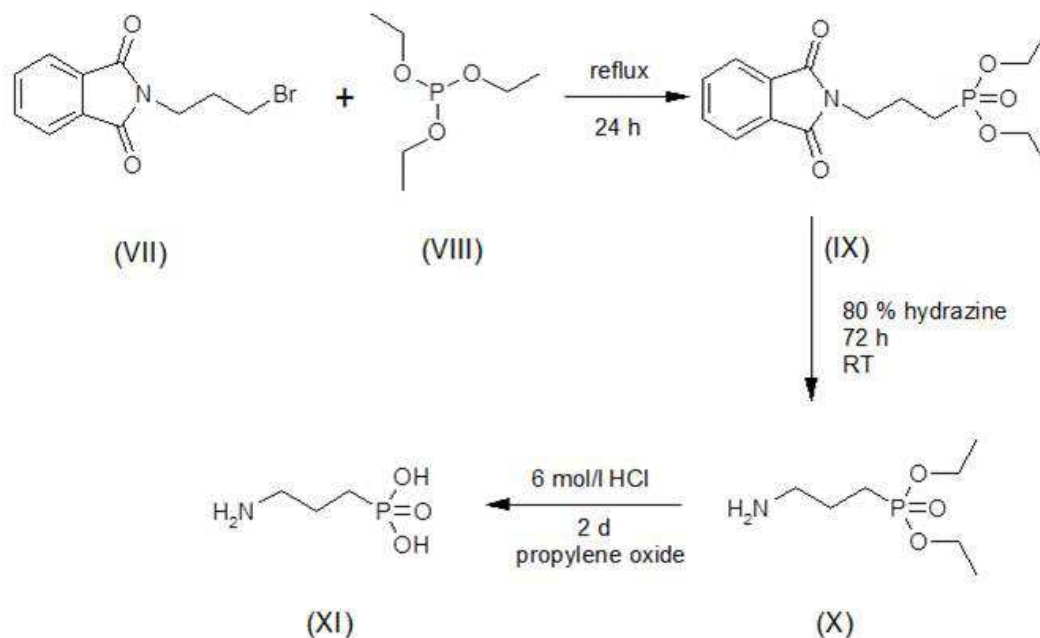
Table S8. Molar ratios and exact amounts of the reactants for the high-throughput investigations of the system ABPA/Zn(NO₃)₂·6H₂O/NaOH.

No.	ABPA	Zn(NO ₃) ₂ ·	NaOH	ABPA [μl]	H ₂ O [μl]	Zn(NO ₃) ₂ ·	NaOH [μl]	pH	product
		6H ₂ O				6H ₂ O [μl]			
molar ratios			exact amounts						
1	1	1	0.25	40.0	138	20.0	2.5	3	no precipitate
2	1	1	0.5	40.0	135	20.0	5.0	5	no precipitate
3	1	1	1	40.0	130	20.0	10.0	6	no precipitate
4	1	1	1.5	40.0	125	20.0	15.0	7	compound 5
5	1	1	2	40.0	120	20.0	20.0	8	compound 5 + Zn(OH) ₂
6	1	1	3	40.0	110	20.0	30.0	10	Zn(OH) ₂
7	1	1	4	40.0	100	20.0	40.0	12	Zn(OH) ₂
8	1	1	6	40.0	80	20.0	60.0	14	Zn(OH) ₂
9	1	2	0.25	40.0	118	40.0	2.5	3	no precipitate
10	1	2	0.5	40.0	115	40.0	5.0	4	no precipitate
11	1	2	1	40.0	110	40.0	10.0	6	no precipitate
12	1	2	1.5	40.0	105	40.0	15.0	7	compound 5
13	1	2	2	40.0	100	40.0	20.0	7	compound 5 + Zn(OH) ₂
14	1	2	3	40.0	90	40.0	30.0	8	compound 5 + Zn(OH) ₂
15	1	2	4	40.0	80	40.0	40.0	10	compound 5 + Zn(OH) ₂
16	1	2	6	40.0	60	40.0	60.0	12	Zn(OH) ₂
17	1	3	0.5	40.0	95	60.0	5.0	3	no precipitate
18	1	3	1	40.0	90	60.0	10.0	5	compound 6
19	1	3	2	40.0	80	60.0	20.0	8	compound 5 + Zn(OH) ₂
20	1	3	3	40.0	70	60.0	30.0	9	compound 5 + Zn(OH) ₂
21	1	3	4	40.0	60	60.0	40.0	10	compound 5 + Zn(OH) ₂
22	1	4	0.5	40.0	75	80.0	5.0	4	no precipitate
23	1	4	1	40.0	70	80.0	10.0	5	compound 6
24	1	4	2	40.0	60	80.0	20.0	8	compound 5 + Zn(OH) ₂
25	1	4	3	40.0	50	80.0	30.0	10	compound 5 + Zn(OH) ₂
26	1	6.5	1	40.0	20	130.0	10.0	5	compound 6
27	1	6.5	2	40.0	10	130.0	20.0	6	compound 6 + Zn(OH) ₂
28	1	6.5	3	40.0	0	130.0	30.0	8	compound 5 + Zn(OH) ₂
29	1	0.5	0.25	40.0	148	10.0	2.5	4	no precipitate
30	1	0.5	0.5	40.0	145	10.0	5.0	4	no precipitate
31	1	0.5	1	40.0	140	10.0	10.0	6	compound 5
32	1	0.5	1.5	40.0	135	10.0	15.0	7	compound 5
33	1	1.5	0.5	40.0	125	30.0	5.0	4	no precipitate
34	1	1.5	1	40.0	120	30.0	10.0	5	no precipitate
35	1	1.5	1.5	40.0	115	30.0	15.0	7	compound 5
36	1	2.5	0.25	40.0	108	50.0	2.5	3	no precipitate
37	1	2.5	0.5	40.0	105	50.0	5.0	3	no precipitate
38	1	2.5	1	40.0	100	50.0	10.0	5	compound 5 + 6
39	1	2.5	1.5	40.0	95	50.0	15.0	7	compound 5
40	1	0.33	0.17	40.0	152	6.6	1.7	4	no precipitate
41	1	0.33	0.33	40.0	150	6.6	3.3	4	no precipitate
42	1	0.33	0.67	40.0	147	6.6	6.7	5	no precipitate
43	1	0.33	1	40.0	143	6.6	10.0	7	compound 5
44	1	0.67	0.33	40.0	143	13.4	3.3	4	no precipitate
45	1	0.67	0.67	40.0	140	13.4	6.7	4	no precipitate
46	1	0.67	1	40.0	137	13.4	10.0	6	compound 5
47	1	0.17	0.17	40.0	155	3.4	1.7	4	no precipitate
48	1	0.17	0.33	40.0	153	3.4	3.3	4	no precipitate

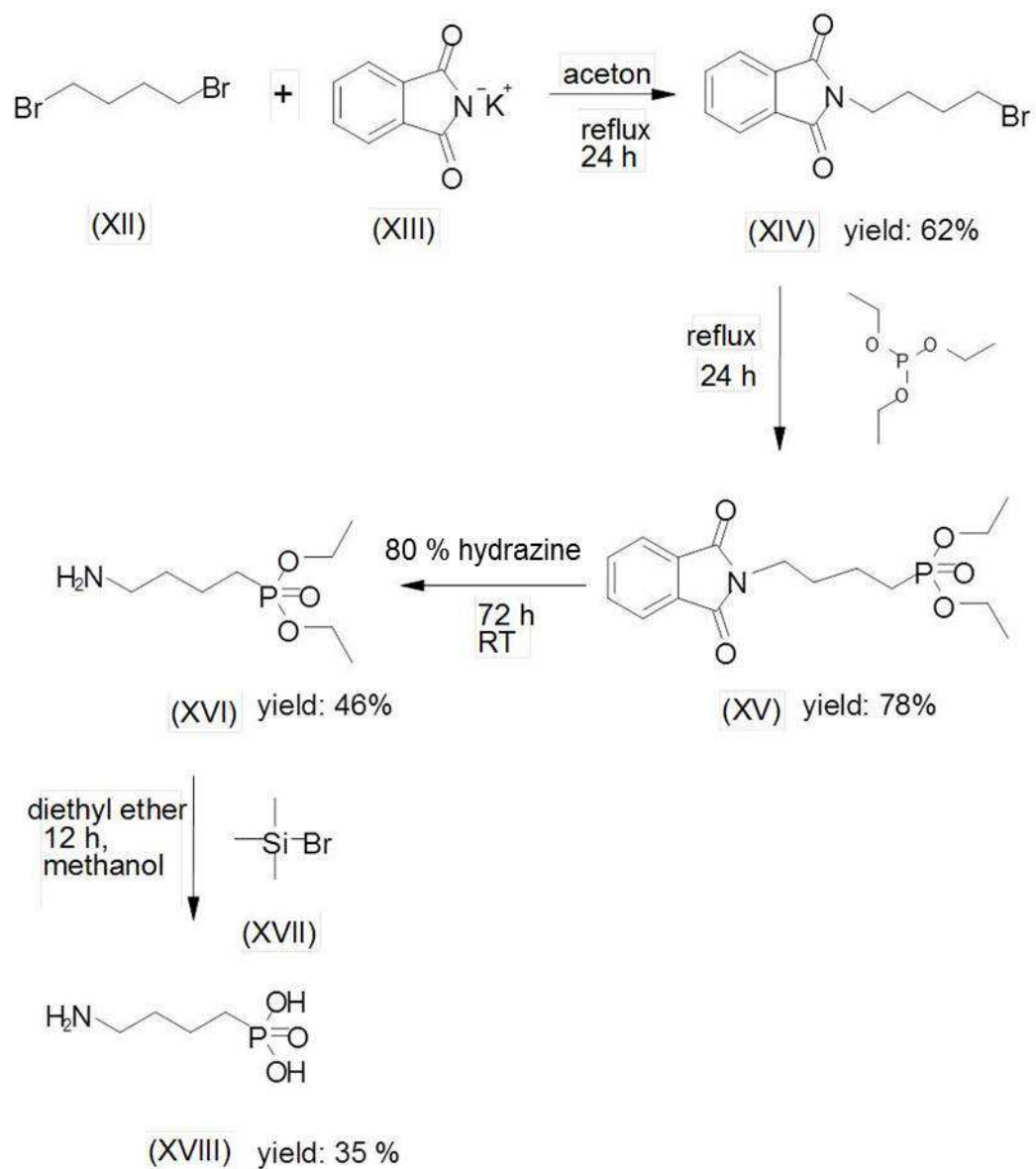
3) Reaction scheme of the linker molecules synthesis



Scheme S1. Reaction scheme of the synthesis of 2-aminoethylphosphonic acid (AEPA).



Scheme S2. Reaction scheme of the synthesis of 3-aminopropylphosphonic acid (APPA).



Scheme S3. Reaction scheme of the synthesis of 4-aminobutylphosphonic acid (ABPA).

4) Scale-up synthesis and C,H,N-elemental analysis

Table S5. Amounts used for the scale-up synthesis.

compound	2 M AAPA [μL]	2 M Zn²⁺ [μL]	H₂O [μL]	4 M NaOH [μL]
1	200	250	525	25
2	200	650	1000	150
3	200	100	600	100
4	200	300	425	25
5	200	50	675	75
6*	200	750	100	50

*scale-up synthesis used for the microwave-assisted heating

Table S6. Results of the C,H,N-analyses of compounds **1 - 6**.

compound	C [%]	H [%]	N [%]
1 observed	9.0	3.2	10.5
calculated	8.9	3.3	10.3
2 observed	14.8	3.9	8.6
calculated	14.7	3.8	8.5
3 observed	16.7	4.8	6.5
calculated	16.3	4.6	6.4
4 observed	13.5	4.2	9.6
calculated	12.7	4.5	9.8
5 observed	21.5	4.6	5.8
calculated	22.2	4.7	6.5
6* observed	16.9	4.1	8.8
calculated	16.2	4.4	9.4

*product obtained from the microwave-assisted heating

5) X-ray powder diffraction pattern of compound 1, 2 and Pawley fit of 4, 6

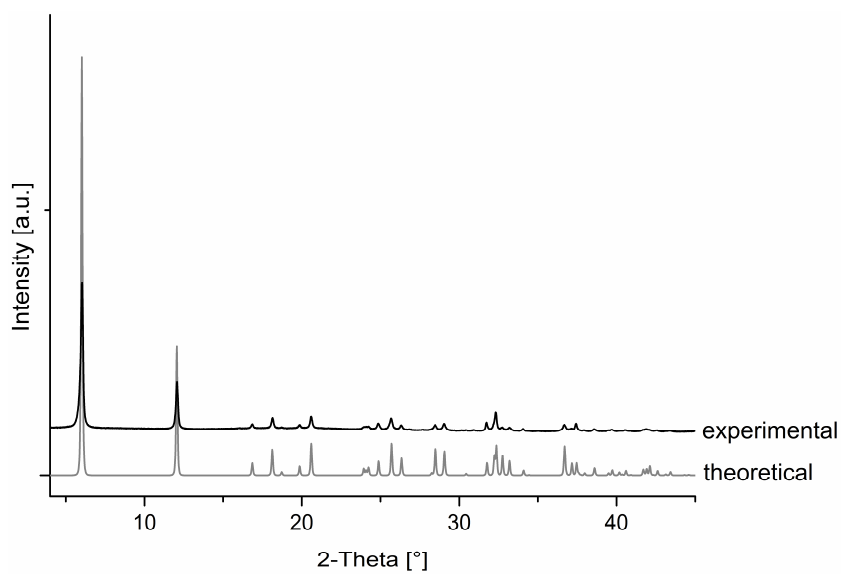


Figure S3. Experimental simulated XRPD pattern of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (1).

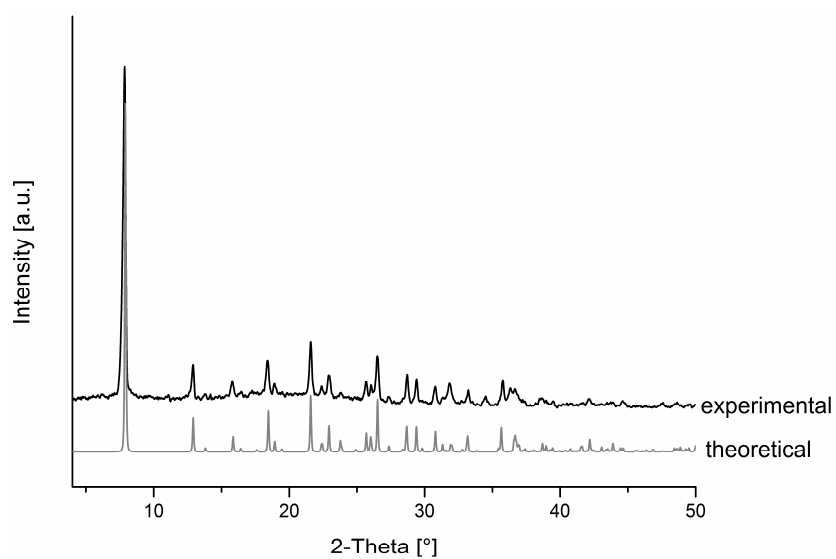


Figure S4. Experimental and simulated XRPD pattern of $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (2).

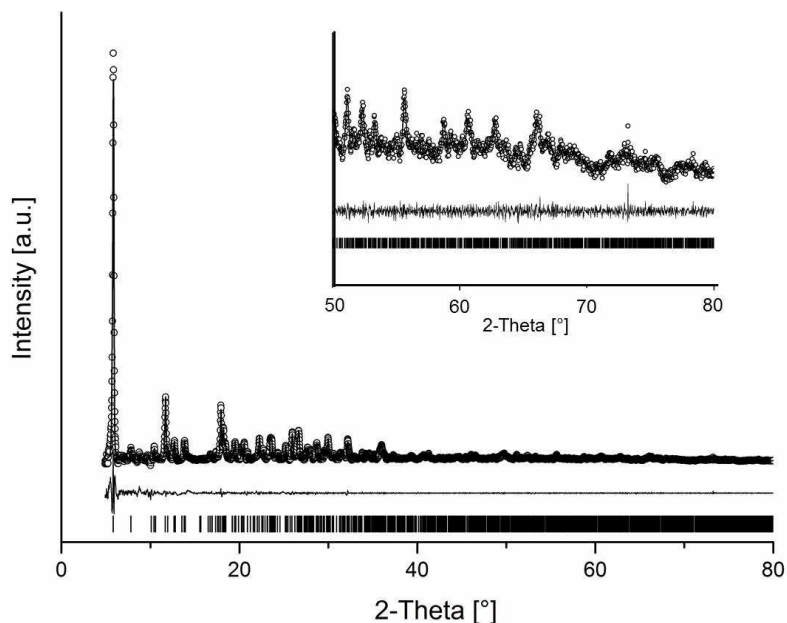


Figure S3 Observed (○) XRPD pattern and Pawley fit (line) of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**4**). The vertical lines below the patterns indicate the Bragg position and the bottom curve represent the difference plot of the measured XRPD pattern vs. Pawley fit. The inset graph (50 – 80 ° (2theta)) demonstrates the good fit at higher 2theta values.

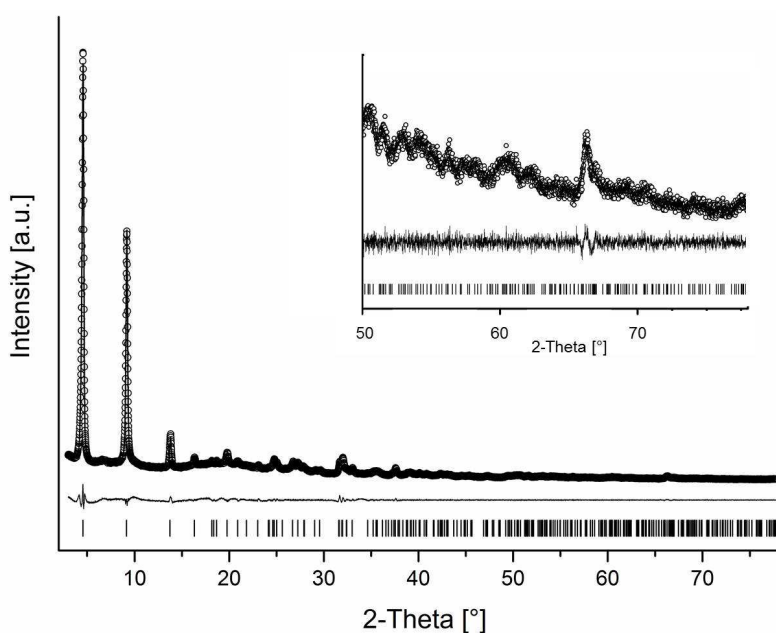


Figure S4. Observed (○) XRPD pattern and Pawley fit (line) of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**). The vertical lines below the patterns indicate the Bragg position and the bottom curve represent the difference plot of the measured XRPD pattern vs. Pawley fit. The inset graph (50 – 78 ° (2theta)) demonstrates the good fit at higher 2theta values.

6) Selected bond lengths and angles of 1-6 and hydrogen bonding scheme of 1 and 3.

Table S7. Selected bond lengths and angles of Zn(O₃P-C₂H₄-NH₃)(NO₃)(H₂O) (1) [pm, °].

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Zn1-O1	202.6(5)	O1-Zn1-O2	93.6 (2)
Zn1-O2	203.2(4)	O2-Zn1-O3	104.2 (2)
Zn1-O3	206.0(4)	O2-Zn1-OW	92.9 (2)
Zn1-OW	212.5(5)	O1-P1-O2	113.4 (3)
P1-O1	153.2(4)	O2-P1-O3	104.9 (2)
P1-O2	153.7(5)	O2-P1-C1	108.6 (3)
P1-O3	151.2(4)	P1-C1-C2	112.2 (5)
P1-C1	180.2(6)	C1-C2-N1	110.0(6)
C1-C2	151.8(9)		
C2-N1	147.8(9)		
N2-O7	120.9(8)	O7-N2-O8	126.5(9)
N2-O8	121.9(8)	O7-N2-O9	113.6(9)
N2-O9	125.6(8)	O8-N2-O9	119.7(9)

Table S8. Hydrogen bond geometry of Zn(O₃P-C₂H₄NH₃)(NO₃)(H₂O) (1) [pm, °].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A [°]
OW-H5...O3 ⁽ⁱ⁾	84.0	208.3	280.3	142.47
OW-H5...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	84.0	241.0	304.4	132.18
OW-H6...O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	84.0	220.3	287.9	137.55
OW-H6...O1 ^(iv)	84.0	236.7	290.5	122.48
N1-H4C...O9 ^(v)	89.0	216.7	289.0	138.0
N1-H4C...O7 ^(vi)	89.0	260.1	314.2	119.95
N1-H4B...O8	89.0	203.9	283.9	149.04
N1-H4A...O8 ^(vii)	89.0	206.1	288.3	153.26

Symmetry codes: (i) [x+1/2, -y+1/2, z-1/2]; (ii) [x+1, y, z]; (iii) [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]; (iv) [x+1, y, z]; (v) [x-1, y, z-1]; (vi) [x, y, z-1]; (vii) [x-1, y, z].

Table S9. Selected bond lengths and angles of Zn₂(OH)(O₃P-C₃H₆-NH₃)₂(NO₃⁻) (2) [pm, °].

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Zn1-O1	197.6 (3)	O1-Zn1-O2	105.5 (1)
Zn1-O2	195.1 (3)	O2-Zn1-O3	108.8 (1)
Zn1-O4	192.4(2)	O2-Zn1-O4	110.2(2)
P1-O1	153.7 (3)	O3-P1-C1	106.7 (2)
P1-O2	151.9 (3)	P1-C1-C2	113.7 (3)
P1-C1	180.9 (4)	C2-C3-N1	111.9 (4)
C1-C2	153.7 (6)		
C3-N1	148.2 (5)		

Table S10. Hydrogen bond geometry of $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)$ (**2**) [pm, °].

	D – H	H···A	D···A	D – H···A [°]
O4-HO4···O2 ⁽ⁱ⁾	82.0	257.0	316.9	131.07
O4-HO4···O2 ⁽ⁱⁱ⁾	82.0	257.0	316.9	131.07
N1-H1N1···O6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	89.0	193.9	282.1	171.15
N1-H2N1···O1 ^(v)	89.0	231.1	310.3	148.10
N1-H2N1···O5	89.0	243.9	295.8	117.58
N1-H3N1···O1 ^(vi)	89.0	222.5	298.3	142.79
N1-H3N1···O3 ^(vii)	89.0	238.1	295.9	122.77

Symmetry codes: (i) $[-x, -y+1, -z+1]$; (ii) $[x, -y+1, z-1/2]$; (iii) $[x, y-1, z]$; (iv) $[x, y-1, z]$; (v) $[x, -y+1, z+1/2]$; (vi) $[x, -y, z+1/2]$; (vii) $[x, -y+1, z+1/2]$.

Table S11. Selected bond lengths and angles of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [pm, °].

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Zn1-O1	196.2(5)	O1-Zn1-O2	111.0(3)
Zn1-O2	203.5(8)	O2-Zn1-O3	104.0(4)
Zn1-N1	201.0(1)	O2-Zn1-N1	106.8(3)
P1-O1	147.0(6)	O3-P1-C1	109.1(5)
P1-O2	149.4(7)	P1-C1-C2	138.5(4)
P1-C1	189.3(1)	C2-C3-N1	111.2(8)
C1-C2	145.9(2)		
C3-N1	142.4(2)		

Table S12. Anticipated hydrogen bonds of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [pm].

D···A	D···A
O4···O4	280.5(7)
O4···O1	303.1(1)
N1···O4	308.1(1)

Table S13. Selected bond lengths and angles of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (**5**) [pm, °].

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Zn1-O1	178.3 (15)	O1- Zn1-O2	101.6 (7)
Zn1-O2	181.7 (18)	O2-Zn1-O3	115.1 (6)
Zn1-O3	193.9 (16)	O2-Zn1-N1	94.47 (8)
Zn1-N1	209.1 (25)	O1-P1-O2	98.8 (1)
P1-O1	150.4 (16)	O2-P1-O3	120.9 (8)
P1-O2	168.9 (21)	O2-P1-C1	104.4 (6)
P1-C1	198.2 (12)	P1-C1-C2	111.5 (8)
C1-C2	154.5 (15)	C1-C2-C3	144.3 (6)
C3-C4	144.2 (20)	C2-C3-C4	139.9 (9)
C4-N1	156.8 (25)	C3-C4-N1	143.3 (8)

Table S14. Selected bond lengths and angles of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**) [pm, °] based on the structure simulation employing force field methods as implemented in Materials Studio.

Atoms	Distance	Atoms	Angle
Zn1-O1	188.5	O1- Zn1-O2	96.2
Zn1-O2	161.7	O2-Zn1-O3	114.5
Zn1-O3	204.6	O3-Zn1-OW	86.7
Zn1-OW	187.6	O1-P1-O3	99.6
P1-O1	180.5	O2-P1-O3	104.2
P1-O2	192.4	O1-P1-C1	108.8
P1-O3	166.0	P1-C1-C2	118.7
P1-C1	191.0	C1-C2-C3	111.0
C1-C2	143.3	C2-C3-C4	120.3
C2-C3	171.6	C3-C4-N1	111.1
C3-C4	158.0	O1N2-N2-O2N2	122.1
C4-N1	150.8	O2N2-N2-O3N2	119.0
N2-O1N2	137.9	O3N2-N2-O1N2	118.9

7) Atomic coordinates of compound **3**, **5** and **6**.

Table S15. Atomic coordinates for non-hydrogen atoms of $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) obtained from Rietveld refinement.

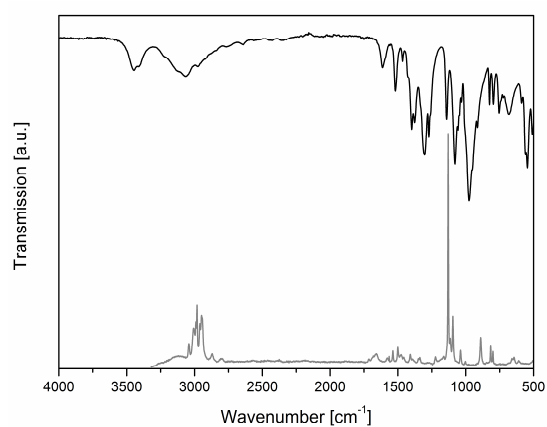
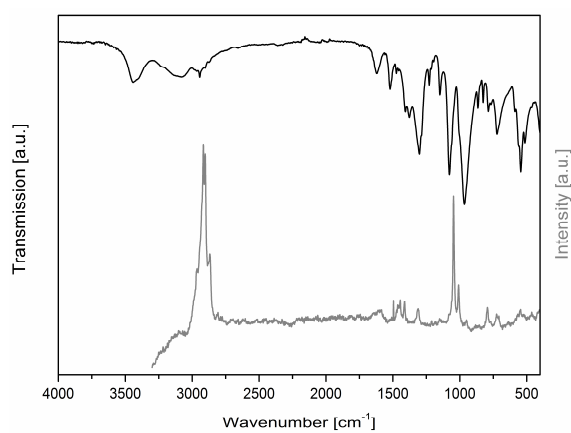
Atoms	x	y	z
Zn1	0.6935(4)	0.2058(4)	0.5510(2)
P1	0.6935(4)	0.7255(6)	0.4449(2)
O1	0.5521(5)	0.825(2)	0.4128(5)
O2	0.7400(8)	-0.159(1)	0.5267(3)
O3	0.6911(9)	0.4251(9)	0.4554(7)
C1	0.841(1)	0.790(3)	0.3650(8)
C2	1.015(1)	0.301(3)	0.6052(7)
C3	0.911(1)	0.240(4)	0.6742(7)
N1	0.770(1)	0.338(3)	0.6488(8)
O4	0.5373(8)	0.263(2)	0.2831(5)

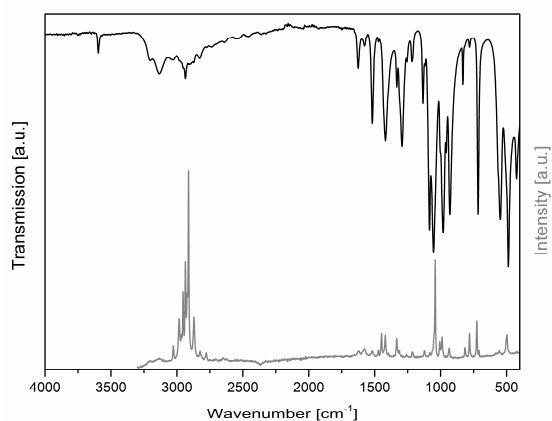
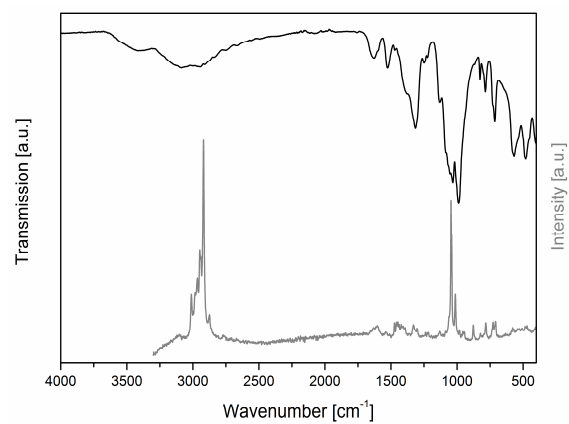
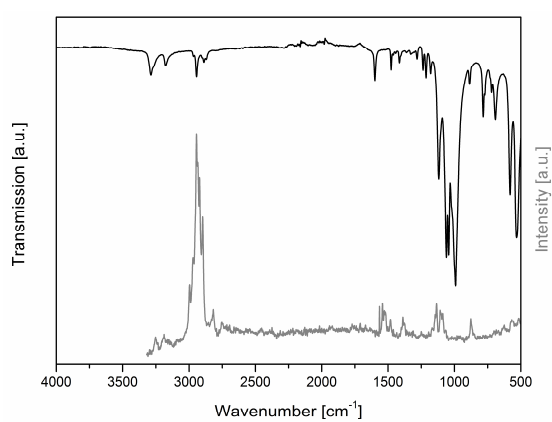
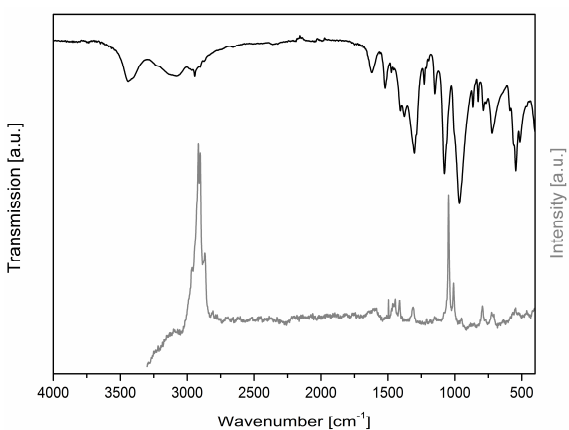
Table S16. Atomic coordinates for non-hydrogen atoms of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}_2)$ (**5**) obtained from Rietveld refinement.

Atoms	x	y	z
Zn1	0.0078(6)	0.1716(5)	0.3373(4)
P1	-0.1778(7)	-0.1674(8)	0.3728(6)
O1	-0.093(1)	-0.313(2)	0.325(1)
O2	-0.135(1)	0.014(3)	0.309(1)
O3	0.153(1)	0.133(2)	0.485(2)
C1	-0.405(2)	-0.201(2)	0.353(1)
C2	-0.464(1)	-0.165(3)	0.2076(8)
C3	-0.645(2)	-0.137(2)	0.2086(8)
C4	-0.706(1)	-0.163(3)	0.073(2)
N1	-0.111(2)	0.353(3)	0.436(2)

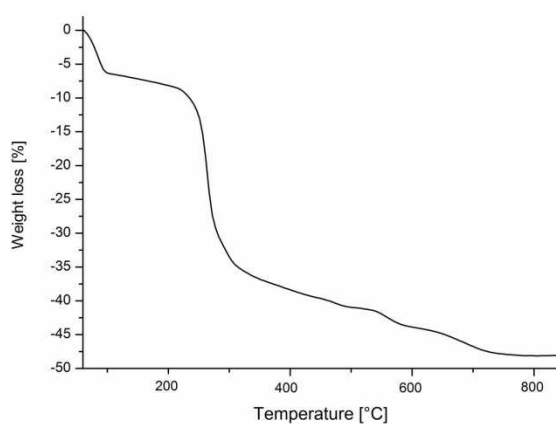
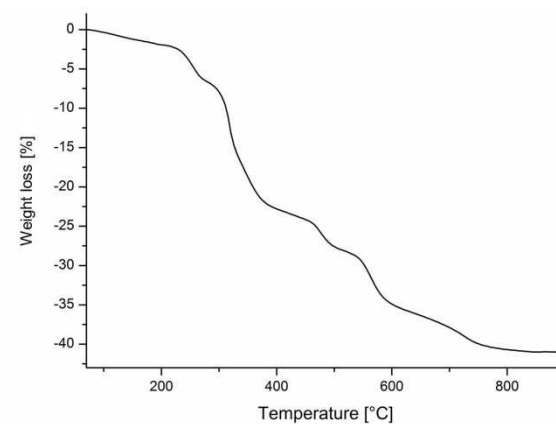
Table S17. Atomic coordinates for non-hydrogen atoms of $\text{Zn}(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**6**) obtained from structure modeling using force field methods.

Atoms	x	y	z
Zn1	0.11716	0.24351	0.68501
OW	0.31232	0.20264	0.71600
P1	-0.43971	0.28955	0.68607
O1	-0.07392	0.28500	0.70575
O2	-0.60856	0.26655	0.47006
O3	-0.60775	0.26710	0.89805
C1	-0.55308	0.33603	0.70137
C2	0.28805	0.34798	0.48772
C3	0.30100	0.38750	0.45325
C4	0.16710	0.40781	0.64511
N1	-0.83852	0.44503	0.5957
N2	-1.38603	0.46168	1.07033
O1N2	-1.64910	0.46507	1.11406
O2N2	-1.23570	0.48910	1.03258
O3N2	-1.27361	0.43093	1.06412

8) IR and Raman spectroscopic investigations of compound 1 - 6.**Figure S5.** IR / Raman spectrum of compound 1.**Figure S6.** IR / Raman spectrum of compound 2.

**Figure S7.** IR / Raman spectrum of compound 3.**Figure S8.** IR /Raman spectrum of compound 4**Figure S9.** IR / Raman spectrum of compound 5.**Figure S10.** IR / Raman spectrum of compound 6.

9) Thermal study of compound 1-6.

**Figure S11.** TG analysis of compound 1.**Figure S12.** TG analysis of compound 2.

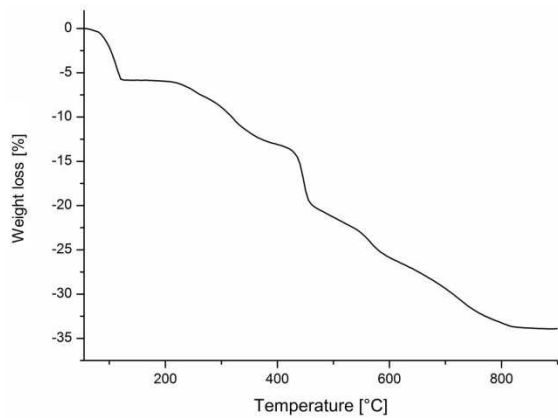


Figure S13. TG analysis of compound 3

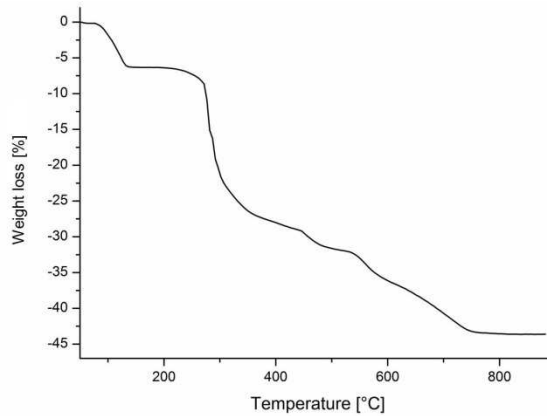


Figure S14. TG analysis of compound 4.

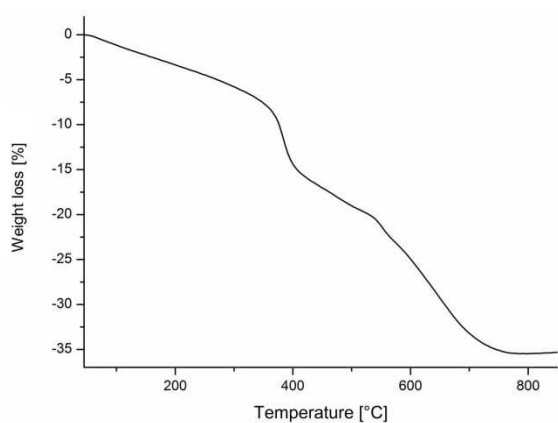


Figure S15. TG analysis of compound 5.

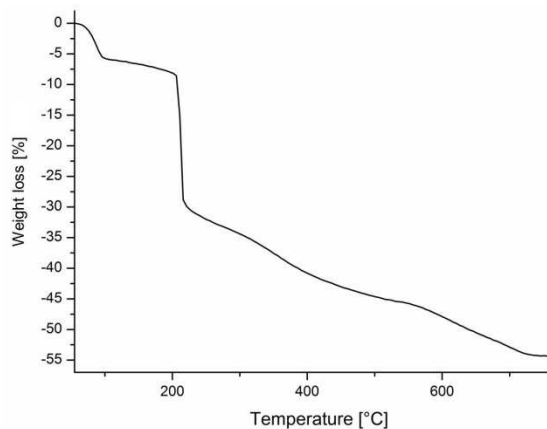


Figure S16. TG analysis of compound 6.

8 Literaturverzeichnis

- Adair, B. A.; Díaz de Delgado, G.; Delgado, J. M.; Cheetham, A. K.:
"On the synthesis and characterization of open-framework antimony(III) diphosphonates" *Solid State Sci.* **2000**, 2, 119.
- Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Loiseau, T.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Férey, G.; Stock, N.:
"Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology" *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3057.
- Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerm, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N.:
"High-Throughput and Time-Resolved Energy-Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD) Study of the Formation of CAU-1-(OH)₂: Microwave and Conventional Heating" *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6462.
- Ahnfeldt, T.; Stock, N.:
"Synthesis of isorecticular CAU-1 compounds: effects of linker and heating methods on the kinetics of the synthesis" *CrystEngComm.* **2012**, 14, 505.
- Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N.:
"Crystalline Zr(R-PO₃)₂ and Zr(R-OPO₃)₂ compounds (R = organic radical): A new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type" *J. Inorg. Nucl.Chem.* **1978**, 40, 1113.
- Allen, F. H.; Johnson, O.; Shields, G. P.; Smith, B. R.; Towler, M.:
"CIF applications. XV. enCIFer: a program for viewing, editing and visualizing CIFs" *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 335.
- Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacobozzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R.:
"EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space" *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 1197.
- Asai, K.; Kakimoto, N.:
"Treating hypertension with germanium sesquioxide derivatives" U.S. Patent, No. 3 793 455, **1974**.
- Avrami, M.:
"Kinetics of Phase Change. I" *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- Avrami, M.:
"Kinetics of Phase Change. II" *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- Avrami, M.:
"Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III" *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
- Ayyappan, S.; Diaz de Delgado, G.; Cheetham, A. K.; Férey, G.; Rao, C. N. R.:
"Synthesis and characterization of a three-dimensional open-framework lead(II) carboxyethylphosphonate, Pb₃(O₂CCH₂CH₂PO₃)₂" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2905.

Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.:
"Silsequioxanes" *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409.

Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Colaoietro, M.; Portalone, G.; Righini, G.: "Cr[(H₃N-(CH₂)₂-PO₃)(Cl)(H₂O)]: X-Ray Single-Crystal Structure and Magnetism of a Polar Organic-Inorganic Hybrid Chromium(II) Organophosphonate"
Inorg. Chem. **2003**, 42, 6345.

Bauer, S.; Müller, H.; Bein, T.; Stock, N.:
"Synthesis and Characterization of the Open-Framework Barium Bisphosphonate [Ba₃(O₃PCH₂NH₂CH₂PO₃)₂(H₂O)₄].3H₂O" *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9464.

Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N.:
"Inorganic-organic hybrid compounds: Synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features"
J. Solid State Chem. **2006**, 179, 145.

Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N.:
"[Cd₃(H₂O)₃((O₃PCH₂)₂NH-CH₂C₆H₄-COOH)₂].11H₂O: A Layered Cadmium Phosphonate with Reversible Dehydration/Hydration Properties"
Inorg. Chem. **2007**, 46, 9998.

Beitone, L.; Loiseau, T.; Férey, G.:
"Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a New Organically Templated Germanate, Ge₁₀O₂₁(OH)·N₄C₆H₂₁"
Inorg. Chem. **2002**, 41, 3962.

Bielański, A.; Malecka, A.:
"Cumene cracking on NaHY and NaH-ZSM-5 type zeolites as catalysts"
Zeolites **1986**, 6, 249.

Broach, J. R.; Thorner, J.:
"High-throughput screening for drug discovery" *Nature* **1996**, 384, 14.

Brunken, S.; Mientus, R.; Ellmer, K.:
"In-situ energy-dispersive X-ray diffraction of metal sulfide assisted crystallization of strongly (001) textured photoactive tungsten disulfide thin films"
Thin Solid Films **2009**, 517, 3148.

Bu, X.; Feng, P.; Stucky, G. D.:
"First Open-Framework Zinc Germanates by a Molecular Templating Route"
Chem. Mater. **2000**, 12, 1811.

Cabeza, A.; Bruque, S.; Guagliardi, A.; Aranda, M. A. G.:
"Two New Organo-Inorganic Hybrid Compounds: Nitrilophosphonates of Aluminum and Copper"
J. Solid State Chem. **2001**, 160, 278.

Cai, J.; Liu, J.; Gao, Z.; Navrotsky, A.; Suib, S. L.:
"Synthesis and Anion Exchange of Tunnel Structure Akaganeite"
Chem. Mater. **2001**, 13, 4595.

- Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E.:
"Synthesis and structural characterization of a homologous series of divalent-metal phosphonates, $M^{II}(O_3PR)\cdot H_2O$ and $M^{II}(HO_3PR)_2$ " *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2781.
- Cao, G.-J.; Fang, W.-H.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y.:
" $(CH_3NH_3)_2[Ge(B_4O_9)]$: An organically-templated chiral borogermanate with second-order nonlinear and ferroelectric properties"
Inorg. Chem. Commun. **2010**, 13, 1047.
- Cao, G.-J.; Zheng, S.-T.; Zhao, N.; Sun, J.-K.; Yang, G.-Y.:
"Metal-organogermanate frameworks built by two kinds of infinite Ge-O chains with high thermostability and luminescent properties" *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10211.
- Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Rega, T.:
"Zirconium 2-amino ethyl phosphonate: Preparation, characterization and preliminary study of its electrical conductivity and intercalation properties"
Solid State Ionics **1995**, 77, 229.
- Cheng, J.; Xu, R.:
"Syntheses and characterization of two novel germanium dioxide frameworks with occluded ethylenediamine (EDA) and 1,3-propylenediamine (1,3-PDA)"
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1991**, 483.
- Cheng, J.; Xu, R.; Yang, G. J.:
"Synthesis, structure and characterization of a novel germanium dioxide with occluded tetramethylammonium hydroxide" *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1537.
- Christensen, A. N.; Jensen, T. R.; Norby, P.; Hanson, J. C.:
"In Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction Studies of Crystallization of Microporous Aluminophosphates and Me^{2+} -Substituted Aluminophosphates"
Chem. Mater. **1998**, 10, 1688.
- Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, G.; Williams, I. D.:
"A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ "
Science **1999**, 283, 1148.
- Clearfield, A.: "Metal-Phosphonate Chemistry" *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 371.
- Clearfield, A.: "Recent advances in metal phosphonate chemistry II"
Curr. Opin. Solid St. M. **2002**, 6, 495.
- Clearfield, A.:
"Unconventional metal organic frameworks: porous cross-linked phosphonates"
Dalton Trans. **2008**, 6089.
- Coelho, A. A. TOPAS-Academic version 4.1, **2007**, Coelho Software, Brisbane, Australia.
- Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F.:
"Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes"
Chem. Rev. **2010**, 110, 2081.

- CRYSTANA, "Program for the Liebau classification of silicates", <http://www.is.informatik.uni-kiel.de/~hjk/crystana.html> [12.01.12]; K. Goetzke, H.-J. Klein, P. Kandzia, Automatic Crystal Chemical Classification of Silicates Using Direction-labeled Graphs. WG 87 Workshop on Graph-theoretic Concepts in Computer Science Lecture Notes in Computer Science 314, Springer-Verlag, **1988**, 242.
- Cundy, C. S.; Plaisted, R. J.; Zhao, J. P.:
"Remarkable synergy between microwave heating and the addition of seed crystals in zeolite synthesis-a suggestion verified" *Chem. Commun.* **1998**, 1465.
- Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U.:
"Industrial applications of metal-organic frameworks"
Chem. Soc. Rev. **2009**, 38, 1284.
- Dadachov, M. S.; Sun, K.; Conradsson, T.; Zou, X.:
"The First Templated Borogermanate (C₂N₂H₁₀)₂[(BO_{2.5})₂(GeO₂)₃]: Linkage of Tetrahedra of Significantly Different Sizes" *Angew. Chem, Int. Ed.* **2000**, 39, 3674.
- Davies, A. T.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A.; Clark, S. M.:
"Following the Crystallization of Microporous Solids Using EDXRD Techniques" *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10115.
- de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, Á.:
"Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects"
Chem. Soc. Rev. **2005**, 34, 164.
- de Senarmont, H.:
"Experiences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gites métallifères concrétionnés" *Ann. Chim. Phys.* **1851**, 32, 129.
- del Mar Gómez-Alcántara, M.; Cabeza, A.; Moreno-Real, L.; Aranda, M. A.G.; Clearfield, A.:
"Microporous aluminum bisphosphonates" *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 88, 293.
- Don Wang, J.; Clearfield, A.:
"Preparation of layered zirconium phosphonate/phosphate, zirconium phosphonate/phosphite and related compounds" *Mater. Chem. Phys.* **1993**, 35, 208.
- Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, J. P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B.:
"Synthesis, Structure and Reactivity of Some Functionalized Zinc and Copper(II) Phosphonates" *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 148.
- Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B.:
"Synthesis and crystal structure of Zn(O₃PC₂H₄NH₂), the first functionalized zeolite-like phosphonate"
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 1051.
- Drumel, S.; Janvier, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B.:
"Synthesis and Crystal Structure of Two Members of a New Type of Layered Compound: Copper(II) Hydroxyphosphonates" *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5786.

- Du, Z. Y.; Xu, H. B.; Mao, J. G.:
"Three Novel Zinc(II) Sulfonate–Phosphonates with Tetranuclear or Hexanuclear Cluster Units" *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424.
- Du, Z.- Y.; Xu, H.- B.; Li, X.- L.; Mao, J.- G.:
"A New Approach to Novel Cluster Compounds of Lead(II) Phosphonates" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520.
- Du, Z. Y.; Prosvirin, A. V.; Mao, J. G.:
"Novel Manganese(II) Sulfonate–Phosphonates with Dinuclear, Tetranuclear, and Hexanuclear Clusters" *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9884.
- Du, Z. Y.; Huang, J. J.; Xie, Y. R.; Wen, H. R.:
"Two new 1D structures of copper(II) or yttrium(III) phosphonatobenzenesulfonates using 1,10-phenanthroline as auxiliary ligand" *J. Mol. Struct.* **2009**, 919, 112.
- "Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M.:
"Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage" *Science* **2002**, *295*, 469."
- Engelke, L.; Schaefer, M.; Porsch, F.; Bensch, W.:
"In-situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Studies of Crystal Growth and Compound Conversion under Solvothermal Conditions" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- Engelke, L.; Schäfer, M.; Schur, M.; Bensch, W.:
"In Situ X-ray Diffraction Studies of the Crystallization of Layered Manganese Thioantimonates(III) under Hydrothermal Conditions" *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383.
- Eroféev, B.V.:
"A generalized equation of chemical kinetics and its application in reactions involving solids" *C. R. Dokl. Akad. Sci. URSS* **1946**, *52*, 511.
- Falta, J.; Möller, T. *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, 1 Aufl. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.:
"Active-Site-Accessible, Porphyrinic Metal-Organic Framework Materials" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
- Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I.:
"Metal-organic frameworks: a new class of porous materials" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296.
- Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I.:
"A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area" *Science* **2005**, *309*, 2040.
- Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N.:
"Systematic and In Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Investigations on the Formation of Lanthanide Phosphonatobutanesulfonates: Ln(O₃P-C₄H₈-SO₃)(H₂O) (Ln = La–Gd)" *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.

Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T.:
"Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table"
Pure Appl. Chem. **1986**, 58,1351.

Francis, R.J.; O'Brien, S.; Fogg, A. M.; Halasyamani, P. S.; O'Hare, D.; Loiseau, T.; Férey, G.:
"Time-Resolved In-Situ Energy and Angular Dispersive X-ray Diffraction Studies of the Formation of the Microporous Gallophosphate ULM-5 under Hydrothermal Conditions" *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121,1002.

Francis, R. J.; Jacobson, A. J.:
"The First Organically Templated Open-Framework Niobium Silicate and Germanate Phases: Low-Temperature Hydrothermal Syntheses of $[(C_4N_2H_{11})Nb_3SiO_{10}]$ (NSH-1) and $[(C_4N_2H_{11})Nb_3GeO_{10}]$ (NGH-1)" *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2963.

Fredoueil, F.; Massiot, D.; Janvier, P.; Gingl, F.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Clearfield, A.; Bujoli, B.:
"Synthesis and X-ray Powder Structure of a New Pillared Layered Cadmium Phosphonate, Giving Evidence that the Intercalation of Alkylamines into $Cd(O_3PR) \cdot H_2O$ Is Topotactic" *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1831.

Gemmill, W. R.; Smith, M. D.; Reisner, B. A.:
"A tetrahedrally coordinated cobalt(II) aminophosphonate containing one-dimensional channels" *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2658.

Glowiak, T.; Huskowska, E.; Legendziewicz, J.:
"Preparation and X-ray Crystal Structure Determination of an Octahedral Polymeric Lutetium Compound with Ciliatine: $\{Lu(PO_3HCH_2CH_2NH_3)_3(ClO_4)_3 \cdot 3D_2O\}_n$ " *Polyhedron* **1991**, 10, 175.

Groves, J. A.; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.:
"The first route to large pore metal phosphonates" *Chem. Commun.* **2006**, 3305.

Gualtieri, A. F.:
"Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite"
Phys. Chem. Miner. **2001**, 28, 719.

Han, Y.; Li, Y.; Yu, J.; Xu, R.:
"A Gallogermanate Zeolite Constructed Exclusively by Three-Ring Building Units" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3003.

Hancock, J.D.; Sharp, J.H.:
"Method of Comparing Solid-state Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite and $BaCO_3$ " *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74.

Hauptman, H.; Karle, J.:
"The Structure of Atoms from Diffraction Studies" *Phys. Rev.* **1950**, 77, 491.

He, H.; Cao, G.-J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y.:
"Lanthanide Germanate Cluster Organic Frameworks Constructed from $\{Ln_8Ge_{12}\}$ or $\{Ln_{11}Ge_{12}\}$ Cage Cluster Building Blocks" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 155.

- Herrero, M. A.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O.:
"Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry" *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36.
- Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J.:
"Strategies for the synthesis of porous metal phosphonate materials" *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220.
- Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M.:
"Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- <http://checkcif.iucr.org/> [23.01.2012]
- <http://doris.desy.de/> [20.11.2011]
- Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Kim, D. S.; Kwon, Y. U.; Jung, S. H.;
Hwang, J. S.; Park, M. S.:
"Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and Their Applications" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 556.
- Jung, S. H.; Chang, J. S.; Hwang, J. S.; Park, S. E.:
"Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating" *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *64*, 33.
- Jung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.:
"Morphology control of the nanoporous nickel phosphate VSB-5 from large crystals to nanocrystals" *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *89*, 9.
- Jung, S. H.; Jin, T.; Kim, Y. H.; Chang, J.-S.:
"Phase-selective crystallization of cobalt-incorporated aluminophosphate molecular sieves with large pore by microwave irradiation" *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *109*, 58.
- Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M.; Martinez-Joaristi, A.; Stavitski, E.; Petukhov, A. V.;
Gascon, J.; Kapteijn, F.:
"Live encapsulation of a Keggin polyanion in NH₂-MIL-101(Al) observed by in situ time resolved X-ray scattering" *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8578.
- Khan, N. A.; Haque, E.; Jung, S. H.:
"Rapid syntheses of a metal-organic framework material Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2625.
- Khan, N. A.; Kang, I. J.; Seok, H. Y.; Jung, S. H.:
"Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101" *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 1152.
- Kiebach, R.; Pienack, N.; Ordolff, M.-E.; Studt, F.; Bensch, W.:
"Combined In Situ EDXRD/EXAFS Investigation of the Crystal Growth of [Co(C₆H₁₈N₄)] [Sb₂S₄] under Solvothermal Conditions: Two Different Reaction Pathways Leading to the Same Product" *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196.

Kiebach, R.; Pienack, N.; Bensch, W.; Grunwaldt, J.-D.; Michailovski, A.; Baiker, A.; Fox, T.; Zhou, Y.; Patzke, G. R.:

"Hydrothermal Formation of W/Mo-Oxides: A Multidisciplinary Study of Growth and Shape" *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022.

Kim, D. O.; Ahn, G. R.; Jeon, H. J.; Kim, J. S.; Kim, D. W.; Jung, M. S.; Lee, S. W.; Shin, S. H.:

"Synthesis of MOF having functional side group" *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 76.

Kim, M.; Garibay, S. J.; Cohen, S. M.:

"Microwave-assisted cyanation of an aryl bromide directly on a metal-organic framework" *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 729.

Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J.:

"Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks" *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321.

Koch, E.:

"Linear Control of Temperature with Time: A New Approach to Reaction Kinetics" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 225.

Komarneni, S.; Roy, R.; Li, Q. H.:

"Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders" *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393.

Komarneni, S.; Li, Q. H.; Roy, R.:

"Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates" *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1903.

Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung*, 5 Aufl. Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig, **1994**.

Le Bideau, J.; Payen, C.; Palvadeau, P.; Bujoli, B.:

"Preparation, Structure, and Magnetic Properties of Copper(II) Phosphonates. β - $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$, an Original Three-Dimensional Structure with a Channel-Type Arrangement" *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885.

Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.:

"Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework" *Nature* **1999**, *402*, 276.

Liang, J.; Shimizu, G. K. H.:

"A Crystalline Zinc Diphosphonate Metal-Organic Framework with Three-Dimensional Microporosity" *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10449.

Liao, T.-B.; Ling, Y.; Chen, Z.-X.; Zhou, Y.-M.; Weng, L.-H.:

"A rutile-type porous zinc(II)-phosphonocarboxylate framework: local proton transfer and size-selected catalysis" *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1100.

Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates*, 1. Aufl. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1985**.

- Lin, Z.-E.; Zhang, J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y.:
"Syntheses and structures of two new 3D open-framework germanates constructed from $\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ clusters" *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 74, 205.
- Liu, G.-Z.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y.:
" $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{dien})$: An Open-Framework Indate Germanate with One-Dimensional 12-Ring Channels" *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2885.
- Lohse, D. L.; Sevov, S. C.:
" $\text{Co}_2(\text{O}_3\text{P-CH}_2\text{-PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$: A Novel Microporous Diphosphonate with an Inorganic Framework and Hydrocarbon-Lined Hydrophobic Channels" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1619.
- Mallouk, T. E.; Gavin, J. A.:
"Molecular Recognition in Lamellar Solids and Thin Films" *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 209.
- Maniam, P.; Näther, C.; Stock, N.:
"Systematic Hydrothermal Investigation of Metal Phosphonatobenzenesulfonates by High-Throughput Methods" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 24, 3866.
- Maniam, P.; Stock, N.:
"A three-dimensional tin(II) phosphonatobenzenesulfonate with Sn_4O_{12} clusters" *Acta Crystallogr. C* **2011**, C67, m73.
- Maniam, P.; Stock, N.:
"Synthesis and Characterization of the Mixed-Linker Copper(II) Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1145.
- Mao, H.; Gao, X.; Yang, J.; Li, B.:
"A novel one-step synthesis of mesostructured silica-pillared clay with highly ordered gallery organic-inorganic hybrid frame" *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 4655.
- Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*, 5 Aufl. Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**.
- Materials Studio version 5.0, **2009**, Accelrys Inc. San Diego, CA, USA.
- Mehtaa, V. P.; van der Eycken, E. V.:
"Microwave-assisted C–C bond forming cross-coupling reactions: an overview" *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4925.
- Menke, A. G.; Walmsley, F.:
"Transition Metal Coordination Compounds of 2-Aminoethylphosphonic Acid" *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 17, 193.
- Millange, F.; Medina, M. I.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K. M.; Walton, R. I.:
"Time-Resolved In Situ Diffraction Study of the Solvothermal Crystallization of Some Prototypical Metal-Organic Frameworks" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 763.
- Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I.:
"A time-resolved diffraction study of a window of stability in the synthesis of a copper carboxylate metal-organic framework" *CrystEngComm.* **2011**, 13, 103.

- Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. A.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Férey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.:
"Structural Transformations and Adsorption of Fuel-Related Gases of a Structurally Responsive Nickel Phosphonate Metal-Organic Framework, Ni-STA-12"
J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 15967.
- Munn, J.; Barnes, P.; Häusermann, D.; Axon, S. A.; Klinowski, J.:
"In-situ studies of the hydrothermal synthesis of zeolites using synchrotron energy-dispersive X-ray diffraction" *Phase. Transit.* **1992**, 39, 129.
- Nanjo, M.; Sasage, T.; Mochida, K.:
"Synthesis and characterization of alkylgermassequioxanes"
J. Organomet. Chem. **2003**, 667, 135.
- Norby, P.:
"Hydrothermal Conversion of Zeolites: An in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5215.
- Norby, P.; Christensen, A. N.:
"Crystallization in Nonaqueous Media of Co- and Mn-Substituted Microporous Aluminophosphates Investigated by in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction"
Inorg. Chem. **1999**, 38, 1216.
- Olsen, J. S.; Buras, B.; Gerward, L.; Steenstrup, S.:
"A spectrometer for x-ray energy-dispersive diffraction using synchrotron radiation"
J. Phys. E: Sci. Instrum. **1981**, 14, 1154.
- Ouelette, W.; Yu, M. H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J.:
"Structural diversity of the oxovanadium organodiphosphonate system: a platform for the design of void channels" *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3224.
- Patterson, A. L.:
"A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals" *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- Pennington, W. T.:
"DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System"
J. Appl. Cryst. **1999**, 32, 1028.
- Perry, H. P.; Law, J.; Zon, J.; Clearfield, A.:
"Porous zirconium and tin phosphonates incorporating 2,2'-bipyridine as supports for palladium nanoparticles" *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, 149, 172.
- Pielichowski, K.; Njuguna, J.; Janowski, B.; Pielichowski, J.:
"Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Containing Nanohybrid Polymers"
Adv. Polym. Sci. **2006**, 201, 225.
- Pienack, N. Dissertation, Kiel, **2008**, 29.
- Pienack, N.; Näther, C.; Bensch, W.:
"Solvochemical Syntheses of Two New Thiostannates and an In-Situ Energy Dispersive X-ray Scattering Study of Their Formation" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 937.

Pitzschke, D.; Bensch, W.:

"*In₂Ge₆O₁₅(en)₂ : A In-Ge Compound Composed of Germanate Layers Linked by Pillars of In₂O₆N₄ Double Octahedra*"
Angew. Chem. Int. Ed. **2003**, 42, 4389.

Pitzschke, D.; Näther, C.; Bensch, W.:

"*(1,2-DAPH₂)₂Ge₉(OH)₄O₁₈·2H₂O: A New Microporous Germanate Based on the Interconnection of Ge₉O₁₈ Clusters Showing Reversible Water Emission and Uptake*"
Z. Naturforsch. **2003**, 58b, 205."

Poojary, D. M.; Hu, H.-L.; Campbell, F. L.; Clearfield, A.:

"*Determination of crystal structures from limited powder data sets: crystal structure of zirconium phenylphosphonate*" *Acta Crystallgr. Sect. B.* **1993**, 49, 996.

Puff, H.; Franken, S.; Schuh, W. J.:

"*„Hexa-(t-butylgermanium-sesquioxid), ein neuartiges Käfigmolekül“*"
J. Organomet. Chem. **1983**, 256, 23.

Querol, X.; Alastuey, A.; Lopez Soler, A.; Plana, F.; Andres, J. M.; Juan, R.; Ferrer, P.; Ruiz, C. R.:

"*A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis*"
Environmental Sci. Technol. **1997**, 31, 2527.

Rabenau, A.:

"*Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie*"
Angew. Chem. **1985**, 97, 1017.

Reda, S. M.:

"*Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells*" *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2010**, 13, 417.

Rehan, M.; Lai, X.; Kale, G. M.:

"*Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction*" *CrystEngComm.* **2011**, 13, 3725.

Rietveld, H. M.:

"*A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*"
J. Appl. Cryst. **1969**, 2, 65.

Rosenthal, G. L.; Caruso, J.:

"*Synthesis and Reactivity of a New Microporous Lewis Base*"
Inorg. Chem. **1992**, 31, 3104.

Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.:

"*Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*"
Micropor. Mat. **2004**, 73, 3.

Samanamu, C. R.; Zamora, E. N.; Montchamp, J.-L.; Richards, A. F.:

"*Synthesis of homo and hetero metal-phosphonate frameworks from bi-functional aminomethylphosphonic acid*" *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1462.

- Seidlhofer, B.; Pienack, N.; Bensch, W.:
"Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Thiometallate Materials with a Special Focus on Thioantimonates and Thiostannates and in situ X-Ray Scattering Studies of their Formation" *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 937."
- Seo, Y.-K.; Hundai, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S.:
"Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture"
Micropor. Mesopor. Mater. **2009**, 119, 331.
- Serre, C.; Stock, N.; Bein, T.; Férey, G.:
"Synthesis and Characterization of a New Three-Dimensional Lanthanide Carboxyphosphonate: $\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$ "
Inorg. Chem. **2004**, 43, 3159.
- Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G.:
"Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous N,N'-Piperazinebismethylenephosphonates of Aluminum and Titanium"
Chem. Mater. **2006**, 18, 1451.
- Sevastyanova, L. G.; Gulish, O. K.; Stupnikov, V. A.; Genchel, V. K.; Kravchenko, O. V.; Bulychev, B. M.; Lunin, R. A.; Tarasov, V. P.:
"Structure and properties of solid solutions in the Mg-Al-B system"
Cent. Eur. J. Phys. **2012**, 10, 189.
- Sharma, C. V. K.; Clearfield, A.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.:
"Deprotonation of Phosphonic Acids with M^{2+} Cations for the Design of Neutral Isostructural Organic-Inorganic Hybrids" *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2885.
- Sharp, J.H.; Brindley, G.W.; Achar, B.N.N.:
"Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations"
J. Am. Ceram. Soc. **1966**, 49, 379.
- Sheldrick, G. M.: "A short history of SHELX" *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M.:
"Phosphonate and Sulfonate Metal Organic Frameworks"
Chem. Soc. Rev. **2009**, 38, 1430.
- Smaart, L.; Moore, E. *Einführung in die Festkörperchemie*, 1 Aufl. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- Sonnauer, A.; Näther, C.; Höpfe, H. A.; Senker, J.; Stock, N.:
"Systematic investigation of lanthanide phosphonatoethanesulfonate framework structures by high-throughput methods, $\text{Ln}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (Ln=La-Dy)"
Inorg. Chem. **2007**, 46, 9968.
- Sonnauer, A. *Dissertation*, Kiel, **2008**, 15.
- Sonnauer, A.; Stock, N.:
"Complex Hydrothermal Reaction Systems: A Systematic Investigation of Copper Phosphonatoethanesulfonates by High-Throughput Methods"
Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 32, 5038.

Sonnauer, A.; Stock, N.:

"Synthesis and characterization of 2-phosphonoethanesulfonic acid and a barium-hydrogenphosphonatoethanesulfonate-BaH(O₃P-C₂H₄-SO₃)"
J. Solid State Chem. **2008**, 181, 473.

Sonnauer, A.; Feyand, M.; Stock, N.:

"Synthesis of 4-Phosphonobutanesulfonic Acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods"
Cryst. Growth Des. **2009**, 9, 586.

Sonnauer, A.; Stock, N.:

"High-throughput investigation and characterization of strontium-phosphonatoethanesulfonates" *Solid State Sci.* **2009**, 11, 358.

Spek, A. L.:

"Single-crystal structure validation with the program PLATON"
J. Appl. Cryst. **2003**, 36, 7.

Stock, N.; Bein, T.:

"High-Throughput Synthesis of Phosphonate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds under Hydrothermal Conditions" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 749.

Stock, N.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K.:

"The hybrid open-framework of tin(II) phosphonopropionate oxalate, Sn₄(O₃PCH₂CH₂CO₂)₂(C₂O₄)" *Chem. Commun.* **2000**, 2277.

Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T.:

"A new calcium tetrakisphosphate containing small pores, Ca[(HO₃PCH₂)₂N(H)-CH₂C₆H₄CH₂-N(H)(CH₂PO₃H)₂]-2H₂O" *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, 69, 65.

Stock, N.; Jargstorff, C.; Wriedt, S.:

"Two New Crystalline Organogermanate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 572.

Tanabe, K. K.; Cohen, S. M.:

"Modular, Active, and Robust Lewis Acid Catalysts Supported on a Metal-Organic Framework" *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6766.

Thaker, B.T.; Barvalia, R.S.:

"Microwave assisted synthesis and characterization of unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes of VO(IV) and MoO(V)" *Spectrochim. Acta A.* **2011**, 84, 51.

Thompson, M. E.:

"Use of Layered Metal Phosphonates for the Design and Construction of Molecular Materials" *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1168.

Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S.:

"Microwave Synthesis of Nanoporous Materials" *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 296.

Tsai, T. G.; Shih, H. C.; Liao, S. J.; Chao, K. J.:

"Well-aligned SAPO-5 membrane: preparation and characterization"
Micropor. Mesopor. Mater. **1998**, 22, 333.

Tsutsui, M.; Kakimoto, N.; Axtell, D.D.; Oikawa, H.; Asai, K.:
"Crystal Structure of Carboxyethylgermanium Sesquioxide"
J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 8287.

Turner, A.; Jaffrès, P.-A.; MacLean, E. J.; Villemin, D.; McKee, V.; Hix, G. B.:
"Hydrothermal synthesis and crystal structure of two Co phosphonates containing
trifunctional phosphonate anions: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2$ and $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-}$
 $\text{NC}_4\text{H}_7\text{-CO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ " *Dalton Trans.* **2003**, 1314.

Walton, R.:
"Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials"
Chem. Soc. Rev. **2002**, 31, 230.

Walton, R. I.; Loiseau, T.; O'Hare, D.; Férey, G.:
"An in Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Study of the Hydrothermal Crystalliza-
tions of Open-Framework Gallium Oxyfluorophosphates with the ULM-3 and ULM-4
Structures" *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3201.

Walton, R. I.; O'Hare, D.:
"An in Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Study of the Hydrothermal Crystalliza-
tion of Zeolite A. 2. Effect of Deuteration on Crystallization Kinetics"
J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 91.

Walton, R. I.; Millange, F.; O'Hare, D.:
"An in Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Study of the Hydrothermal Crystalliza-
tion of Zeolite A. 1. Influence of Reaction Conditions and Transformation into Soda-
lite" *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 83.

Walton, R. I.; Munn, A. S.; Guillou, N.; Millange, F.:
"Uptake of Liquid Alcohols by the Flexible Fe^{III} Metal-Organic Framework MIL-53 Ob-
served by Time-Resolved In Situ X-ray Diffraction" *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 7069.

Wang, C.-M.; Lin, C.-H.; Yang, C.-W.; Lii, K.-H.:
"Zinc Germanates Incorporating Organic Amine Ligands: Solvothermal Synthesis and
Structural Characterization of $\text{Zn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ and
 $\text{ZnGe}_2\text{O}_5(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ " *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5783.

Wang, H.; Zhang, H. R.; Zhu, J. J.:
"A microwave assisted heating method for the rapid synthesis of sphalrite-type mer-
cury sulfide nanocrystals with different sizes" *J. Cryst. Growth* **2001**, 233, 829.

Wang, W.; Lofgreen, J. E.; Ozin, G. A.:
"Why PMO? Towards Functionality and Utility of Periodic Mesoporous Organosilicas"
Small **2010**, 6, 2634.

Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A.:
"Extending the Pore Size of Crystalline Metal Phosphonates toward the Mesoporous
Regime by Isostructural Synthesis" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1266.

Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M.:
"Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorgan-
ic solids" *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.

WinXPOW version 2.11, **2005**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.

Wroblewski T.; Clauß, O.; Crotack, H.-A.; Ertel, A.; Fandrich, F.; Genzel, C.; Hradil, K.; Ternes, W.; Woldt, E.:
"A new diffractometer for materials science and imaging at HASYLAB beamline G3",
Nucl. Instrum. Meth. A **428**, **1999**, 570.

X-Area version 1.44, **2008**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.

Xie, Z. G.; Ma, L. Q.; deKrafft, K. E.; Jin, A.; Lin, W. B.:
"Porous Phosphorescent Coordination Polymers for Oxygen Sensing"
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *13*, 922.

XPREP version 5.1, **1997**, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA.

X-RED version 1.19, X-SHAPE version 1.06, X-Step32 version 1.05b, **1999**, Stoe & Cie, GmbH, Darmstadt, Germany.

Xu, X.; Wang, P.; Hao, R.; Gan, M.; Sun, F.; Zhu, G.-S.:
"Synthesis and characterization of a novel three-dimensional open-framework: Metal diphosphonate, $Zn[HO_3PCH_2(C_6H_4)CH_2PO_3H]$ " *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 68.

Xu, Y.; Maddox, P. J.; Couves, J. W.:
"The Synthesis of SAPO-34 and CoSAPO-34 from a Triethylamine-Hydrofluoric Acid-Water System" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 425.

Yao, K.; Imai, Y.; Shi, L. Y.; Dong, A. M.; Adachi, Y.; Nishikubo, K.; Abe, E.; Tateyama, H.:
"The functional layered organosilica materials prepared with anion surfactant templates" *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *285*, 259.

Zakowsky, N.; Wheatley, V.; Bull, I.; Attfield, M. P.; Morris, R. E.:
"Synthesis and structure of an aluminium 3-aminopropylphosphonate sulfate hydrate" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2899.

Zhou, Y.; Pienack, N.; Bensch, W.; Patzke, G. R.:
"The Interplay of Crystallization Kinetics and Morphology in Nanostructured W/Mo Oxide Formation: An in situ Diffraction Study" *Small* **2009**, *5*, 1978.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Doktorvater – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch, weder an der CAU Kiel noch an einer anderen Hochschule, unternommen habe.

Kiel, Januar 2012

Curriculum Vitae

CORINNA SCHMIDT



Persönliche Daten

Geburtsdatum: 03.04.1982
Geburtstort: Wolfenbüttel
Familienstand: ledig

Ausbildung

07/2007 – 03/2012	Promotion am Institut für Anorganische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. <i>„Systematische Hochdurchsatz- und in situ EDXRD-Untersuchungen neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen: Metall-Organogermanate und Metall-Aminoalkylphosphonate“</i>
04/2002 – 05/2007	Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
05/2007	Abschluss Diplom-Chemikerin <i>„Synthese und Charakterisierung von core-shell-Partikeln auf der Basis von mesoporösem Siliciumdioxid“</i>
10/2001 – 03/2002	Studium des höheren Lehramts für <i>Mathematik und Chemie</i> an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
08/1994 – 06/2001	Gymnasium Neue Oberschule in Braunschweig Abschluss