

**Anorganisch-Organische Hybridverbindungen:
Entdeckung, Optimierung, Charakterisierung und
Anwendung**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Felicitas Niekel

Kiel, 2014

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Norbert Stock
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	11.04.2014
Zum Druck genehmigt:	11.04.2014
Gez.	Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl
	<i>Der Dekan</i>

Anorganisch-Organische Hybridverbindungen: Entdeckung, Optimierung, Charakterisierung und Anwendung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese neuer und der Syntheseoptimierung bekannter aluminiumhaltiger Metall-Organischer Gerüstverbindungen (Al-MOFs) sowie der Implementierung ultraschallgestützter Synthesen in den Arbeitsablauf der Hochdurchsatzmethodik. Das System $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{cis-H}_2\text{CDC} / \text{trans-H}_2\text{CDC} / \text{Lösungsmittel}$ (H_2CDC : 1,4-Cyclohexandicarbonsäure) wurde mit den am Arbeitskreis etablierten Hochdurchsatzmethoden, die auf solvothermale Reaktionen spezialisiert sind, untersucht. Es wurden zwei neue kristalline Verbindungen gefunden, die aus Ketten *trans*-eckenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder aufgebaut sind, welche über entweder *cis*- oder *trans*- CDC^{2-} -Ionen miteinander verknüpft sind. Bei der Verbindung, die *trans*- CDC^{2-} -Ionen enthält, handelt es sich um einen mikroporösen MOF mit interessanten Sorptionseigenschaften: In Abhängigkeit der Menge und Art eingelagerter Gastmoleküle ändert sich das Elementarzellvolumen und damit die Gitterpositionen der Atome reversibel und ohne merklichen Verlust der Kristallinität — $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})]$ (genannt CAU-13) „atmet“. Neben der detaillierten Aufklärung der Eigenschaften von CAU-13 wurden auch kinetische Untersuchungen zur Kristallisation mittels *in-situ*-EDXRD (energie-dispersive Röntgenbeugung) durchgeführt. An CAU-13 wurde der Einsatz des auf dem lokalen Optimierungs-Algorithmus BOBYQA basierenden Computerprogramms CHRYSOP zur gezielten Verkleinerung der Partikelgröße erprobt. Die Partikelgröße von $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{BDC-NH}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CAU-1-NH₂) wurde in Abhängigkeit der Änderung physikalischer und chemischer Parameter untersucht. Der Einsatz einer Monocarbonsäure als Modulator zeigte eine Verkleinerung der kristallinen Domänen des Produkts bei nahezu gleichbleibendem hydrodynamischen Durchmesser der Partikel. Durch unregelmäßigere Partikelform wurden hierarchische Mesoporen in diesen Produkten generiert. Die Erkenntnisse aus dieser Studie wurden genutzt, um Dispersionen von CAU-1-NH₂ herzustellen, die für den Aufbau photonischer Kristalle, sogenannter Bragg-Stacks eingesetzt wurden. Zur Untersuchung des Systems $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2$ (HEDP)/ $\text{H}_2\text{O} / \text{KOH}$ wurden Hochdurchsatzmethodik und ultraschallgestützte Synthese kombiniert. Es wurden drei neue Verbindungen, $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$, in Abhängigkeit des pH-Wertes des Reaktionsgemisches und der Reaktionszeit erhalten. Die ultraschallgestützten Synthesen wurden mit Synthesen bei erhöhten Temperaturen und unter Bewegung des Reaktors verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass der Haupteinfluss des Ultraschalls auf die Reaktionsbeschleunigung in der besseren

Durchmischung der Edukte und der schnelleren Auflösung fester Intermediate liegt.

Inorganic-Organic Hybrid Compounds: Discovery, Optimisation, Characterisation and Application

This thesis deals with the synthesis of new and the synthesis optimisation of known aluminum containing Metal-Organic Frameworks (Al-MOFs) as well as the implementation of ultrasound-assisted syntheses into a high-throughput workflow. The system $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{cis-H}_2\text{CDC} / \text{trans-H}_2\text{CDC} / \text{solvent}$ (H_2CDC : 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid) was explored applying high throughput methods specially made for the investigation of solvothermal reactions. Two new crystalline compounds built up of chains of *trans*-corner sharing AlO_6 -octahedra were discovered. The chains are either connected by *cis*- or *trans*- CDC^{2-} ions. The compound based on *trans*- CDC^{2-} is a microporous MOF with interesting sorption properties: Depending on the presence of guest molecules the unit cell volume and atomic positions change reversibly and without a remarkable loss of crystallinity — $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})]$ (denoted CAU-13) „breathes“. Besides the detailed characterisation of the properties of CAU-13 investigations on the crystallisation kinetic were performed with *in situ* EDXRD experiments. Furthermore the computer program CHRY-SOP based on the local optimisation algorithm BOBYQA was used to reduce the particle size of CAU-13. The influence of certain physical and chemical reaction parameters on the particle size of $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{BDC-NH}_2)_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (CAU-1-NH₂) was also determined. The use of a monocarboxylic acid as modulator allowed to decrease the size of the product's crystalline domains while maintaining the particles' hydrodynamic diameter. By the irregular shape of the particles hierarchical mesopores were generated in these products. The findings of this study were used to prepare dispersions of CAU-1-NH₂, which were applied in the construction of photonic crystals, so called Bragg Stacks. To investigate the system $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2$ (HEDP) / $\text{H}_2\text{O} / \text{KOH}$ high-throughput methods were combined with the concept of ultrasound-assisted synthesis. Three new crystalline compounds, $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$, were found depending on the pH of the reaction mixture and the sonication time. The ultrasound-assisted syntheses were compared to syntheses carried out at elevated temperatures and under agitation. It was found that the main contribution of ultrasound to the increased reaction times is due to better mixing and the faster dissolution of solid intermediates.

Danksagung

Diese Doktorarbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe vieler, bei denen ich mich bedanken möchte:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Stock danke ich für die Betreuung dieser Arbeit mit allem was dazugehört: Unterstützung, Vertrauen, Diskussionen.

Dem gesamten Arbeitskreis Stock gebührt großer Dank für den guten kollegialen Zusammenhalt in guten wie in schlechten Zeiten und auch für die Hilfsbereitschaft im wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Bereich. Insbesondere danke ich Dr. Mark Feyand und Dr. Helge Reinsch für neun Jahre gemeinsamen Studiums, davon vier auf engstem Raum.

Ich danke allen, die durch verschiedene Messungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Antje Modrow, Christian Stoltenberg, Nele Reimer und Jana Timm für die Sorptionsmessungen, der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie, Dr. Adam Wutkowski, Nicola Herzberg, Felix Niefind, Michael Hinz und Jessica Hilbert für die thermogravimetrischen Messungen und der NMR-Abteilung des Otto-Diels-Instituts für Organische Chemie. Ferner bedanke ich mich bei der Werkstatt und Herrn Puddig für die Instandhaltung und -setzung diverser Geräte und Gebrauchsgegenstände.

Herrn Prof. Dr. Bensch und seinem Arbeitskreis danke ich für die Bereitstellung der Apparatur und das Know-How bezüglich der *in-situ*-EDXRD-Experimente. Allen Kollegen, mit denen ich Zeit am DESY verbringen durfte, danke ich für die besonderen Nächte und Tage.

Ich danke meinen Kooperationspartnern für die interessanten Denkanstöße und die vielen tollen Ergebnisse, die aus gemeinsamen Projekten hervorgingen. Insbesondere möchte ich Dr. Alexandra Lieb (OvGU Magdeburg) für die unkomplizierte Durchführung verschiedenster Röntgenbeugungsexperimente und ihre großzügige Gastfreundschaft danken. Anna Ranft (LMU München) danke ich für die angenehme Kooperation auf dem Gebiet der „kleinen MOFs“. Frederik Vermoortele (KU Leuven) sei für die bedeutsame Frage „Would it be possible to build a MOF from hydrated terephthalic acid?“ gedankt...

...Darauf aufbauend danke ich Maximilian Ackermann und Paul Guerrier dafür, dass sie mich im Rahmen der Bachelorarbeit bzw. des internationalen Praktikums maßgeblich dabei unterstützt haben, Frederiks Frage mit „ja“ zu beantworten.

Den Sekretärinnen Cornelia Möller, Bettina Köpke-Borowski, Ines Pohlmann und Ute Sobotta sei für ihre vielen sichtbaren und unsichtbaren Hilfen (und den ein oder anderen Kaffee) gedankt. Ganz großer Dank gilt auch „unserer“ Britta Bahn, die für den Arbeitskreis Stock mehr leistet als wir jemals wieder zurückgeben können.

Nikola Schmitz danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Fachbibliothek. Dem ganzen Bibliotheksteam sei für das Beschaffen einzelner Artikel genauso gedankt wie für die Routinearbeit im Bestand.

Nicht zuletzt bedanke ich mich von Herzen bei meiner Familie und meinen Freunden - aus unterschiedlichsten Gründen. Danke für alles.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	IX
I. Allgemeiner Teil	1
1. Einleitung	3
2. Präparative Methoden	7
2.1. Solvothermalsynthese	7
2.1.1. Mikrowellenunterstützte Solvothermalsynthese	8
2.1.2. Hochdurchsatzmethodik in der Solvothermalsynthese	10
3. Charakterisierungsmethoden	15
3.1. Röntgenbeugung	18
3.1.1. Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten	20
3.2. <i>In-situ</i> -Methoden	26
3.2.1. <i>In-situ</i> -Röntgenbeugung	26
II. Spezieller Teil	33
4. Synthese und Charakterisierung von aluminiumbasierten Metall-Organischen Gerüstverbindungen	35
4.1. Poröse Metall-Organische Gerüstverbindungen	35
4.1.1. „Atmende“ Metall-Organische Gerüstverbindungen	42
4.1.2. Aluminiumhaltige Metall-Organische Gerüstverbindungen	49
4.2. <i>In-situ</i> -Untersuchungen an Metall-Organischen Gerüstverbindungen	56

4.3. Ergebnisse	61
4.3.1. Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies	61
4.3.2. Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)]	70
4.3.3. Computer-Assisted Synthesis Optimisation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Using the Local Optimisation Algorithm BO-BYQA	83
4.3.4. Beeinflussung der Partikelgröße von CAU-1	107
4.3.5. Toward Combinatorial Sensing: MOF-based Multilayers for Enhanced Analyte Specificity	127
5. Synthese neuer Metall-Bisphosphonate	139
5.1. Ergebnisse der Synthese neuer Metall-Bisphosphonate	150
5.1.1. Discovery of New Calcium Etidronates Employing Ultrasound Adapted High-Throughput Methods	150
6. Zusammenfassung	159
6.1. Synthese und Charakterisierung neuer Al-MOFs	161
6.2. Syntheseoptimierung bestehender Al-MOF-Systeme	163
6.3. Anwendung einer neuartigen Kombination aus Hochdurchsatzmethoden und ultraschallgestützter Synthese	165
7. Ausblick	169
Literaturverzeichnis	173
Eidesstattliche Erklärung	189
III. Anhang	191

Abkürzungsverzeichnis

ATP	Adenosintriphosphat
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BiPy	4,4'-Bipyridin
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BS	Bragg-Stack
CAU	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
CMK	Carbon Mesostructures at KAIST
CP	Coordination Polymer
CPO	Coordination Polymer from Oslo
CSD	Cambridge Structural Database
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Triethylendiamin
DEA	Diethylamin
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differentialthermoanalyse
DUT	Dresden University of Technology
EDXRD	energie dispersive Röntgenbeugung
EDX	energie dispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie
H ₂ BDC	1,4 -Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure
H ₂ BPDC	Biphenyldicarbonsäure
H ₂ CDC	1,4-Cyclohexandicarbonsäure
H ₂ NDC	Napthalindicarbonsäure
H ₂ TBPDC	2,5-Thiophendicarbonsäure
H ₂ TCPP	Tetra-(4-carboxyl-phenyl)-porphyrin
H ₃ BTB	1,3,5 -Benzoltrisbenzoesäure
H ₃ BTC	1,3,5 -Benzoltricarbonsäure, Trimesinsäure
H ₄ BTEC	1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure
H ₄ L	1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, Etidronsäure
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HD	Hochdurchsatz
HKUST	Hong-Kong University of Science and Technology

IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
KAIST	Korean Advanced Institute of Science and Technology
LMU	Ludwig-Maximilians-Universität München
LP	large pore
MBP	Methylenbisphosphonate
MIL	Materiaux de l'Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
MW-	Mikrowellen-
NMR	Kernresonanz
NP	narrow pore
PCP	Porous Coordination Polymer
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglycol
pia	<i>N</i> -(3-Pyridyl)-isonikotinamid
PMO	Periodic Mesoporous Organosilica
PMS	Periodic Mesoporous Silica
SEM	Rasterlektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
UiO	Universitet i Oslo
US-	Ultraschall-
VNP	very narrow pore
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

Teil I.

Allgemeiner Teil

1 | Einleitung

Poröse Materialien faszinieren schon seit langem die akademische und industrielle Forschung. Die mikroporösen (Porendurchmesser < 2 nm) Zeolithe, kristalline Alumosilicate, aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, kommen in der unbelebten Natur vor, können aber auch in einer großen strukturellen Vielfalt synthetisch hergestellt werden. In der Datenbank der International Zeolite Association (IZA) sind mittlerweile mehr als 200 unterschiedliche Zeolithstrukturtypen bekannt.^[1] Die durch den Austausch von Si^{4+} - durch Al^3 -Ionen entstehende negative Ladung des Gerüsts wird durch Kationen in den Poren ausgeglichen. Die Anwendung als Ionentauscher basiert auf diesem Effekt. Weitere Anwendungen von Zeolithen liegen in der Katalyse, als Molekularsieb oder Trocknungsmittel.^[2] Da die Wasseradsorption exotherm verläuft, können zeolithische Materialien nicht nur zur Trocknung, sondern auch als Wärme- oder Kühlmittel verwendet werden. Das Material erhitzt sich bei der Adsorption, der Ort, aus dem das Wasser zur Adsorption stammt, kühlt jedoch ab. Anwendung findet dieses Verhalten in selbstkühlenden Bierfässern, aber auch in speziellen umweltfreundlichen Geschirrspülern, Wärmepumpen und als Speicher für thermische Energie.^[3,4]

Eine Porengrößenordnung größer (Porendurchmesser 2–50 nm) sind die amorphen periodisch geordneten mesoporösen Silicaverbindungen (*Periodic Mesoporous Silica*, PMS), deren Erforschung mit der M41s-Familie Anfang der 90er Jahren des letzten Jahrhunderts ihren Ursprung nahm. Während Zeolithstrukturen molekular templatiert werden, übernehmen hier Verbände von Tensiden die Templatfunktion.^[5] Mit den geordneten mesoporösen Organosilica (*Periodic Mesoporous Organosilica*, PMO) wurde die Brücke zur Funktionalisierung der mesoporösen Silica geschlagen.^[6] Die Verwendung der über templatgesteuerte Synthese erhaltenen PMS selbst als Templat für die Synthese mesoporöser Kohlenstoffverbindungen wurde im Jahr 1999 mit den CMK-Verbindungen (*Carbon Mesostuctures at KAIST*, the Korean Advanced Institute of Science and Technology) eingeführt.^[7]

Immer neue Anwendungsmöglichkeiten stellen immer höhere Ansprüche an Materialien. Aus dem weiten Feld der anorganisch-organischen Hybridverbindungen heben sich vor allem die porösen Metall-Organischen Gerüstverbindungen (*Metal-Organic Frameworks*) heraus. Ihr modularer Aufbau erlaubt es, Porengröße, -form und -funktionalität

zu variieren und sollte demnach eine Maanpassung an die Ansprüche der Anwendungen ermöglichen. Im Gegensatz zu den erstgenannten Materialien werden MOFs in der Regel templatfrei synthetisiert. Die Porosität ergibt sich aus der Verknüpfung der organischen Linker mit den anorganischen Baueinheiten zu einem Gerüst. Die Porengröße der meisten MOFs liegt im oberen Mikroporenbereich, es sind jedoch auch einige mesoporöse MOFs bekannt. MOFs sind kristalline Verbindungen mit teilweise riesigen Elementarzellen (MIL-101: $\sim 700000 \text{ \AA}^3$ ^[8]). *M. O’Keeffe* würdigte die Arbeit seines Kollegen *O. M. Yaghi*, einem Pionier der MOFs, aus dessen Arbeitskreis auch die bekannte Verbindung MOF-5 stammt, mit den Worten „there are simply too many atoms“, womit er auf ein Zitat Kaiser Joseph II. in Bezug auf Mozarts Werke anspielte.^[9] Der Ausspruch bezog sich jedoch auf MOF-2 und -3 mit Elementarzellen von nur 570 \AA^3 und 845 \AA^3 .^[10,11]

Die großen Elementarzellen und Elementarzellinhalte erschweren die Strukturaufklärung dieser Verbindungen. Ein weiteres Problem ist, dass die hochporösen MOFs metastabile Phasen darstellen und daher häufig nicht als Einkristalle, sondern als mikrokristallines Pulver anfallen. Während die Strukturlösung von Verbindungen mit großen Elementarzellen aus Röntgenbeugungsdaten an Einkristallen bereits nicht trivial ist, stellt die Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten wegen des geringeren Informationsgehalts eine um so größere Herausforderung dar. Dass jedoch immer mehr Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten gelöst werden können, liegt zum einen an der immer besseren Qualität der Datensätze durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung in Kombination mit empfindlichen Detektoren. Mittels Elektronenbeugung können auch von kleinsten Kristallen (nm-Bereich) Beugungsbilder aufgenommen werden, welche zur Strukturaufklärung genutzt werden können. Zum anderen helfen moderne Computerprogramme auf immer leistungsfähigeren Systemen bei der Strukturaufklärung.

Die Verfügbarkeit der hochenergetischen Synchrotronstrahlung erlaubt die Charakterisierung von Produkten während der Entstehung mit *in situ*-Röntgenbeugungsmethoden, da dickwandige Reaktionsgefäße der Intensität von üblichen Laborröntgenquellen wörtlich im Weg stehen.^[12] Solche Experimente können Einblicke in das Reaktionsgeschehen ermöglichen. Mit der Beobachtung von Prekursoren oder kurzlebigen Intermediaten kann gegebenenfalls sogar ein Reaktionsmechanismus aus den *in-situ*-Experimenten abgeleitet werden.^[13]

Neben den modernen Methoden in der Charakterisierung von Verbindungen stehen auch neue Methoden zur Synthese zur Verfügung. Während noch vor 150 Jahren die Erfindung des Bunsenbrenners die Forschung revolutionierte, stehen heute mit Mikrowellenstrahlung^[14,15] und Ultraschall^[16,17] wieder neue Methoden für den Energieeintrag

ins Reaktionsgemisch bereit. Gefragt sind hier insbesondere umweltfreundliche Methoden, in denen möglichst wenig Energie als Abwärme verlorengeht.

Doch nicht nur im Bereich der Methoden gab es viel Raum für Entwicklung. Durch die Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten werden verschiedenste Anforderungen an das einzusetzende Material gestellt. Während zur Strukturaufklärung am besten möglichst große Einkristalle eines Stoffes entstehen sollten, sind die Anforderungen an die Morphologie hinsichtlich der Anwendbarkeit variabel. Nanopartikuläre Materialien stehen wegen der interessanten Eigenschaften durch das enorme Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis im Blickfeld der Materialforscher.^[18] Membranen und Fasern bestehen in einer bzw. zwei Dimensionen nur aus wenigen Elementarzellen. Nanopartikel sind in allen drei Dimensionen nicht größer als 100 nm und zeichnen sich durch im Vergleich zum Volumenmaterial (*bulk material*) besondere Eigenschaften aus: Aufgrund des sehr hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses sind z. B. der Schmelzpunkt, die Reaktivität sowie optische und magnetische Eigenschaften des Materials verändert. Fälschlicherweise werden die Nanomaterialien in der Literatur von kolloidalen Systemen, bei denen mindestens eine Dimension < 1000 nm ist, nicht eindeutig abgegrenzt. Um kolloidale Materialien interessanter wirken zu lassen, werden sie schnell mit dem Präfix „Nano-“ versehen. Andererseits beschäftigt sich die klassische Kolloidchemie seit Jahrhunderten auch mit Nanomaterialien wie Goldsolen unterschiedlicher Färbung. Um Volumenmaterial in industriellen Prozessen, z. B. in der Katalyse oder der Gastrennung/ -speicherung sinnvoll einsetzen zu können, wird mikrokristallines Pulver beispielsweise zu Pellets gepresst oder in Membranen eingebracht. HKUST-1-Pellets, von der BASF vertrieben unter dem Namen Basolite C300 wurden als Erdgasspeicher im Tank eines Autos (VW Caddy EcoFuel) im Rahmen des EcoFuel-Wettbewerbs auf der Strecke Berlin-Bangkok erprobt. Mit einer Polymermembran, die den Magnesium-MOF Basolite M050 enthielt, konnte der Reifungsprozess von Bananen durch die Adsorption des während der Reifung entstehenden Ethens gegenüber einer Referenzprobe deutlich verlangsamt werden.^[19]

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von aluminiumhaltigen MOFs: Mittels Hochdurchsatzmethoden sollte aufgeklärt werden, ob die meist auf starren aromatischen Linkern basierenden MOFs auch mit der flexiblen aliphatischen Cyclohexandicarbonsäure zugänglich sind. Die Synthese von CAU-1 sollte hinsichtlich einer kleinen Partikelgröße für die Anwendbarkeit in Sensormaterialien optimiert werden. Ferner sollte die ultraschallgestützte Synthese neuer Materialien mit Hochdurchsatzmethoden kombiniert und an einem Modellsystem angewandt werden.

2 | Präparative Methoden

Die zur Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen benötigte Energie kann dem Reaktionsgemisch auf unterschiedlichste Weise zugeführt werden.^[20] Im Bereich der MOF-Synthese sind mittlerweile einige unkonventionelle Synthesemethoden veröffentlicht worden: *Pichon und James* beschreiben die Synthese einer Vielzahl bekannter MOFs unter mechanochemischen Reaktionsbedingungen in Kugelmøhlen, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie (nahezu) ohne Lösemittel vonstatten gehen.^[21] Auch eine Reihe zeolithischer Imidazolatgerüste (ZIFs) konnte durch Zermahlen synthetisiert werden.^[22] Nasschemische Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur^[23–25] oder nur leicht erhöhten Temperaturen in offenen Gefäßen sind genauso bekannt wie Reaktionen, bei denen die Energie über Ultraschall^[26–28] erzeugt wird. Vor allem im Bereich der Al-MOFs kann das gewünschte Produkt jedoch häufig nur im abgeschlossenen System bei hohen Drücken und oberhalb des Siedepunkts des Lösemittels, also mittels Solvothermalsynthese, der Standardmethode zur Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen, erhalten werden. Daher wird im Folgenden die Solvothermalsynthese genauer beschrieben.

2.1. Solvothermalsynthese

Solvothermalsynthesen sind u. a. aus der Zeolithsynthese oder Fertigung von Quarz-Einkristallen bekannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ein Reaktionsgemisch in einem abgeschlossenen Reaktor auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes mindestens eines der beteiligten Lösemittel erhitzt wird. In Abhängigkeit des eingesetzten Lösemittels und der Temperatur können im Reaktor sehr hohe Drücke (autogener Druck) entstehen und die Eigenschaften des Lösemittels verändern sich drastisch.^[29] Das Verhalten von Wasser unter solvothermalen Bedingungen ist weitgehend erforscht: Mit Druck und Temperatur nimmt das Ionenprodukt von Wasser stark zu. Man geht davon aus, dass Wasser bei 1000 °C und 150-200 kbar vollständig dissoziiert vorliegt. Die Dielektrizitätskonstante steigt zwar mit steigendem Druck, sinkt jedoch bei Temperaturerhöhung, wobei der letztgenannte Effekt überwiegt. Durch die Abnahme der Viskosität bereits bei moderaten Temperaturen und Drücken ist die Beweglichkeit von Ionen und Molekülen im

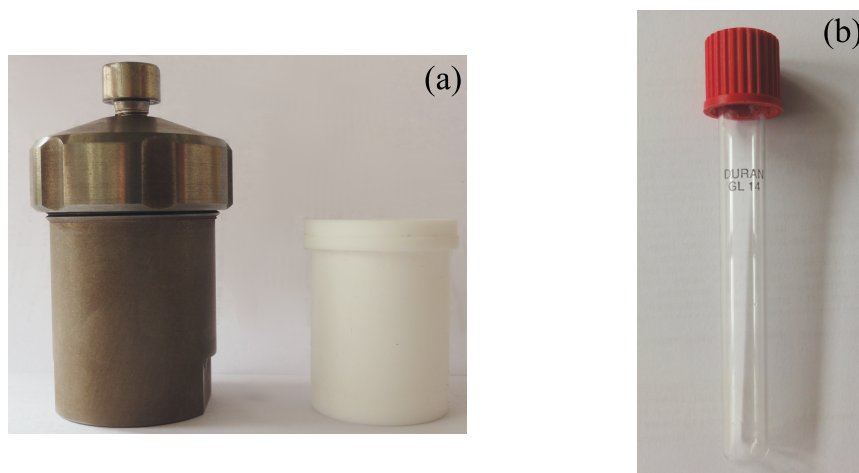


Abb. 2.1.: Reaktortypen für die Solvothermalsynthese. (a) Stahlautoklav mit Teflon[®]-Einsatz (Füllvolumen: 32 mL); (b) Pyrex[®]-Glasreaktor (Füllvolumen: 10 mL).

Vergleich zu Normalbedingungen stark erhöht. So können mittels Solvothermalsynthesen auch schwerlösliche Komponenten zur Reaktion gebracht werden. Wenn die Edukte in Wasser nicht hinreichend löslich sind (Löslichkeit kleiner als 2-5 %), kann die Löslichkeit der Komponenten durch Mineralisatoren wie Säuren, Basen und leicht lösliche Komplexbildner noch erhöht werden.^[30]

Gegenüber konventionellen (Hochtemperatur-)Methoden bieten Solvothermalsynthesen vor allem die folgenden Vorzüge:

- reduzierte Reaktionszeit im Vergleich zu Fest-Fest-Reaktionen
- Zugänglichkeit von Verbindungen mit schwer einstellbaren Oxidationsstufen
- Synthese von Tieftemperaturphasen
- gezielte Synthese von metastabilen Verbindungen
- häufig Erhalt von Einkristallen hinreichender Größe

Solvothermalsynthesen stellen jedoch an das Reaktionsgefäß enorme Ansprüche hinsichtlich Drucksicherheit und Korrosionsbeständigkeit. Häufig werden Stahlautoklaven mit einem Reaktionseinsatz aus Teflon[®] oder dickwandige Glasgefäße verwendet. Beide Reaktortypen sind in Abbildung 2.1 gezeigt.

2.1.1. Mikrowellenunterstützte Solvothermalsynthese

Seit ca. 30 Jahren werden organische Synthesen neben der konventionellen Methode, dem Erhitzen unter Rückfluss im Ölbad, auch mikrowellenunterstützt durchgeführt.^[15,31] Es

konnte beobachtet werden, dass bei drastisch verkürzten Reaktionszeiten die Ausbeute und die Produktreinheit erhöht werden konnten. Bereits in den 90er Jahren wurden auch anorganische Synthesen mikrowellenunterstützt durchgeführt.^[14] Mittlerweile ist die mikrowellenunterstützte Synthese eine gängige Methode in der Präparation poröser Materialien^[32–34] oder von Nanopartikeln.^[35,36] Mikrowellenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von 0.3 bis 300 GHz. Haushaltsübliche Mikrowellenöfen und für chemische Synthesen verwendete Mikrowellenreaktoren arbeiten bestimmungsgemäß bei einer Frequenz von 2.45 GHz, um Störungen im Radar- und Telekommunikationsnetz auszuschließen.^[31]

Das Prinzip der mikrowellenunterstützten Synthese beruht auf dem sogenannten „dielektrischen Erhitzen“ durch Wechselwirkung der elektrischen Komponente der Mikrowellenstrahlung mit dem Reaktionsgemisch. Dipole und Ionen richten sich gemäß dem angelegten Feld aus. Da das Feld oszilliert, wird eine Bewegung der Dipole bzw. Ionen hervorgerufen. Durch Reibung und Dielektrizitätsverlust wird Wärme frei. Das Reaktionsgemisch heizt sich sozusagen von innen auf.^[15] Das Erhitzen mittels eines Ölbad oder elektrischen Ofens erfolgt im Gegensatz dazu von außen. Die Fähigkeit, unter Mikrowellenbestrahlung Wärme zu erzeugen ist ein Stoffcharakteristikum, welches maßgeblich von den dielektrischen Eigenschaften des Stoffes abhängt. Diese Fähigkeit wird über den Verlustfaktor $\tan \delta$ ausgedrückt.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.1)$$

Je größer das Verhältnis aus dem Dielektrizitätsverlust ϵ'' und der Dielektrizitätskonstante ϵ' ist, umso schneller heizt ein Stoff sich unter Mikrowellenbestrahlung auf. Zu den stark mikrowellenabsorbierenden Stoffen gehören u. a. Methanol ($\tan \delta = 0.659$), Dimethylsulfoxid ($\tan \delta = 0.825$) und Ethylenglycol ($\tan \delta = 1.350$). Wasser gehört mit einem Verlustfaktor von $\tan \delta = 0.123$ zu den mittelstark absorbierenden Lösemitteln.^[15]

Die Frage, ob außer den thermischen Effekten, die neben dem schnellen Aufheizen des Reaktionsgemischs auch Überhitzungseffekte, selektives Erhitzen von stark absorbierenden Bestandteilen eines Gemischs, die Bildung „molekularer Strahlungsquellen“ und die Beseitigung von „Wandeffekten“ durch einen zur konventionellen Synthese inversen Temperaturgradienten umfassen, noch weitere nicht-thermische Mikrowelleneffekte wirken, wird kontrovers diskutiert.^[15] Ein Problem beim Vergleich von konventionellen und mikrowellenunterstützten Reaktionen stellt die Temperaturüberprüfung dar. In den meisten kommerziell erhältlichen Mikrowellenreaktoren wird die Temperatur außerhalb des Reaktionsgefäßes mit Hilfe eines IR-Sensors überprüft. Während die in einem Ölbad



Abb. 2.2.: Mikrowellenreaktor vom Typ Biotage[®] Initiator.

gemessene Temperatur die Temperatur des in ihm befindlichen Reaktors widerspiegelt, wird in den Mikrowellenreaktoren die tatsächliche Temperatur des sich von innen erheizenden Reaktionsgemischs häufig unterschätzt.^[37]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mikrowellenunterstützte Synthesen mit dem in Abbildung 2.2 Mikrowellenreaktor der Firma Biotage durchgeführt. Die Synthesen erfolgten in dickwandigen Glasgefäßen, welche mittels eines Septums und einer Aluminiumkappe verschlossen werden. Das Gerät ist mit einem externen IR-Tempersensoren und mit einem Drucksensoren ausgestattet. Es sind Reaktionen bei Drücken von bis zu 20 bar möglich. Neben dem durch das dielektrische Erhitzen bedingte schnelle Aufheizen ist das schnelle Abkühlen des Reaktionsgemisches durch eine angeschlossene Druckluftkühlung gewährleistet.

2.1.2. Hochdurchsatzmethodik in der Solvothermalsynthese

Die aus den Proteinwissenschaften^[38-40] und der Katalysatorforschung^[41-43] bekannte Hochdurchsatzmethodik bietet auch der Solvothermalsynthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen ein hilfreiches Werkzeug. Die Grundlage der Hochdurchsatzmethodik ist, dass viele Einzelreaktion gleichzeitig (*parallelisiert*) unter geringem Einsatz von Edukten (*miniaturisiert*) und mit möglichst wenig manuellem Aufwand (*automatisiert*) vonstatten gehen. Die Vorteile liegen auf der Hand:

- Die parallele Syntheseführung ermöglicht es, die Einzelsynthesen unter den exakt gleichen äußeren Bedingungen durchzuführen. So werden Ungenauigkeiten, zum Beispiel in der Heizrate eines Ofens, ausgeglichen.
- Die Parallelisierung und die Automatisierung vieler Schritte führt zu einer beträchtlichen Zeitersparnis.
- Die Automatisierung reduziert menschliche Fehler auf ein Minimum, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird erhöht.
- Die Miniaturisierung erlaubt systematische Untersuchungen auch unter Einsatz von schwer zugänglichen oder teuren Edukten.

Als nachteilig soll erwähnt werden, dass eine sorgfältige Synthesepanung nötig ist, um nicht unnötigen „Datenmüll“ zu produzieren. Die auf die miniaturisierte Reaktion optimierten Synthesebedingungen lassen sich nicht immer problemlos aufskalieren, eine vollständige Charakterisierung ist aus den erhaltenen geringen Probenmengen jedoch meist nicht möglich. Die hohe finanzielle Anfangsinvestition zur Etablierung der Hochdurchsatzmethodik muss wohl überlegt sein.^[44]

Im Arbeitskreis Stock stehen speziell konstruierte Autoklavenblöcke für Hochdurchsatz-Solvothermalsynthesen zur Verfügung. Die Reaktionen finden in 24 oder 48 Tefloneinsätzen mit einem Volumen von 2000 oder 300 μL statt, welche mit Teflonfolie abgedichtet zwischen zwei Stahlträgern mit Druckstempeln verschlossen werden. Die Produkte werden über eine spezielle Filtriereinheit teilautomatisiert vom Reaktionsgemisch abgetrennt und mittels Röntgenpulverbeugung untersucht. Multiklav und Filtriereinheit sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

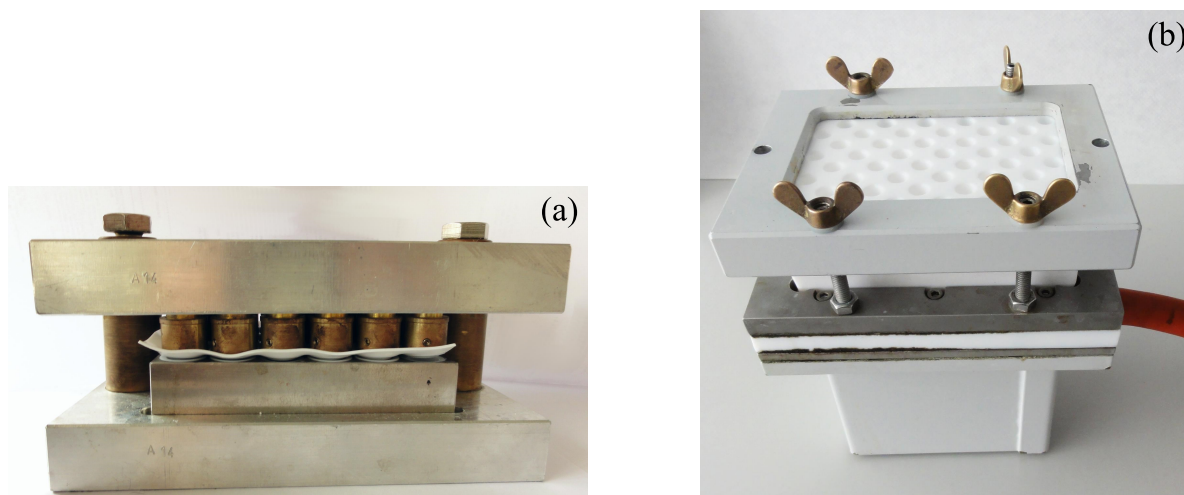


Abb. 2.3.: Schematische Darstellungen der im Arbeitskreis Stock verwendeten Gerätschaften für die Hochdurchsatzmethodik. (a) Multiklav für 24 parallele Reaktionen; (b) Filtriereinheit für bis zu 48 unterschiedliche Reaktionsgemische.

Der grundlegende Arbeitsablauf ist in Abbildung 2.4 skizziert: Auf die ausführliche Synthesepanung folgt das Abfüllen der Edukte in die Hochdurchsatzreaktoren. Dieser Schritt kann mithilfe eines Pipettierroboters automatisiert werden. Der Multiklav wird verschlossen und einem bestimmten Temperaturprogramm unterworfen. Die teilautomatisiert abgetrennten Produkte werden über Röntgenpulverbeugung charakterisiert. Die aus dem Experiment erhaltenen Erkenntnisse fließen in die Planung des nächsten Experimentes ein. Die Produkte können in einer Probenbibliothek archiviert werden.

Die im Arbeitskreis Stock etablierte Hochdurchsatzmethodik für Solvothermalsynthesen wird u. a. genutzt für die Entdeckung neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen,^[20,45,46] die systematische Untersuchung des Einflusses von Parametern wie dem pH-Wert auf die Entstehung bestimmter Produkte^[47,48] oder die schnelle Entdeckung strukturell ähnlicher Verbindungen durch leichte Variation der Ausgangsstoffe (isoretikuläre Synthese, „mixed-linker-Systeme“).^[49–51]

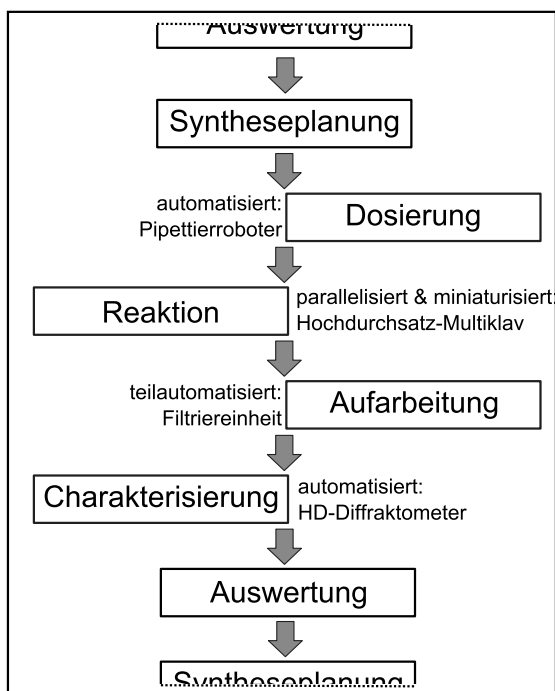


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung des Arbeitsablaufes der Hochdurchsatzuntersuchungen im Arbeitskreis Stock. Nach Durchlaufen eines Experiments von der Syntheseplanung bis zur Auswertung werden die gewonnenen Erkenntnisse zur Planung des nächsten Experiments verwendet.

3 | Charakterisierungsmethoden

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Methoden zur detaillierten Charakterisierung der synthetisierten Produkte verwendet. Die für die Charakterisierung verwendeten Geräte und deren Spezifikationen sind in Tabelle 3.1 gegenübergestellt. Im Nachfolgenden wird die Methode der Röntgenpulverbeugung als Mittel zur Strukturaufklärung kristalliner Feststoffe eingehend erläutert. Die in dieser Arbeit ebenfalls intensiv behandelten *in-situ*-Methoden werden im Abschnitt 3.2 beschrieben.

In den letzten Jahren hat die computergestützte Auswertung vor allem von Röntgenbeugungsdaten eine rasante Entwicklung erfahren. Die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten erfolgte unter Zuhilfenahme der in Tabelle 3.2 genannten Computerprogramme. Häufig führte erst eine Kombination mehrerer dieser Programme zur erfolgreichen Charakterisierung der Produkte einschließlich der Strukturbestimmung.

Tab. 3.1.: In dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Charakterisierungsmethoden und ihre zugehörigen Gerätespezifikationen.

Methoden	Gerätetyp	Anmerkungen
Pulverdiffraktometrie	STOE StadiP Kombi	CuK _{α1} -Strahlung, Transmissionsgeometrie, Flächendetektor, xy-Proben-tisch
	STOE StadiP	CuK _{α1} -Strahlung, Transmissionsgeometrie, linear position sensitive detector
	Panalytical Empyrean	Reflektionsgeometrie, CuK _α -Strahlung, Halbleiterdetektor, temperaturabhängige Messungen in Korundtiegeln
CHNS-Analyse	Eurovektor EuroEA	
Elektronenmikroskopie	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Detektor
FT-IR-Spektroskopie	Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01	4000-450 cm ⁻¹ , ATR-Einheit
Thermogravimetrie	NETSCH STA 409 CD	Korundtiegel, Luftatmosphäre, Heizrate 4 K/min oder 1 K/min.
Differentielle Thermoanalyse	NETSCH STA 409 CD	Korundtiegel, Luftatmosphäre, Heizrate 4 K/min oder 1 K/min.
NMR-Spektroskopie	Bruker DRX500	¹ H-NMR-Spektroskopie in Lösung
Lichstreuung	Beckman & Coulter Delsa Nano C	Partikelgrößen- und Zetapotentialbestimmung
Gasadsorption	BEL JAPAN INC. Belsorp _{max}	N ₂ - und H ₂ -Adsorption bei 77 K, CO ₂ - und H ₂ O-Adsorption bei 298 K

Tab. 3.2.: In dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Computerprogramme

Programm	Verwendung
STOE WinXPow ^[52]	Visualisierung von Pulverdiffraktogrammen Konvertierung von Pulverdiffraktogrammen in andere Dateiformate
EXPO2009 ^[53]	Indizierung Strukturlösung mittels direkter Methoden
FOX ^[54]	Strukturlösung mittels Realraummethoden
TOPAS ^[55]	Indizierung Verfeinerung der Zellparameter mittels Pawley- und Le-Bail-Methoden Strukturverfeinerung mittels Rietveldmethode
Powder3DParametric ^[56]	parametrische Verfeinerung der Zellparameter oder Kristallstruktur aus einer Serie von Pulverdiffraktogrammen
Materials Studio 5.0 ^[57]	Erstellen von Strukturmodellen Geometrieoptimierung des Zellinhalts
Diamond ^[58]	Visualisierung von Strukturen
Platon ^[59]	Konvertierung von Gitterparametern Berechnung des theoretischen Porenvolumens
f3tool ^[60]	Auswertung der <i>in-situ</i> -EDXRD-Daten der Beamline F3, HASYLAB, DESY

3.1. Röntgenbeugung

Kristalle sind homogene Festkörper mit einem in alle drei Raumrichtungen periodischen Aufbau. Sie können optischen Gittern gleich elektromagnetische Wellen beugen. Im Kristall erfolgt die Beugung an den Elektronenhüllen der Atome. Zur Veranschaulichung der Beugung wird ein Modell herangezogen, nach dem die kleinste wiederkehrende Einheit des Kristalls, die Elementarzelle, von virtuellen Netzebenen durchzogen ist. Die zueinander parallelen Netzebenen solch einer Netzebenenschar weisen zueinander den Abstand d auf. Da die Größenordnung von d im Å-Bereich liegt, wird für Beugungsexperimente an Kristallen Röntgenstrahlung gewählt. Röntgenbeugungsexperimente können gut durch die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 3.1) beschrieben werden. Sie gibt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge (λ), dem Netzebenenabstand (d) und dem Beugungswinkel (Θ) an.

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3.1)$$

Abbildung 3.1 kann zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung herangezogen werden. Ist die Strecke $\overline{xyz} = 2d \sin \Theta$ (Gangunterschied) ein ganzzahliges Vielfaches von λ , sind die gebeugten Strahlen 1' und 2' in Phase, d.h. sie interferieren konstruktiv, im Beugungsbild ist ein Reflex zu sehen. Anderenfalls tritt destruktive Interferenz auf.

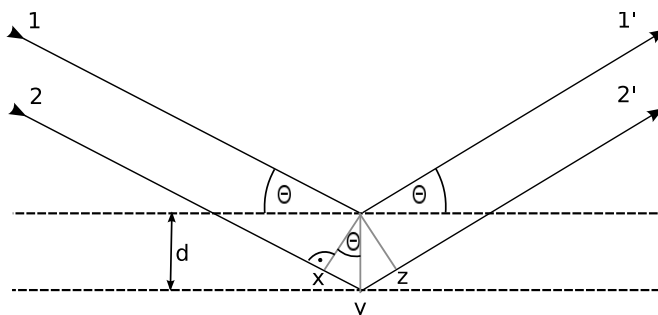


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung.

Genauer wird die Beugung am Kristall in der von P. P. Ewald aufgestellten geometrischen Konstruktion behandelt. Hierzu betrachtet man den Kristall im reziproken Raum. Dort werden alle Netzebenen des Kristalls durch den Endpunkt eines Vektors dargestellt, der senkrecht auf der jeweiligen Netzebene steht, und dessen Betrag dem reziproken Netzebenenabstand $d^* = 1/d$ entspricht. Der eintreffende Röntgenstrahl wird durch den Vektor \vec{S}_0 mit dem Betrag $1/\lambda$ dargestellt, der gebeugte Röntgenstrahl durch den

Vektor \vec{S} . Man konstruiert das reziproke Gitter so, dass \vec{S}_0 im Ursprung des Kristalls (O) endet. Der Ursprung von \vec{S}_0 entspricht demnach dem Mittelpunkt M der Ewaldkugel. Alle Punkte, die auf der Kugeloberfläche liegen, entsprechen einer Netzebenenschar, zu welcher ein Reflex im Beugungsbild beobachtet werden kann (s. Abb. 3.2). Durch

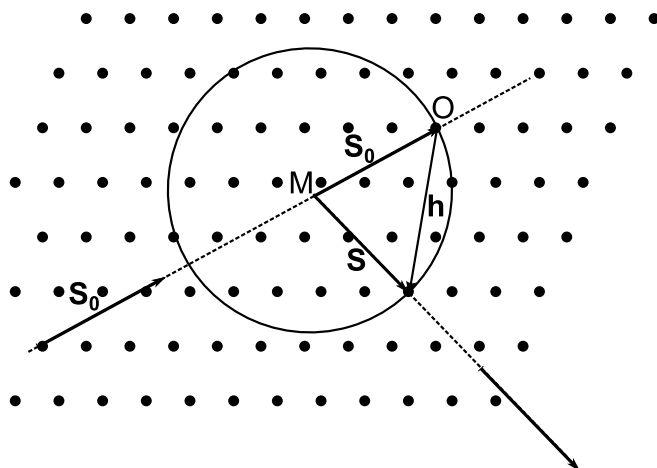


Abb. 3.2.: Die Ewald'sche Konstruktion dargestellt im Zweidimensionalen. Die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung der Richtung des Primärstrahls und des gebeugten Strahls. Abbildung in Anlehnung an Abb. B(20) aus Ref. 61.

Drehung der Ewaldkugel um O können weitere Gitterpunkte des reziproken Raums auf die Oberfläche der Ewaldkugel gebracht werden. Im Experiment werden entsprechend durch Drehung des Kristalls weitere Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht. Die Kugel, die sich durch Drehung der Ewaldkugel um den Ursprung ergibt, wird als Grenz- oder Ausbreitungskugel bezeichnet. Ihr Radius ist der doppelte Radius der Ewaldkugel. Gitterpunkte, die weiter als $2/\lambda$ von O entfernt sind, also außerhalb der Grenzkugel liegen, können nie in Reflexionsstellung gebracht werden.^[61] Möchte man die entsprechenden Reflexe beobachten, ist die Vergrößerung der Ewaldkugel durch Verwendung von Röntgenstrahlung mit kleinerer Wellenlänge notwendig. Führt man Beugungsexperimente an mikrokristallinen Pulvern durch, entfällt die Rotation der Probe, da davon ausgegangen werden kann, dass im Pulver die Partikel so verteilt vorliegen, dass jede Netzebene in einigen der Partikel in Reflexionsstellung vorliegt. Problematisch wird diese Annahme bei Pulvern mit erhöhter Textur, z. B. bei plättchenförmigen Partikeln. Häufig werden pulverförmige Proben um eine Achse rotiert, um diese Effekte zu vermindern.

Aus dem Verhältnis der Volumina von Grenzkugel und reziprokem Zellvolumen ($V^* = 1/V$) kann man die Zahl der bis zu einem Beugungswinkel von 180° maximal messbaren

Reflexe vorhersagen:^[61]

$$N_{max} = \frac{32\pi V}{3\lambda^3} \quad (3.2)$$

Die tatsächlich beobachtete Zahl an Reflexen ist jedoch aufgrund von Reflexauslöschungen durch Zellzentrierungen und translatorische Symmetrieelemente viel geringer. Geringe Reflexintensitäten, insbesondere bei großen Beugungswinkeln, reduzieren die Zahl der beobachtbaren Reflexe zusätzlich.

3.1.1. Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten

In der Kristallographie sind Realraum und reziproker Raum über Fouriertransformationen ineinander überführbar.^[62] Die reale Elektronendichte an einer bestimmten Position xyz im Kristall kann dargestellt werden als

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.3)$$

oder

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}] \quad (3.4)$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} spiegelt gemäß der Strukturfaktorgleichung (Gl. 3.5) die Anordnung der Atome im Kristall wider. Die Streukraft der beteiligten Atome ist winkelabhängig und wird über die tabellarisch zugänglichen Atomformfaktoren f_i beschrieben.^[63]

$$F_{hkl} = \sum_{hkl,i} f_i \{ \cos(2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)) + i \sin(2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)) \} \quad (3.5)$$

Der Betrag der Strukturfaktoren $|F_{hkl}^{obs}| = I^{obs1/2}$ ist direkt aus dem Beugungsbild bestimmbar. Die Phase α ist jedoch nicht experimentell zugänglich. In zentrosymmetrischen Strukturen ist α entweder 0 oder π , wodurch das als Phasenproblem bekannte Dilemma in ein bloßes Vorzeichenproblem umgewandelt wird.^[62] Die Strukturbestimmung einer unbekannt Substanz aus Einkristallbeugungsdaten ist aufgrund des dreidimensionalen Beugungsbildes mit diskreten Maxima mit einigem rechnerischen Aufwand möglich. Die Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten gestaltet sich weitaus schwieriger, da zu den o. a. allgemeinen Problemen der Kristallographie hinzukommt, dass kein dreidimensionales Beugungsbild, sondern eine Projektion dessen auf den eindimensionalen Raum aufgenommen wird. Anhand eines Beispiels lässt sich das Problem anschaulich darstellen: Die Projektion einer Kugel und eines Kegels auf den eindimen-

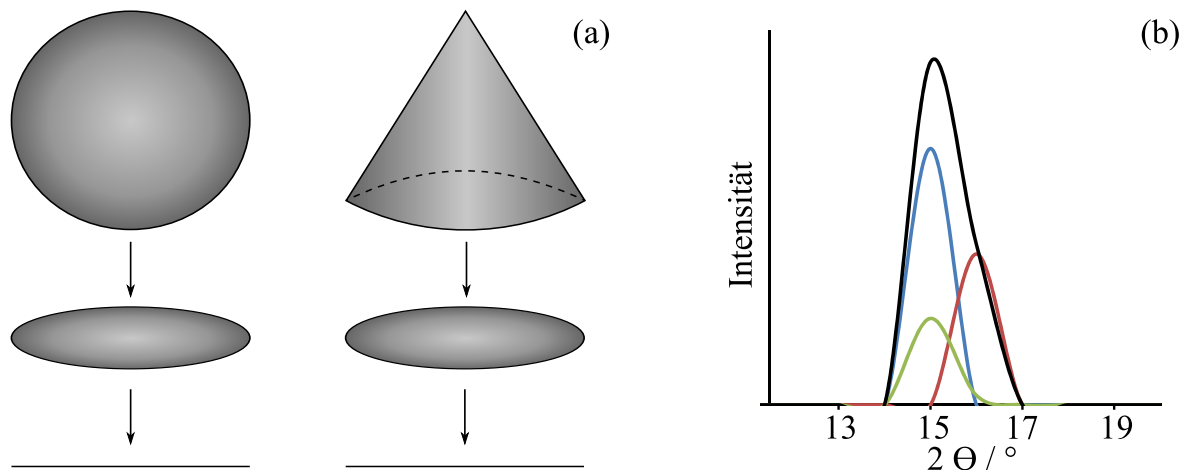


Abb. 3.3.: Probleme bei der Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten. (a) Die Projektion einer Kugel und eines Kegels auf den eindimensionalen Raum ergibt jeweils eine Strecke. Der umgekehrte Weg ist nicht eindeutig beschreibbar. (b) Das Überlappen mehrerer Reflexe verhindert eine eindeutige Bestimmung der konkreten Intensitäten. Abbildung (a) in Anlehnung an Ref. 62.

sionalen Raum ergibt jeweils eine Strecke. Ohne zusätzliches Wissen ist es nicht möglich, den umgekehrten Weg zu gehen, also aus der eindimensionalen Projektion eine Kugel von einem Kegel gleichen Durchmessers zu unterscheiden (Abbildung 3.3 (a)). Erschwerend kommt hinzu, dass durch die Projektion ein starker Überlapp der Reflexe auftritt, sodass es nicht möglich ist, die konkreten Intensitäten der sich überlagernden Reflexe zu bestimmen (Abbildung 3.3 (b)).

Indizierung und Zellverfeinerung

Die Lage der Netzebenen in der Elementarzelle wird durch die Miller'schen Indizes h , k , und l beschrieben. Die Netzebene einer Netzebenenchar, die dem Elementarzellursprung am dichtesten liegt, schneidet die drei Zellachsen a , b , und c bei a/h , b/k und c/l bzw. das reziproke Gitter bei a^*h , b^*k und c^*l . Unter der Indizierung eines Pulverdiffraktogramms versteht man die Zuordnung der gemessenen Werte d zu den jeweiligen Miller'schen Indizes mithilfe der quadratischen Bragg'schen Gleichung. Im Fall einer kubischen Elementarzelle, in welcher für die Gitterparameter gilt $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ist also nur a unbekannt. Mit der quadratischen Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall

$$1/d_{\text{kubisch}}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (3.6)$$

können die d -Werte verhältnismäßig schnell den Miller'schen Indizes zugeordnet werden.^[63] Anhand der Auslöschungsregeln kann man aus dem Pulverdiffraktogramm er-

kennen, um welche Art der Zellzentrierung es sich handelt. Durch translatorische Symmetrieelemente hervorgerufene systematische Auslöschungen können ebenfalls erkannt werden, sodass neben der Zellmetrik bereits eine erste Annahme für die Raumgruppe (genauer: die Auslöschungsgruppe) aus der Indizierung erhalten werden kann. Für Elementarzellen mit niedrigerer Symmetrie wird die Indizierung umso schwieriger, je mehr unbekannte Parameter bestimmt werden müssen. Für eine monokline Elementarzelle mit vier unbekanntem Parametern (a , b , c und β) lautet die quadratische Bragg'sche Gleichung bereits^[63]

$$1/d_{\text{monoklin}}^2 = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (3.7)$$

Aus diesem Grund sind verschiedene Algorithmen entwickelt worden, die in unterschiedlichste Computerprogramme implementiert die Indizierung von Pulverdiffraktogrammen ausführen.

Um die erhaltenen Zellparameter hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu beurteilen, wird im Anschluss an die Indizierung eine Verfeinerung der Zellparameter auf Basis der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Hierbei werden die Zellparameter iterativ verändert, bis die Abweichung, gemessen als Summe der quadrierten Differenzen einer Observablen, z. B. der d -Werte, minimal wird (Gl. 3.8):^[61]

$$\sum_i (d_i^{\text{obs}} - d_i^{\text{calc}})^2 = \text{minimum} \quad (3.8)$$

Die Pawley- sowie die Le-Bail-Methode beziehen in die Zellverfeinerung nicht nur die Reflexlagen ein, sondern betrachten mit dem Profil des gesamten Diffraktogramms neben einer Verschiebung des Nullpunkts auch anisotrope Reflexformen und Textureffekte. Diese Berücksichtigung des gesamten Diffraktogramms wird als „full pattern deconvolution“ oder „full pattern decomposition“ bezeichnet. Im Zuge der Verfeinerung werden mit der Pawley- und Le-Bail-Methode die Intensitäten der Reflexe extrahiert, welche im Anschluss für eine Strukturlösung oder -verfeinerung verwendet werden können. Die Qualität der verfeinerten Zellparameter kann optisch über den Differenzplot (gemessenes Diffraktogramm abzüglich des berechneten Diffraktogramms) oder über die Gütekriterien (R -Werte, *residual* bzw. *reliability*) beurteilt werden.^[62]

Der R_{wp} -Wert stellt die gemessenen Intensitäten (Y_i^{obs}) den berechneten Intensitäten (Y_i^{calc}) gegenüber. Der Wichtungsfaktor w_i berücksichtigt die Messgenauigkeit der Intensität. Die Parameter n und p geben die Anzahl der gemessenen Punkte bzw. die Anzahl

der freien verfeinerten Parameter (u. a. Zellparameter, Untergrundfunktion, Nullpunktverschiebung usw.) an. Der R_{Bragg} -Wert ist für eine Zellverfeinerung bedeutungslos, da hier über die integrierten Intensitäten (I_i^{obs} und I_i^{calc}) im weitesten Sinne die Lage der Atome mit eingeht. Dieses Gütekriterium für eine Rietveldverfeinerung wird hier zur besseren Übersicht über alle gebräuchlichen Gütekriterien mit aufgeführt.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$GoF = \chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.11)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \quad (3.12)$$

Aus den Gleichungen 3.9 und 3.12 ist ersichtlich, dass eine Verfeinerung umso besser ist, je kleiner die R -Werte werden. Mit R_{exp} ist ein Erwartungswert gegeben, der maßgeblich von der Zählstatistik, also der Datenqualität abhängt. Der „Goodness of Fit“ (GoF) sollte demnach im Idealfall = 1 betragen.^[62]

Strukturlösung

Über Gleichung 3.4 könnte die Elektronendichte an einem Punkt xyz im Kristall angegeben werden, wären da nicht das Phasenproblem und die Schwierigkeit, die Reflexintensitäten aus überlappenden Reflexen zu bestimmen. Das Phasenproblem wird bei *ab-initio*-Strukturlösungen häufig mit den sogenannten direkten Methoden angegangen: „Aus Sicht der Röntgenstrahlen“ sind die Atome zufällig in der Elementarzelle verteilt.^[64] Daher können statistische Methoden Aussagen über die Phasen bzw. die Phasenbeziehungen der Reflexe treffen. Das Vorzeichen von $F_{h+h',k+k',l+l'}$ entspricht wahrscheinlich dem Vorzeichen von F_{hkl} multipliziert mit dem Vorzeichen von $F_{h'k'l'}$. Wenn z. B. das Vorzeichen von F_{110} positiv und das von F_{211} negativ ist, ist das Vorzeichen von F_{210} wahrscheinlich negativ. Diese statistischen Beziehungen sind in Computerprogramme wie

EXPO2009^[53] implementiert, der Erfolg der direkten Methoden hängt jedoch von der Zahl der Atome je Elementarzelle ab. Aus Einkristallen können auf diesem Weg Strukturen mit etwa 100 Atomen je Elementarzelle gelöst werden, größere jedoch bleiben den direkten Methoden meistens noch verschlossen.^[64]

Mit Hilfe der Realraummethoden wird hauptsächlich das Problem der überlappenden Reflexe umgangen, da keine Einzelintensitäten der Reflexe benötigt werden, sondern das experimentelle Pulverdiffraktogramm als Zielvorgabe einer globalen Optimierung dient. Sind von einer unbekannt Substanz die Summenformel bekannt und die Zellparameter mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, kann mithilfe eines Computerprogramms wie FOX^[54] der Zellinhalt in der Elementarzelle ausgerichtet werden. Die durch die Summenformel vorgegebenen Atome werden zufällig in der Elementarzelle bewegt und als Gütekriterium die Differenz des daraus berechneten Pulverdiffraktogramms zum gemessenen Pulverdiffraktogramm berechnet. Hilfreich ist, wenn Bausteine der Struktur, wie im Falle der MOFs die Linkermoleküle, bereits bekannt sind und als starre Körper (*rigid bodies*) bewegt werden.^[65]

Eine weitere Möglichkeit ist das Erstellen eines Strukturmodells auf Basis einer ähnlichen bekannten Verbindung. Kleine topographische Variationen einer bereits bekannten Struktur in der zu erwartenden Struktur können mithilfe von Kraftfeldrechnungen eingeführt werden. Im Falle von MOFs können so längere Linkermoleküle, funktionelle Gruppen oder Änderungen in Bindungsverhältnissen mit einem Programm wie Materials Studio^[57] gezeichnet und mittels Kraftfeldrechnungen geometrisch optimiert werden, bevor die Struktur durch eine Strukturverfeinerung bestätigt wird.

Strukturverfeinerung

Eine Strukturaufklärung kann erst dann als vollständig angesehen werden, wenn die Profilvariablen und die kristallographischen Parameter gegen das beobachtete Pulverdiffraktogramm erfolgreich verfeinert werden konnten. Das Vorhandensein eines geeigneten, d. h. physikalisch wie chemisch sinnvollen Strukturmodells ist zwingende Voraussetzung für die Strukturverfeinerung.^[62,66] Die am häufigsten verwendete Methode ist die in den 1960ern entwickelte Rietveld-Methode. Bei dieser werden ähnlich der Pawley- und Le-Bail-Methode kristallographische und profilbeschreibende Parameter angepasst, bis sich das berechnete und das gemessene Diffraktogramm möglichst nicht mehr unterscheiden. Bei der Rietveldverfeinerung werden zusätzlich die relativen Positionen der Atome in der Elementarzelle, deren Besetzungsfaktoren und thermische Auslenkungen (Temperaturfaktoren) verfeinert. Typische Parameter einer Rietveldverfeinerung sind

- ein bis zwölf Parameter für die Untergrundsbeschreibung
- Nullpunktverschiebung
- Profilkfunktion¹
- Gitterparameter
- Vorzugsorientierung
- Skalierungsfaktoren
- Atompositionen
- Besetzungsfaktoren
- thermische Auslenkung der Atome.

Die vielen unterschiedliche Parameter in der Rietveldverfeinerung sorgen für eine gewisse Instabilität des ausführenden Programms, sodass der Erfolg einer Rietveldverfeinerung nicht nur von der Datenqualität abhängt, sondern auch vom Können und der Erfahrung des Anwenders.^[62] Um komplexe Strukturen wie z.B. MOF-Strukturen erfolgreich zu verfeinern muss der chemische Sachverstand eingesetzt werden, um Restriktionen anzuwenden, die die Verfeinerung stabilisieren. Dies kann durch die sogenannten *constraints* und *restraints* geschehen. Mit *restraints* können Begrenzungen für die Beziehungen mehrerer Parameter zueinander gesetzt werden, wie Atomabstände oder Bindungswinkel bei bekannten organischen Baueinheiten. *Constraints* sind genau festgesetzte Beziehungen von Parametern zueinander, die nicht mehr durch die Verfeinerung angepasst werden dürfen. *Constraints* kommen beispielsweise im Einsatz von starren Körpern (*rigid bodies*) in der Verfeinerung vor.^[62]

Die Gütekriterien der Rietveldverfeinerung sind die gleichen wie bei der Zellverfeinerung. Mit R_{Bragg} ist noch ein spezielles Gütekriterium gegeben, welches die berechneten integralen Intensitäten und damit die Strukturparameter in die Beurteilung der Verfeinerung einbezieht. Am Ende einer Verfeinerung muss die erhaltene Struktur weiterhin chemisch sinnvoll sein, was eine intensive und kritische Überprüfung von Bindungslängen und -winkeln erfordert.

¹Mit dem sogenannten *Fundamental Approach* wird das Profil anstatt mit einer empirischen Profilkfunktion durch sämtliche Geräte- und Probenpräparationsparameter (Wellenlänge, Fokussierung, Schlitzbreite, Probengröße, Schlitzbreite,...) angepasst. Diese Art der Anpassung ist genauer, erfordert aber auch die Kenntnis vieler Gerätedetails.^[65]

3.2. *In-situ*-Methoden

Der Begriff *in situ* stammt aus dem Lateinischen und bedeutet frei übersetzt „an Ort und Stelle“ (*situs*, *-us*: Stellung, Lage).^[67] *In-situ*-Methoden sind also experimentelle Techniken, die es erlauben, ein Reaktionsgeschehen in seiner natürlichen Umgebung nicht-invasiv zu untersuchen. Während bei den gängigen *ex-situ*-Untersuchungen nur der Endzustand eines Experimentes oder – durch Abbruchexperimente – ein stabiler Zwischenzustand einer Reaktion untersucht werden können, bieten die *in-situ*-Methoden einen direkten, zeitaufgelösten Einblick in die Reaktion selbst. Häufig werden mit *in-situ*-Methoden Zustandsänderungen von kristallinen Feststoffen untersucht. Bereits die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen eines kristallinen Feststoffs unter Veränderung der Temperatur stellt eine *in-situ*-Messung dar. Mit dieser Methode kann ergänzend zu Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) Aussage darüber getroffen werden, bis zu welcher Temperatur ein Feststoff erhitzt werden kann, ohne dass die kristalline Ordnung zerstört wird. Desweiteren kann erkannt werden, ob thermisch bedingte Phasenumwandlungen stattfinden.

Neben den Vorteilen, die die *in-situ*-Methoden zur wissenschaftlichen Erkenntnis über Reaktionsverläufe bieten, sind es die Herausforderungen an den experimentellen Aufbau, weshalb *in-situ*-Untersuchungen noch nicht Laborstandard sind: Die zu untersuchende Reaktion muss der gewählten Analysemethode zugänglich sein, während die üblichen Reaktionsbedingungen möglichst wenig beeinflusst werden. Häufig beschränken hier Anforderungen an Druck und Temperatur den Versuchsaufbau.^[12] Weitere Schwierigkeiten treten in der Zeit- und Ortsauflösung der gewählten Analysemethode auf. Häufig müssen *in-situ*-Reaktionszellen speziell an Messmethode und zu beobachtende Reaktion angepasst entworfen und hergestellt werden.^[68]

In dieser Arbeit wurden Experimente zur Kristallisation und zum „Atmen“ (vgl. Kapitel 4.1.1) der Verbindung CAU-13 mit *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, welche im Folgenden näher erläutert werden.

3.2.1. *In-situ*-Röntgenbeugung

Untersuchung der Kristallisation von Feststoffen

Während über die Eigenschaften kristalliner Feststoffe durch die Untersuchung eines Produktes viel erfahren werden kann, bleibt der Entstehungsweg zum Produkt der Wissenschaft jedoch meist verschlossen: Nukleation und Kristallwachstum finden „im Ver-

borgenen“ statt. Die *In-situ*-Röntgenbeugung bietet eine geeignete Möglichkeit, Einblick in die ablaufenden Mechanismen zu erhalten und ggf. vorkommende kristalline Zwischenprodukte (Intermediate) zu beobachten.^[68] Durch die Anforderungen an die Reaktionszelle, den harschen Bedingungen einer Solvothermalsynthese standzuhalten, wird besonders intensive Röntgenstrahlung benötigt, die auch nach Durchdringen der Reaktionszelle noch genügend Intensität aufweist, um verwertbare Daten zu erhalten. Dies ist mit der Synchrotronstrahlung gegeben. Ein weiterer Vorteil der Synchrotronstrahlung ist, dass sie als polychromatische Strahlung in einem weiten Frequenzbereich anfällt. So kann die Beugung der Strahlung bei einem festen Detektorwinkel energiedispersiv gemessen werden, wodurch eine hohe Zeitaufösung erreicht wird. Die Bragg'sche Gleichung wird für diesen Fall beschrieben als

$$E = \frac{hc}{2d \sin \Theta} \quad (3.13)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *in-situ*-energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimente (*in-situ*-EDXRD) wurden am DESY in Hamburg (HASYLAB, Messplatz F3 DORIS) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird in einem konventionellen Duran[®]-Gefäß gerührt, welches sich in einem Aluminiumheizblock befindet, der wiederum über einen externen Ölthermostaten geheizt wird.^[69,70] Der Primärstrahl wird durch Aussparungen in der Heizeinheit durch das Probengefäß geführt. Der gebeugte Strahl wird bei konstantem Detektionswinkel auf einen Halbleiterdetektor geführt, welcher die verschiedenen Energien unterscheiden kann. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

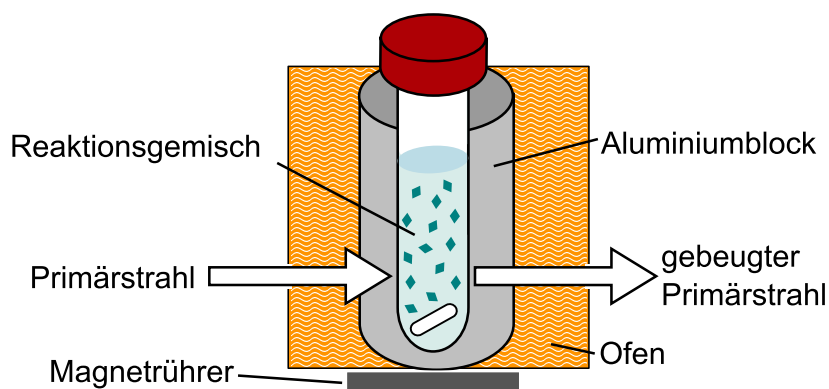


Abb. 3.4.: Schematische Darstellung des *in-situ*-EDXRD Messaufbaus am Messplatz F3 DORIS.

Empirische Reaktionskinetik Zur Auswertung der über *in-situ*-EDXRD-Experimente erhaltenen Daten können neben der rein qualitativen Beobachtung des Kristallisations-

verlaufs (Reaktionsdauer und eventuelle Intermediate) auch kinetische Studien durchgeführt werden. Hierzu werden zunächst durch Anpassung der EDXRD-Spektren die Intensitäten eines charakteristischen Reflexes aus jeder Einzelmessung extrahiert. Durch Normierung dieser Daten kann der Kristallisationsfortschritt α gegenüber der Zeit t dargestellt werden ($\alpha = 0 \dots 1$). Die Auswertung von α im Hinblick auf kinetische Parameter erfolgt dann unter Zuhilfenahme eines geeigneten Modells wie dem Modell von Avrami oder Gualtieri.

Avrami-Modell Das von Avrami und Eroféev ursprünglich zur kinetischen Auswertung von Phasenumwandlungen in Festkörpern erstellte Modell^[71-73] wird mittlerweile auch häufig zur Beschreibung von Kristallisationsprozessen genutzt.^[13,74-76] Das Modell beruht auf folgenden Annahmen für die Keimbildung:

- zufällige Keimbildung
- homogene Keimbildung
- isotrope Keimbildung.

Desweiteren ist die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums als unabhängig vom Reaktionsfortschritt anzusehen. Der Reaktionsfortschritt α wird mit der Avrami-Eroféev-Gleichung (Gl. 3.14) beschrieben:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k(t - t_0))^m) \quad (3.14)$$

Hier ist k die Geschwindigkeitskonstante und m der sogenannte Avrami-Exponent. Die Differenz aus gemessener Zeit t und dem Zeitpunkt des ersten Auftretens des Produkts t_0 wird auch als reduzierte Zeit t_{red} bezeichnet. Im Falle der *in-situ*-EDXRD-Experimente wird t_0 als der Zeitpunkt des ersten Auftretens des Produktreflexes angenommen.

Die Auswertung nach Sharp und Hancock^[77] beruht auf einer Linearisierung von Gleichung 3.14:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t_{red}) \quad (3.15)$$

Aus einer Auftragung von $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ gegen $\ln(t_{red})$ ergibt sich gemäß Gleichung 3.15 bei einem einfachen Reaktionsverlauf eine Gerade, aus welcher k und m bestimmt werden können. Der Avrami-Exponent gibt Aufschluss über den Reaktionsmechanismus der Reaktion. Nach Sharp und Hancock^[77] kann zwischen einem diffusionskontrolliertem, phasengrenzkontrolliertem und keimbildungskontrolliertem Mechanismus unterschieden

werden. Werden in der Auftragung nach Gleichung 3.15 unterschiedliche Geradensteigungen beobachtet, deutet dies auf einen Wechsel im Reaktionsablauf hin.

Gualtieri-Modell Das von Gualtieri entwickelte Modell zur Beschreibung der Kristallisation von Zeolithen aus wässriger NaOH-Lösung^[78] findet in den letzten Jahren vermehrt Anwendung in der Beschreibung der Kristallisation von MOFs.^[79–83] In diesem Modell werden Nukleation und Kristallwachstum getrennt betrachtet. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem für Fest-fest-Reaktionen entwickelten Avrami-Modell ist die bessere Übertragbarkeit dieses Modells auf weitere heterogene Kristallisationen. Die grundlegenden Annahmen des Gualtieri-Modells sind:

- Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums ist nur bei konstanter Übersättigung konstant. Zum Ende des Kristallisationsprozesses nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit ab, weil die Übersättigung abnimmt und damit mehr reaktive Spezies aus der Lösung verbraucht werden als entstehen.
- Das Kristallwachstum ist ein-, zwei- oder dreidimensional.
- Die Nukleation erfolgt homogen, heterogen oder autokatalytisch.

Nach dem Gualtieri-Modell berechnet sich $\alpha(t)$ nach Gleichung 3.16

$$\alpha(t) = \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\frac{t-a}{b}\right)\right]} (1 - \exp[-(k_g t)^n]) \quad (3.16)$$

Der erste Faktor beschreibt die Nukleation, während der zweite Faktor das Kristallwachstum abdeckt. Aus a kann die Geschwindigkeitskonstante der Nukleation über $k_n = 1/a$ bestimmt werden, während k_g direkt abgelesen werden kann. Aus b wird Aufschluss über die Art der Keimbildung erhalten (homogen: $b \approx 15$, heterogen: $b \approx 20$, autokatalysiert: $b > 20$). Aus a und b lässt sich die Funktion der Nukleationswahrscheinlichkeit (Gl. 3.17) berechnen.

$$P_N = \exp\left(-\frac{(t-a)^2}{2b^2}\right) \quad (3.17)$$

Dieser etwas kompliziertere Ansatz erfordert eine Anpassung der Daten mit einem Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate, um sämtliche Parameter zu erhalten. Die Dimension des Kristallwachstums n ($n = 1, 2, 3$) sollte hierbei mithilfe von (elektronen-)mikroskopischen Aufnahmen bestimmt und über die Datenanpassung verifiziert werden.

Arrhenius-Auswertung Wurden Experimente zur Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeführt, kann eine Auswertung nach Arrhenius erfolgen. Nach Arrhenius ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante beschrieben mit

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Die Aktivierungsenergie E_A ist eine wichtige Kenngröße einer Reaktion, sie gibt an, welche Energiebarriere überwunden werden muss, damit es zur Reaktion kommt. Der präexponentielle Faktor A der ursprünglich rein empirischen Arrhenius-Theorie kann u. a. mithilfe der Stoßtheorie erklärt werden. In dieser gibt A die Häufigkeit von Stößen zwischen den im Reaktionsgemisch befindlichen Teilchen wieder. Die erhaltenen Werte für A sind jedoch nicht quantitativ aufzufassen, sondern nur für einen qualitativen Vergleich von sehr ähnlichen Reaktionen untereinander verwertbar. Die Temperaturabhängigkeit von A ist gegenüber dem Exponentialterm so schwach ausgeprägt, dass sie für die meisten Reaktionen vernachlässigt wird.^[64] Die Bestimmung von E_A und A erfolgt über Auftragen von $\ln(k)$ gegen $1/T$, R ist die ideale Gaskonstante.

***In-situ*-Untersuchung des Sorptionsverhaltens poröser Feststoffe**

Zusätzlich zu den in Tabelle 3.1 aufgeführten Aufnahmen von Sorptionsisothermen mittels volumetrischer Messungen wurden in Kooperation mit anderen Arbeitskreisen Untersuchungen zum Verhalten einer Probe (CAU-13, s. 4.3.1) während der Ad- und Desorption von Gasen oder Dämpfen mit Röntgenpulverbeugung untersucht.

Der Aufbau der Arbeitsgruppe Kaskel (Technische Universität Dresden) an der Synchrotronquelle BESSY-II, Berlin, besteht aus einem kommerziell erhältlichen BELSORP-Max als Gasdosiereinheit und einer eigens entwickelten Probenkammer. Der Probenhalter besteht aus Aluminium mit Fenstern aus Kapton[®], zwischen welchen sich die pulverförmige Probe befindet. Das System wird abgedichtet durch eine Berylliumhaube und eine Kupferdichtung. Durch zwei Stahlkapillaren wird der Gasfluss in die Probenkammer ermöglicht.^[84] Die gebeugte Synchrotronstrahlung wird von einem Bildplattendetektor aufgenommen. Das System arbeitet vollautomatisch: Zuerst wird über das BELSORP-Max ein definiertes Gasvolumen zur Probe dosiert. Ist der Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbens und Adsorptiv erreicht, wird ein Signal an das Messsystem gesendet und sofort ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Danach sendet das Messsystem ein Signal an das Dosiersystem, erneut Adsorptiv zur Probe zu dosieren.^[85]

Das Sorptionsverhalten gegenüber *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol aus der Gasphase

wurde in der Arbeitsgruppe um Richard Walton in Warwick/UK untersucht. Hier wird die pulverförmige Probe in einen keramischen Probenhalter gefüllt und einem konstanten Gasstrom ausgesetzt, während Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt werden. Das verwendete Diffraktometer ist ein Bruker-d8-Diffraktometer, welches in Θ - Θ -Geometrie betrieben wird. Ein VÅNTEC-Festkörperdetektor erlaubt die minutenschnelle Aufnahme hochaufgelöster Pulverdiffraktogramme für die *in-situ*-Beobachtung des Sorptionsverhaltens. Der Gasstrom wird über eine Reaktorkammer der Firma Anton Paar (Modell XRK 900) gesteuert. Zur Adsorption von Dämpfen wird trockener Stickstoff zunächst durch das Lösemittel und anschließend über die Probe geleitet. Die Desorption der adsorbierten Spezies wird über eine in die Reaktorkammer integrierte Heizkammer erreicht.^[86]

Bei der Auswertung der mit diesen Methoden erhaltenen Pulverdiffraktogramme bietet sich mit der parametrischen Rietveldverfeinerung^[56,87] ein wertvolles Werkzeug. Die parametrische Verfeinerung ist eine Erweiterung des Programmes TOPAS.^[55] Das Funktionsprinzip ist, dass die Eingabedatei für die Zell- oder Strukturverfeinerung aus einem Pulverdiffraktogramm einer Serie aus der Ausgabedatei der Verfeinerung der vorherigen Datei automatisch erstellt wird. So können viele Diffraktogramme nacheinander automatisch ausgewertet und sogar Phasenübergänge bestimmt werden.^[88] Die Kenntnis über die zu verfeinernden Gitterparameter bzw. Kristallstruktur einer jeden Phase ist jedoch unerlässlich.

Teil II.
Spezieller Teil

4 | Synthese und Charakterisierung von aluminiumbasierten Metall-Organischen Gerüstverbindungen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer sowie der Syntheseoptimierung bekannter aluminiumbasierter Metall-Organischer Gerüstverbindungen und der detaillierten Charakterisierung selbiger. Im Folgenden wird eine allgemeine Einführung in die Thematik der Metall-Organischen Gerüstverbindungen gegeben. Besonderer Schwerpunkt wird hier auf die Verkleinerung der Partikelgröße, die Synthese und Charakterisierung aluminiumhalter Verbindungen sowie die *in-situ*-Untersuchungen an Metall-Organischen Gerüstverbindungen gelegt. Die Besonderheiten strukturell flexibler Verbindungen, sogenannter „atmender MOFs“ werden erläutert und ein Einblick in den aktuellen Stand der Forschung gegeben, bevor die eigenen Ergebnisse auf diesem Fachgebiet vorgestellt werden.

In einem zweiten Kapitel (Kap. 5) wird auf die Synthese neuer Calciumbisphosphonate mittels ultraschallgestützter Hochdurchsatzmethoden eingegangen.

4.1. Poröse Metall-Organische Gerüstverbindungen

Als Metall-Organische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks*, MOFs) werden kristalline Hybridverbindungen aus anorganischen und organischen Baueinheiten genannt, die sich durch einen periodischen dreidimensionalen Aufbau mit zugänglichen, d. h. durch Lösungsmittelaustausch oder Gassorptionsexperimente nachweisbaren Poren von den Anorganisch-Organischen Hybridverbindungen abheben. Ein weiterer in der Literatur gebräuchlicher Name für MOFs ist Poröse Koordinationspolymere (*porous coordination polymers*, PCPs). Hier ist der modulare Aufbau der Verbindungen bereits im Namen beschrieben. Sind die Verbindungen nicht porös, werden diese auch einfach Koordinationspolymere (CPs) genannt. Die Verwendung der unterschiedlichen Namen wurde kontrovers diskutiert.^[9,89] Die aktuelle Empfehlung der IUPAC gibt die folgenden

Definitionen:^[90]

Metal-organic framework (MOF): A metal–organic framework, abbreviated to MOF, is a coordination network with organic ligands containing potential voids.

Coordination polymer: A coordination compound with repeating coordination entities extending in 1, 2, or 3 dimensions. Comment: Coordination polymers do not need to be crystalline; [...]

MOFs sind aufgebaut aus anorganischen Baueinheiten, welche über Koordination durch funktionelle organische Linker zu einem Gerüst verknüpft sind. Die anorganischen Baueinheiten sind Metallkationen oder Metall-Sauerstoff-Cluster. Letztere können auch zu komplexeren Baueinheiten wie Ketten^[91,92] oder Ringen^[93–95] verknüpft sein. Die organischen Baueinheiten weisen funktionelle Gruppen auf, mit denen sie die anorganischen Baueinheiten verknüpfen können. Häufig sind dies Di-^[8,95,96] oder Tricarbonsäuren,^[45,97] doch auch MOFs basierend auf Tetracarbonsäuren^[98,99] oder Sulfon-^[100] oder Phosphonsäuren^[100,101] sind bekannt. Um die Vielfalt des strukturellen Aufbaus zu verdeutlichen ist in Abbildung 4.1 der Aufbau zweier bekannter MOFs mit dem Linker Terephthalat (Benzoldicarboxylat, BDC²⁻) dargestellt: Im MOF-5^[102] ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$) sind die anorganischen Baueinheiten Zn_4O^{6+} -Cluster, die oktaedrisch von BDC²⁻ umgeben sind. So wird ein kubisch primitives Gerüst mit einheitlicher Porengröße erhalten. Das Gerüst von MIL-101^[8] ($[\text{M}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})_3]$, M = Cr, Al, Fe, Sc) hingegen ist weit komplizierter aufgebaut. Die eigentliche anorganische Baueinheit sind Trimere aus MO_6 -Oktaedern, welche über BDC²⁻-Ionen zu einem Supertetraeder verknüpft werden. Die Supertetraeder wiederum stellen die Knotenpunkte des von den Zeolithen bekannten MTN-Netzwerktyps mit zwei unterschiedlich großen Käfigen dar.

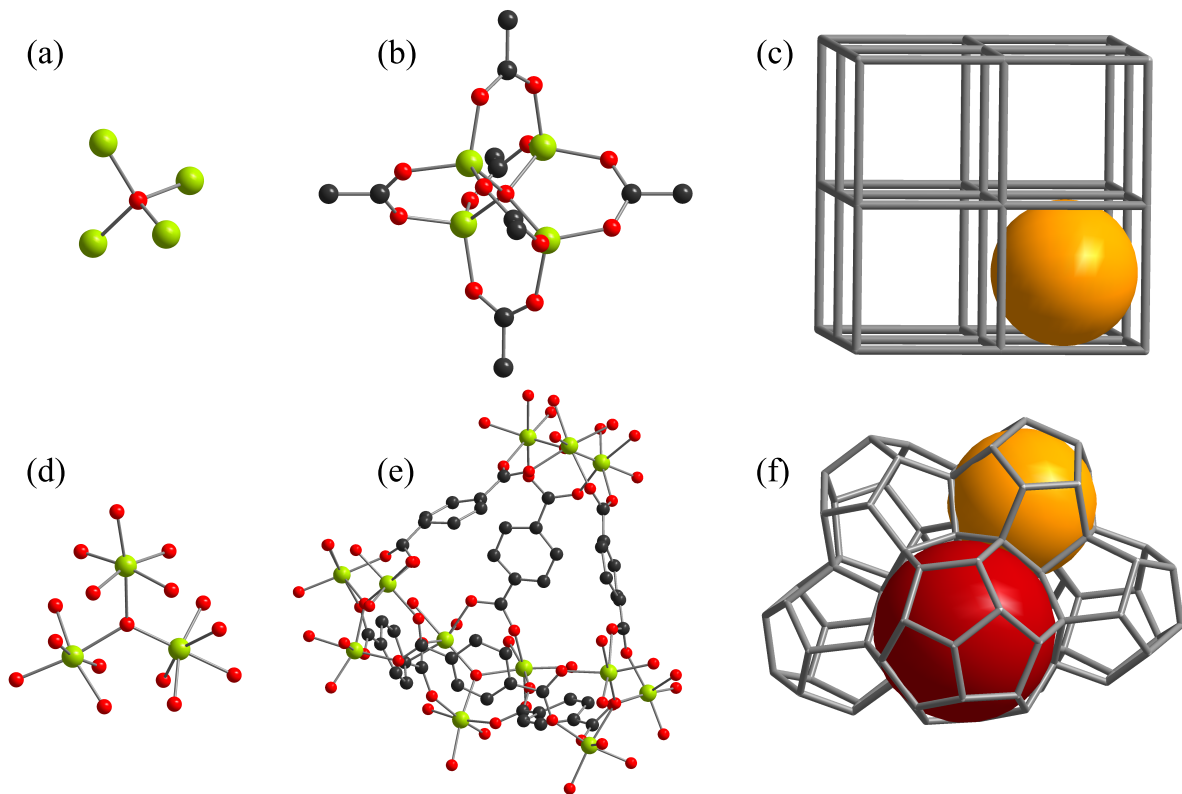


Abb. 4.1.: (a)–(c) Zn_4O^{6+} -Cluster, oktaedrische Verknüpfung der Cluster, kubisches Netzwerk; (d)–(f) Trimere aus MO_6 -Oktaedern, Verknüpfung der Trimere zu einem Supertetraeder, MTN-Netzwerk. In (c) entspricht eine Ecke des Gerüsts einem Zn_4O^{6+} -Cluster, in (f) entspricht eine Ecke des Gerüsts einem Supertetraeder. Die durch diesen Aufbau entstehenden Hohlräume sind durch Kugeln verdeutlicht. Die kristallografischen Daten für (a) und (b) wurden aus Ref. 96 und diejenigen für (d) und (e) aus Ref. 8 entnommen; (f) basiert auf einem Strukturdatensatz für MTN-Zeolithe, aus der Datenbank der International Zeolite Association. ^[103]

Die Größenordnung der Poren von MOFs liegt im mikroporösen Bereich. Ausnahmen wie MIL-100 ($[M_3O(OH)(H_2O)_2(BTC)_2]$, $M^{3+} = Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+}$) und MIL-101 weisen Poren im unteren mesoporösen Bereich auf (2.5 und 2.9 nm bzw. 2.9 und 3.4 nm Porendurchmesser).^[8] Durch die Porengröße bedingt konkurrieren die MOFs mit den ebenfalls mikroporösen Zeolithen in den möglichen Anwendungsgebieten Gastrennung^[104] und -speicherung,^[104,105] Energietransfer,^[106] Katalyse^[107] und Wirkstofftransport.^[108] Vorteil der Metall-Organischen Gerüstverbindungen gegenüber den rein anorganischen Zeolithen ist die durch den modularen Aufbau bedingte Vielfalt an Funktionalisierung und Größenvariation der Poren. Durch Einsatz verschieden funktionalisierter organischer Linker können die Polarität und der zugängliche Raum der Poren variiert werden. Die Länge des Linkers beeinflusst die Porengröße und durch die Möglichkeit, unterschiedliche Metallkationen zu verwenden, können magnetische oder optische Eigenschaften des MOFs gezielt verändert werden. Benachteiligt sind die MOFs gegenüber den Zeolithen hauptsächlich in der geringeren thermischen Stabilität bedingt durch den organischen Anteil.

Mit MOF-5, MIL-101 und MIL-100 sind bereits drei Trivialnamen von MOFs erwähnt worden. In Anlehnung an die dreibuchstabigen Kürzel für Zeolithgerüste bezeichnen viele MOF-Synthetiker neue Verbindungen mit einem Kürzel, das entweder auf die Eigenschaften bzw. den Aufbau der Verbindung oder auf deren Entdeckungsort hinweisen soll. Wenngleich die vielen Trivialnamen auf den ersten Blick verwirrend wirken, sind sie häufiger in Gebrauch als die komplexen systematischen Namen. Bislang hat die IUPAC noch keine Empfehlung für die Benennung von MOFs ausgesprochen, billigt aber die gängige Praxis und regt die Benennung der Topologie nach O’Keeffe *et al.*^[109] an.^[90] Bekannte Namen sind MOF (metal-organic framework), ZIF (zeolitic imidazolate framework), MIL (Matériaux de l’Institut Lavoisier), HKUST (Hong Kong University of Science & Technology) und DUT (Dresden University of Technology). Auch die an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel entdeckten Verbindungen tragen das Universitätskürzel CAU im Namen. Die bisher veröffentlichten Verbindungen der „CAU-Familie“ sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1.: Liste der bis zum Abschluss dieser Arbeit veröffentlichten Verbindungen der „CAU-X-Familie“.

Name	Summenformel des Gerüsts	$a_{s,BET}$ / $m^2 g^{-1}$	V_{mikro} / $cm^3 g^{-1}$	Strukturmotiv
CAU-1 ^[93,110]	$[Al_4(OH)_2(OCH_3)_4(BDC-NH_2)_3]$	1530	0.64	Achterringer aus AlO_6 -Oktaedern
CAU-2 ^[101]	$[Mg_2(H_2O)_2(O_3PCH_2NC_4H_8N-CH_2PO_3)]$	n. a.	0.20	Helizes aus MgO_5N -Oktaedern
CAU-3 ^[95]	$[Al_{12}(OCH_3)_{24}(BDC)_6]$	1550	0.64	Zwölferringer aus AlO_6 -Oktaedern
CAU-4 ^[111]	$[Al(BTB)]$	1520	0.61	Isolierte AlO_6 -Oktaeder, über Carboxylatgruppen zu Ketten verknüpft
CAU-5 ^[112]	$[Zn_2NDC_2(Azo-BiPy)]$	554	0.23	Schaufelradeinheiten; photoschaltbarer Azo-Linker Teil des Gerüsts
CAU-6 ^[113]	$[Al_{13}(OH)_{27}(H_2O)_6(BDC-NH_2)_3Cl_6(C_3H_7OH)_6]$	620	0.25	Heptamere aus AlO_6 -Oktaedern, über Dimere verknüpft zu Säulen
CAU-7 ^[114]	$[Bi(BTB)]$	1150	0.43	Ketten aus flächenverknüpften BiO_9 -Polyedern
CAU-8 ^[115]	$[Al(OH)(O_2C-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-COO)]$	600	0.23	Zickzackketten <i>trans</i> -eckenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder senkrecht zueinander angeordnet
CAU-10 ^[51]	$[Al(OH)(1,3-BDC-X)]$	635	0.25	Helizes aus <i>cis</i> -eckenverknüpften AlO_6 -Oktaedern

MOFs, die den gleichen Aufbau des Gerüsts aufweisen, sich aber in der Art des verwendeten Metallkations und/oder in der Funktionalität bzw. Größe des Linkers unterscheiden, bezeichnet man als isoretikulär. Basierend auf der Struktur von MOF-5 konnten Eddaoudi *et al.* 16 kristalline Verbindungen finden, die entweder funktionalisierte Terephthalate als Linker besitzen oder durch Verwendung von längeren aromatischen Dicarboxylaten wie Biphenylcarboxylat vergrößerte Poren aufweisen.^[96] Häufig werden isoretikuläre Verbindungen mit einer Variation des Trivialnamens benannt, sodass die strukturelle Verwandtschaft offensichtlich ist. Eine Verbindung mit MIL-101-Struktur unter Verwendung von Aluminium als Metallkation und aminofunktionalisierten Terephthalatlinkern mit der Summenformel des Gerüsts $[\text{Al}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC-NH}_2)_3]$ wird MIL-101-NH₂(Al) oder Al-MIL-101-NH₂ benannt.

Kleine Partikelgrößen

Insbesondere MOFs in kolloidalem Maßstab ($d < 1000$ nm) und Nano-MOFs (nMOFs, in mindestens einer Ausdehnungsrichtung < 100 nm) finden das Interesse der anwendungsnahen Forschung. Die wegen der geringen Partikelgröße kurzen Diffusionswege erleichtern den Zugang von Analyt- oder Gastmolekülen zu reaktiven Stellen im Inneren der Partikel (z. B. freie Koordinationsstellen in der anorganischen Baueinheit). Dies bedingt einen Anstieg in katalytischer Aktivität und eine verkürzte Antwort eines auf nMOFs basierten Sensors im Vergleich zum Volumenmaterial (*bulk material*).^[116] In Sensormaterialien werden beispielsweise Interferenz- und Beugungseffekte an Materialien, die auf Strukturen in der Größenordnung des sichtbaren Lichts basieren, ausgenutzt. Für den pharmazeutischen Wirkstofftransport (Galenik) sind Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 200 nm gefordert, sodass der Blutkreislauf bis in das kleinste Kapillargefäß ungehindert durchlaufen werden kann.^[117] Ein Übergang in das lymphatische System oder die Resorption aus dem Verdauungstrakt sind ebenfalls größenabhängig. Neben der reinen Partikelgröße sind auch die Partikelform und -morphologie zu betrachten. Während in Katalyse und Galenik einzelne kugelförmige Partikel den gewünschten gleichförmigen Zugang zu den reaktiven Stellen bzw. eine gleichförmige Wirkstoffaufnahme und -abgabe zeigen, sind für Stoffseparationen und Sensormaterialien dünne Filme gefordert.^[118]

Die Synthese nanoskaliger Partikel – und damit auch von nMOFs – lässt sich grob in zwei Strategien unterteilen: Die kontrollierte Fällung nutzt „schlechte“ Lösemittel, mikrowellen- und ultraschallgestützte Synthesen oder spezielle thermische Bedingungen. Die Begrenzung des Kristallwachstums kann in einer zweiten Strategie erreicht

werden durch die Kristallisation aus Mikroemulsionen als Nanoreaktoren^[119,120] oder an Grenzflächen, wie z.B. durch die Verwendung von Fließreaktoren demonstriert werden konnte.^[121,122] Eine weitere Möglichkeit zur Begrenzung des Kristallwachstums bietet die Verwendung wachstumsmodulierender Additive.^[123,124]

Die ultraschallgestützte Synthese von nMOFs beruht auf den ultraschallspezifischen Effekten, durch Kavitation örtlich sehr begrenzte Zonen mit extremen Druck- (>1000 atm) und Temperaturverhältnissen (5000 K), die sogenannten *Hot-Spots*, zu erzeugen, in deren Nähe Nukleation und Kristallwachstum stattfinden. Die sehr schnellen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten (10^{10} K) verhindern ein ausgedehntes Kristallwachstum.^[16] Mittels ultraschallgestützter Synthese sind bereits $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ^[125], MIL-53(Fe)^[27], HKUST-1^[26] und eine Serie von Lanthanoidtrimesaten^[28] erfolgreich im kolloidalen Maßstab erzeugt worden. Mit mikrowellenunterstützten Synthesen können vielfach kleinere Partikel erhalten werden als unter konventionellem Erhitzen. Durch das schnelle Aufwärmen bis hin zum Überhitzen des Lösemittels werden schnelle Nukleation und schnelles Kristallwachstum erreicht.^[116] Zusätzlich können die Synthesen in gängigen Mikrowellenreaktoren - im Gegensatz zu den meisten elektrisch erhitzten Stahllautoklaven - unter Rühren durchgeführt werden, sodass eine bessere Durchmischung der Reaktanden erreicht wird. Im Vergleich zeigten sich CAU-1-NH₂-Partikel, die mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung synthetisiert wurden, um 50 bis 200 nm kleiner als unter konventionellem elektrischen Erhitzen.^[110] Mittels Mikrowellenstrahlung synthetisierte MOFs in kolloidalem Maßstab sind beispielsweise MIL-53(Fe),^[27,126] MIL-100(Fe),^[126] MIL-101(Cr),^[127] und HKUST-1.^[128]

Aus der Strategie zur Synthese von nMOFs durch Einschränkung des Kristallwachstums ist besonders die Synthese unter Einsatz von wachstumsmodulierenden Additiven hervorzuheben. Dem Reaktionsgemisch aus Metallsalz und Linker wird ein Additiv als Modulator hinzugefügt, welches die gleiche funktionelle Gruppe aufweist wie der Linker, jedoch lediglich monofunktionalisiert ist. In der Reaktion konkurrieren Linker und Modulator um die Koordination am Metallion. Die Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten des gewünschten MOFs wird durch die Modulation beeinflusst: Hohe Konzentrationen an Modulator verlangsamen die Nukleation der gewünschten Spezies dergestalt, dass nur wenige Nuklei entstehen und durch Koordination weiterer Linkermoleküle wachsen. Es werden besonders große Kristalle erhalten. Geringe Modulatorkonzentrationen beeinflussen die Nukleationsgeschwindigkeit nicht so stark, sodass viele Nuklei entstehen. Durch das durch die Modulation verlangsamte Kristallwachstum werden kleine Partikel von besonders hoher Kristallinität erhalten.^[124,129] Bei MOFs, die

aus verschiedenen funktionalisierten Linkern aufgebaut sind, wie $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{DABCO})]_n$ (NDC^{2-} : Naphthalindicarboxylat, DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) kann die modulierte Synthese genutzt werden, um das Kristallwachstum entlang einer Richtung zu beeinflussen. Durch Modulation mit Essigsäure wurde das Wachstum an durch NDC aufgebauten [100]-Fläche verlangsamt und es wurden stäbchenförmige Kristalle anstelle der in der umodulierten Synthese zu beobachtenden Würfel erhalten.^[129] Das Wachstum zu Plättchen konnte durch Modulation der DABCO-Koordination mit Pyridin erreicht werden.^[130]

4.1.1. „Atmende“ Metall-Organische Gerüstverbindungen

Wenn man an anorganische, kristalline Feststoffe denkt, stellt man sich im Allgemeinen starre Körper vor, deren einzige Bewegung in der thermischen Auslenkung der Atome von 0.1–1 Å besteht. Größere Bewegungen der Atome von ihren Gitterplätzen sind nur in einem Phasenübergang unter Verlust der vorherigen Anordnung möglich. Solche Atombewegungen kennt man aus der belebten Natur, z. B. da Lungen und Muskeln expandieren und kontrahieren, ohne dass die allgemeine Ordnung verloren geht. Auch mit dem Quellverhalten von Gelen sind große Volumenänderungen ohne Verlust der Ordnung bekannt, es handelt sich jedoch in allen beschriebenen Fällen um amorphe Festkörper.

Vor etwas mehr als zehn Jahren entdeckten Uemura *et al.*^[131] sowie Serre *et al.*^[91] mit dem isonikotinamidbasierten Co-MOF $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2] \cdot 4 \text{ Gast}$ (Gast = Aceton, THF) und MIL-53(Cr) $[\text{Cr}(\text{OH})\text{BDC}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. unabhängig voneinander zwei MOFs, die ebenfalls eine solche reversible Volumenänderung, jedoch unter Erhalt der Kristallinität zeigen. In Anlehnung an den Atemvorgang, der wie die Volumenänderung dieser MOFs durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Gastmolekülen einhergeht, wurde schon in der ersten Veröffentlichung der Begriff „Atmen“ geprägt.^[91]

MIL-53

Das Atmen von MOFs soll hier exemplarisch an MIL-53 beschrieben werden. Die Verbindungen der MIL-53-Familie besitzen die allgemeine Summenformel $[\text{M}(\text{OH})\text{BDC-X}] \cdot \text{Gast}$. Als Linker fungieren Terephthalatderivate BDC-X. M^{3+} ist Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} oder Sc^{3+} . MIL-53 ist weiterhin auch mit V^{3+} -Ionen bekannt. Diese Verbindung nimmt jedoch eine Sonderrolle ein, auf die im Folgenden noch eingegangen wird.

Das MIL-53-Gerüst ist aufgebaut aus Zickzackketten von über Hydroxidgruppen eckenverknüpften MO_6 -Polyedern (Abb. 4.2(a)), die über die Linker zu einem Netzwerk mit

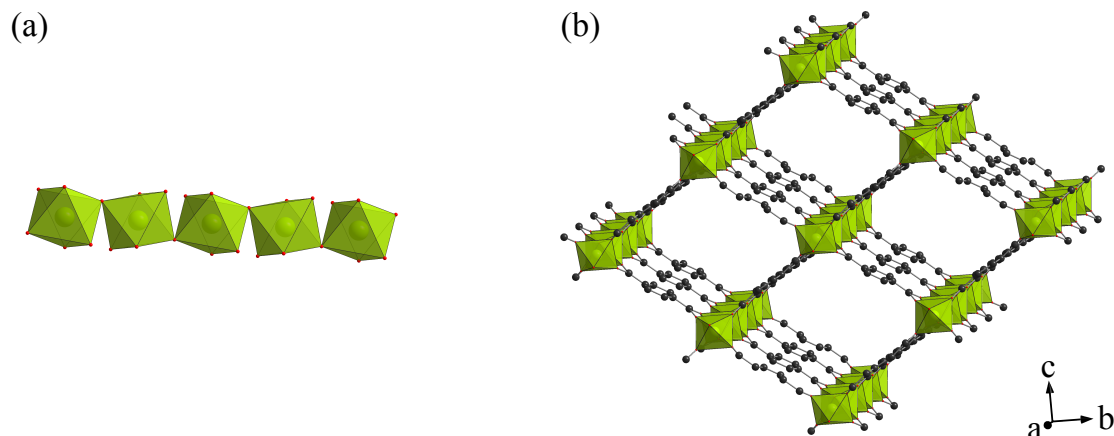


Abb. 4.2.: (a) Die anorganische Baueinheit von MIL-53 ist eine Zickzackkette eckenverknüpfter MO₆-Oktäeder. (b) Kristallstruktur von MIL-53. Die Zeichnungen wurden anhand der kristallografischen Daten aus Ref.132 erstellt.

eindimensionalen rautenförmigen Kanälen verknüpft werden (Abb. 4.2(b)).

In Abhängigkeit des Porenhaltens zieht sich das Netzwerk entlang der Porendiagonalen (in Abb. 4.2 die *c*-Achse) zusammen oder dehnt sich aus. Befindet sich Wasser in den Poren, ist die zugängliche Porenöffnung entlang dieser Achse $\sim 2.6 \text{ \AA}$. Wird durch Erhitzen das Wasser aus den Poren entfernt, öffnet sich das Netzwerk und die zugängliche Porenöffnung entlang der *c*-Achse weitet sich zu einer Länge von $\sim 8.4 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 4.3). Die beiden Formen von MIL-53 werden auch die NP- (*narrow pore*, engporige) und LP (*large pore*, weitporige) Form genannt. Das Zellvolumen von MIL-53 in der NP-Form beträgt etwa 1000 \AA^3 . Die LP-Form ist mit einem Zellvolumen von 1440 \AA^3 fast 1.5 mal so groß. MIL-53(Fe) zeigt eine dritte Form, die durch Dehydratisierung erreicht wird. Im Gegensatz zu MIL-53(Cr) und MIL-53(Al) nimmt das Zellvolumen bis zur VNP- (*very narrow pore*, sehr engporige) Form mit einem Zellvolumen von 900 \AA^3 weiter ab. Die LP-Form wird nur unter Temperaturerhöhung erreicht.^[133,134] In MIL-53(V) ändert sich durch Erhitzen an Luft der Oxidationszustand der ursprünglichen V³⁺-Kationen zu V⁴⁺. Die verbrückenden Hydroxidgruppen werden dabei zu Oxobrücken und das Schrumpfen zur NP-Form wird verhindert. Die Verbindung nimmt zwar Wasser auf, bleibt jedoch in der LP-Form bestehen. Diese nicht reversibel atmende Verbindung wird zur Abgrenzung zu den reversibel atmenden MIL-53-Verbindungen MIL-47 genannt.^[135]

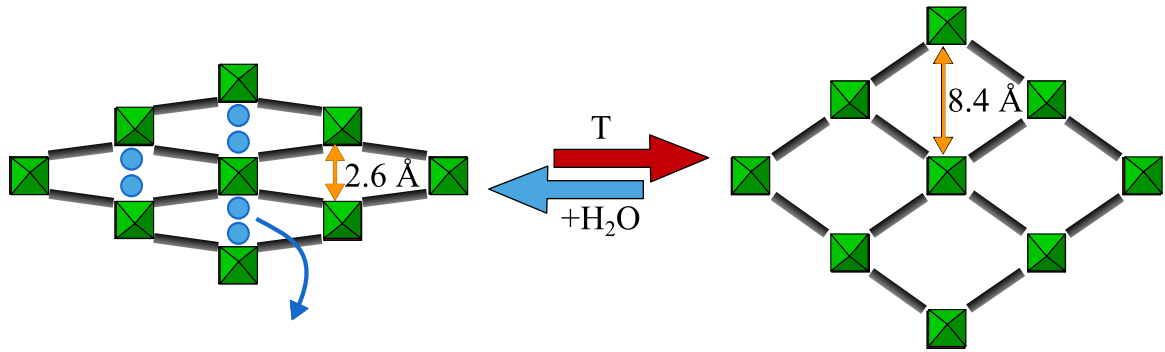


Abb. 4.3.: Schematische Darstellung des Atmens von MIL-53.

Die großen Bewegungen der Atome im Gerüst finden ohne Bindungsbruch statt. Es müssen daher „Gelenke“ im Gerüst vorhanden sein, die diese große Beweglichkeit erst ermöglichen. Im Fall von MIL-53 sind dies gedachte Rotationsachsen, die entlang den Oktaederketten durch die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen führen. Die angrenzenden Flächen, die durch die Al-O-O-Al- oder O-C-O-Ebenen aufgespannt werden, können gegeneinander rotieren. In der NP-Form beträgt der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen 139, in der LP-Form 180°. Eine Verdeutlichung dieser Rotation ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Ein Diederwinkel von 180° entspricht der Form mit den am weitesten geöffneten Poren.^[136]

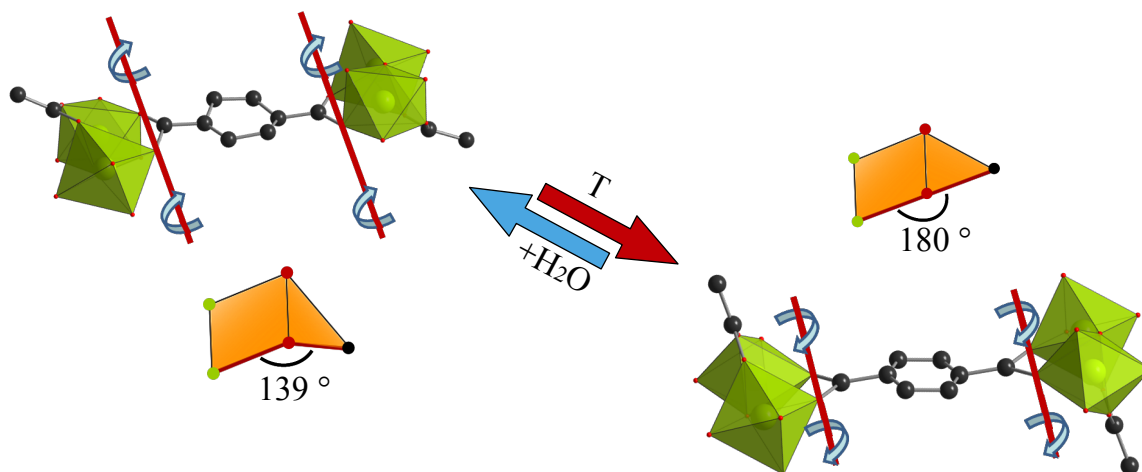


Abb. 4.4.: Die Rotation um die O-O-Verbindungsachse ermöglicht das Atmen von MIL-53. Links im Bild ist die NP-Form von MIL-53 mit einem Diederwinkel von 139°, rechts die LP-Form mit einem Diederwinkel von 180° gezeigt. Der Diederwinkel wird durch die orangenen Ebenen, aufgespannt durch Aluminium (grün) und Sauerstoff (rot) bzw. Sauerstoff und Kohlenstoff (schwarz), verdeutlicht. Die Zeichnung wurde mit den kristallografischen Daten aus Ref.132 erstellt.

Außer auf die Ad- und Desorption von Wasser reagiert MIL-53 auf eine Reihe von Lösemitteln und Gasen mit Strukturveränderungen. In einer eindrucksvollen Studie wurde der Lösemittelaustausch in MIL-53 *in-situ* mittels EDXRD-Messungen verfolgt.^[137] Zu einer wässrigen Suspension von MIL-53(Fe) wurden verschiedene Lösemittel (Xylol, Lutidin, DMF, Alkohole) tropfenweise hinzugegeben und die „Antwort“ des Systems röntgenographisch untersucht. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Lösemitteln verläuft die Strukturänderung bei der Aufnahme von Alkoholen kontinuierlich. Die Autoren führen diesen Effekt auf die bessere Mischbarkeit der Alkohole mit Wasser zurück. Sie gehen davon aus, dass sich das adsorbierte Lösemittelgemisch in seiner Zusammensetzung kontinuierlich ändert, während bei der Adsorption der Kohlenwasserstoffe das sich in den Poren befindende Wasser ersetzt wird. Der Einfluss von zwanzig verschiedenen Lösemitteln auf die Porenöffnung wurde durch Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter, die aus Synchrotron-Pulverbeugungsmessungen erhalten wurden, quantifiziert. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

Beginnend mit der wasserhaltigen NP-Form und einem Zellvolumen von 1000 Å³ nimmt das Zellvolumen über die Adsorption von DMSO (1300 Å³) bis hin zu 1600 Å³ durch die Adsorption von Acetonitril zu. Weiterhin wurde eine Symmetrierhöhung von der monoklinen Raumgruppe *C2/c* zu den orthorhombischen Raumgruppen *Pnam* und *Imcm* beobachtet.

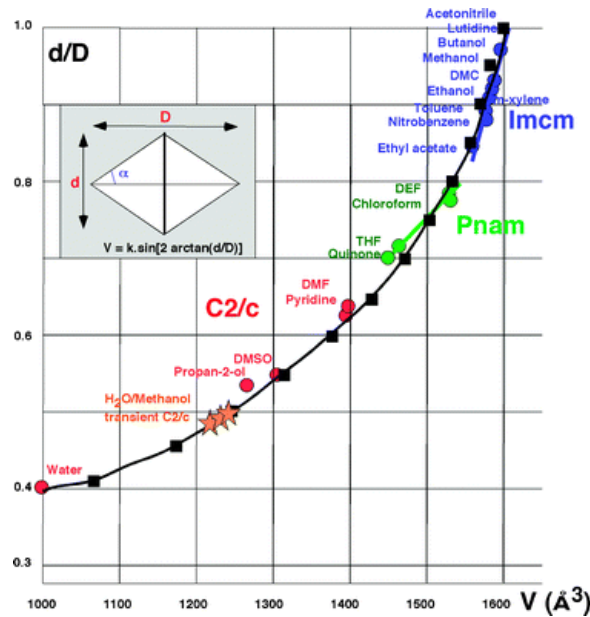


Abb. 4.5.: Elementarzellvolumina und Verhältnis der Rautenquerschnitte von MIL-53 unter Einfluss verschiedener Lösemittel. Die schwarzen Quadrate stellen Werte einer idealen Raute dar. Wiederabdruck mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH. [136].
Copyright © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Das Aufweiten der Struktur hängt von den Wechselwirkungen des Gerüsts (Wirt) und den eingelagerten Molekülen (Gast) sowie den Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Molekülen ab. Sind die beiden Wechselwirkungen in etwa gleich stark, wird eine engporige Form des Gerüsts beobachtet. Sind die Wirt-Gast-Wechselwirkungen schwach, die Gast-Gast-Wechselwirkungen jedoch groß, stoßen die eingelagerten Moleküle das Gerüst quasi ab, was zu einer Aufweitung der Poren führt. Dominieren die Wirt-Gast-Wechselwirkungen die Gast-Gast-Wechselwirkungen, wird ebenfalls eine Porenaufweitung beobachtet. Dieses Verhalten ist schematisch in Abb. 4.6 skizziert.

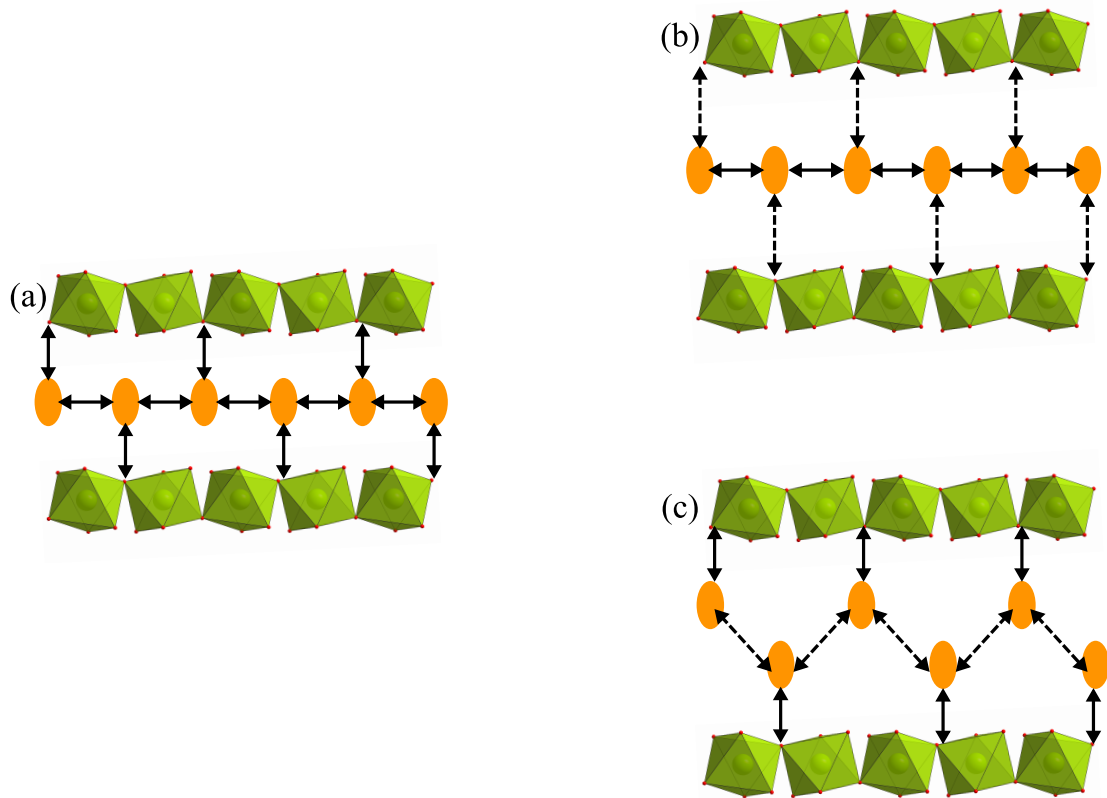


Abb. 4.6.: Schematische Darstellung der Gerüst-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungen in den Kanälen von MIL-53. (a) Gleich starke Wechselwirkungen; (b) die Gast-Gast-Wechselwirkungen dominieren; (c) die Gerüst-Gast-Wechselwirkungen dominieren. In den in (b) und (c) beschriebenen Fällen kommt es zur Aufweitung der Poren. Abbildung in Anlehnung an Ref.134.

MIL-88

Aus der Gruppe der atmenden MOFs soll neben MIL-53 auch MIL-88 kurz vorgestellt werden. MIL-88 besitzt die allgemeine Summenformel $[M_3OX(LM)_2(O_2C-R-CO_2)_3] \cdot \text{Gast}$ ($M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}$, $X^- = OH^-, F^-$, LM = koordinierendes Lösemittelmolekül, R = organischer Platzhalter, z. B. $-C_2H_2-$ oder $-C_6H_4-$). Die anorganische Baueinheit von MIL-88 besteht aus drei MO_6 -Oktaedern, die über eine Ecke, ein μ_3 -Sauerstoffatom verknüpft sind. Das Trimer wird über insgesamt sechs Dicarboxylatlinker ober- und unterhalb mit sechs weiteren Trimeren verknüpft. Im Gerüst von MIL-88 befinden sich Poren in der Form von trigonalen Bipyramiden, deren Ausdehnung über die Länge des verwendeten Dicarboxylatlinkers definiert ist. MIL-88 ist bereits mit den Linkern Fumarat, Terephthalat, Naphthalindicarboxylat und Biphenyldicarboxylat bekannt.^[138] Die Terephthalat- und Naphthalindicarboxylatlinker sind auch mit verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt worden.^[139]

Im Gerüst von MIL-88 finden sich zwei unterschiedliche Arten von Poren: Kanäle mit einem Durchmesser von 10 Å sowie die durch die Verknüpfung der trimeren Baueinheiten aufgespannten Käfige. Diese werden aufgeweitet, sobald Gastmoleküle in den Käfig eingelagert werden. Hierbei rücken die Trimere, die die trigonale Basis aufspannen, auseinander und die longitudinale Ausdehnung wird verringert. Einher mit dieser Atombewegung von - im Falle des Diphenyldicarboxylat-basierten MIL-88D - bis zu 10 Å geht eine drastische Vergrößerung des Elementarzellvolumens. MIL-88A besitzt mit Fumarat den kürzesten Linker, zeigt jedoch bereits eine Volumenvergrößerung von 1125 zu 2110, Å³, also ca. 190 %.^[140] Bei MIL-88D kann sogar eine Verdreifachung des Elementarzellvolumens von 2362 zu 7968 Å³ beobachtet werden.^[136] In Abbildung 4.7 ist exemplarisch die Struktur von MIL-88A in der geschlossenen und in der offenen Form gezeigt.

Möglich ist das ausgeprägte Atmen der MIL-88-Verbindungen dadurch, dass die Trimere, die die Basis des Käfigs bilden, nicht quervernetzt, sondern nur in der Länge mit weiteren Trimeren verknüpft sind. Wie im MIL-53 ist beim Atmen eine Rotation um die O-O-Achse der Carboxylatgruppen zu beobachten.

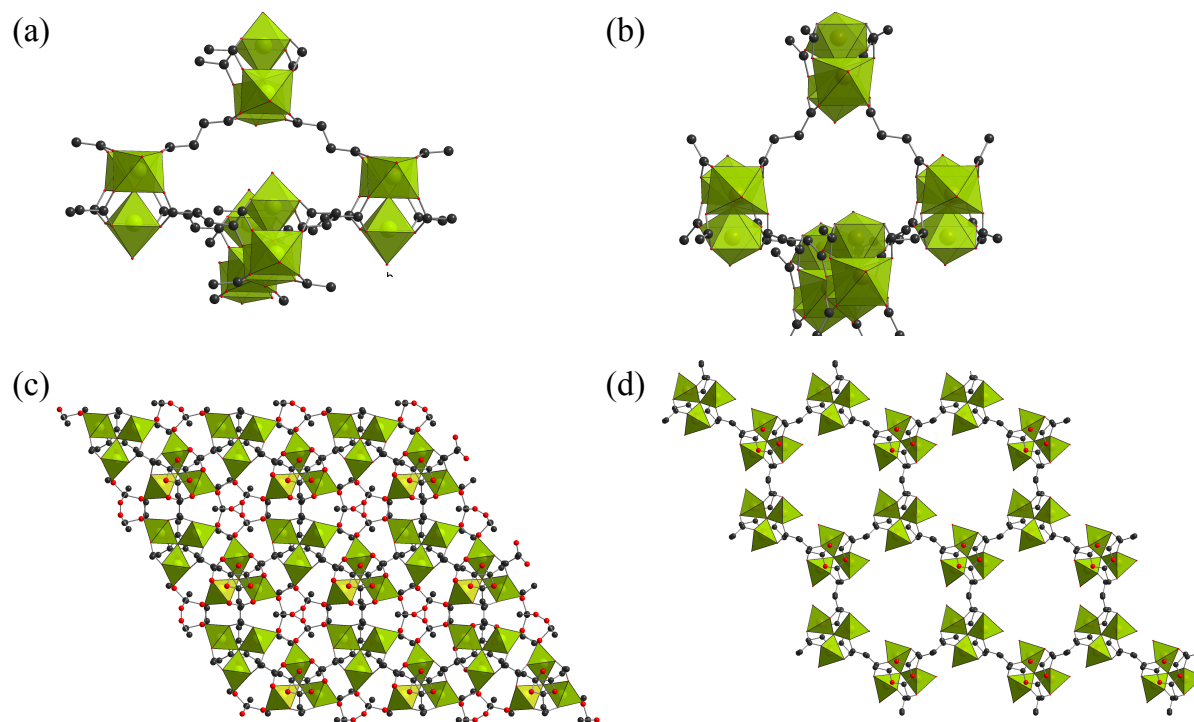


Abb. 4.7.: Kristallstruktur von MIL-88A in der geschlossenen (a), (c) und offenen (b), (d) Form jeweils Blick auf die Käfige (oben) und entlang der *c*-Achse (unten). Die kristallografischen Daten für (a) und (c) wurden Ref.141 und diejenigen für (b) und (d) Ref.140 entnommen.

4.1.2. Aluminiumhaltige Metall-Organische Gerüstverbindungen

In der akademischen Forschung sowie in der Industrie nehmen aluminiumhaltige MOFs eine besondere Rolle ein. Mit der Entdeckung von MIL-53(Al) im Jahr 2003 wurde die erste Veröffentlichung auf dem Gebiet publiziert.^[142] Nunmehr zehn Jahre später sind 20 unterschiedliche MOF-Gerüste basierend auf Aluminium bekannt. Viele der Strukturen wurden dadurch bestimmt, dass isoretikuläre Verbindungen mit anderen Metallionen (z. B. Eisen) mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht worden waren und daher ein passendes Strukturmodell lieferten. Andere, bis dahin unbekannte Strukturen wurden aus Röntgenpulverdaten bestimmt, da die aluminiumhaltigen MOFs meist als mikrokristalline Pulver anfallen. Die Faszination, die die Al-MOFs ausüben, liegt in der strukturellen Vielfalt der auf Di-, Tri- und Tetracarboxylaten basierenden Verbindungen. Als kleinsten Teil der anorganischen Baueinheit findet man immer AlO₆-Oktaeder, die in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels, des eingesetzten Al-Salzes, der Temperatur, der Reaktionszeit und des pH-Wertes zu Ketten, Ringen oder größeren Clustern verknüpft werden können. Eine Übersicht über die aktuell in Al-MOFs bekannten Baueinheiten ist in Abbildung 4.8 und Tabelle 4.2 gegeben.

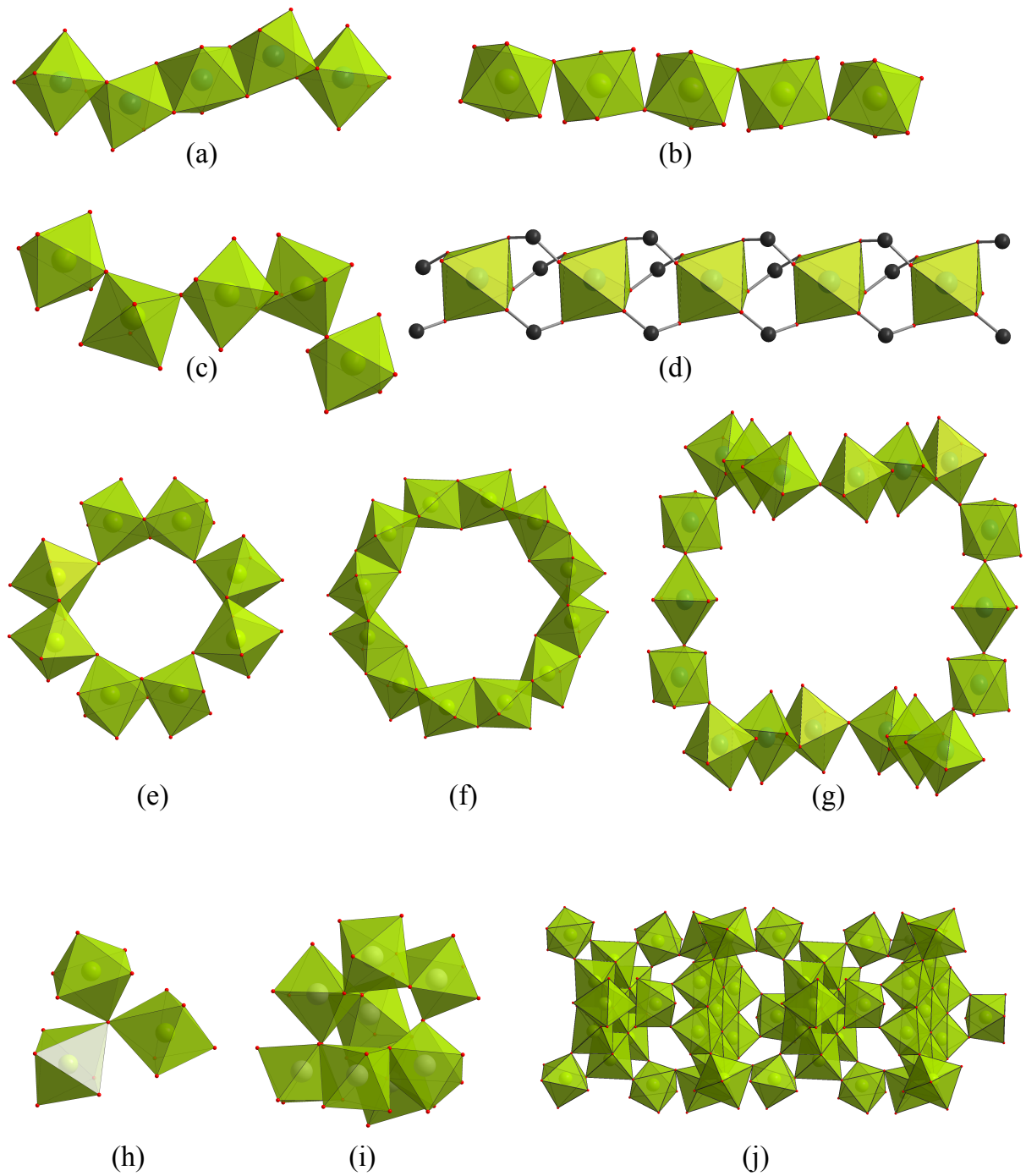


Abb. 4.8.: Anorganische Baueinheit in Al-MOFs. (a) Kantenverknüpfte Oktaeder; (b) Zickzackketten *trans*-eckenverknüpfter Oktaeder; (c) Helixes *cis*-eckenverknüpfter Oktaeder; (d) Ketten isolierter Oktaeder; (e) Achterring; (f) Zwölferring; (g) 16-gliedriger Ring; (h) Trimer; (i) Cluster aus acht Oktaedern; (j) Säule aus AlO_6 -Oktaedern. Die kristallographischen Daten für (a) bis (j) stammen aus Ref. 92, 132, 51, 111, 93, 95, 143, 8, 144 und 113.

Tab. 4.2.: Übersicht über die bekannten Al-MOFs. Isoretikuläre MOFs ohne eigenen Trivialnamen sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt.

Name	Summenformel des Gerüsts	Anorg. Baueinheit *
MIL-120 ^[92]	[Al ₄ (OH) ₈ (BTEC)]	(a)
MIL-53 ^[142]	[Al(OH)(BDC)]	(b)
MIL-122 ^[145]	[Al ₂ (OH) ₂ (1,4,5,8-NDC)]	(b)
MIL-118A ^[146]	[Al ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (BTEC)]	(b)
MIL-118B ^[146]	[Al ₂ (OH) ₂ (BTEC)]	(b)
Al-PMOF ^[147]	[Al ₂ (OH) ₂ (TCPP)]	(b)
Al-1,4-NDC ^[148]	[Al(OH)(1,4-NDC)]	(b)
MIL-121 ^[149]	[Al(OH)(H ₂ BTEC) ₂]	(b)
MIL-69 ^[150]	[Al(OH)(2,6-NDC)]	(b)
DUT-4 ^[151]	[Al(OH)(2,6-NDC)]	(b)
DUT-5 ^[151]	[Al(OH)(BPDC)]	(b)
CAU-8 ^[115]	[Al(OH)(O ₂ C-C ₆ H ₄ -C(=O)-C ₆ H ₄ -CO ₂)]	(b)
MOF-253 ^[152]	[Al(OH)(BiPyDC)]	(b)
CAU-10 ^[51]	[Al(OH)(1,3-BDC-X)]	(c)
CAU-4 ^[111]	[Al(BTB)]	(d)
CAU-1 ^[93]	[Al ₄ (OH) ₂ (OCH ₃) ₄ (BDC-X) ₃]	(e)
CAU-3 ^[95]	[Al ₁₂ (OCH ₃) ₂₄ (BDC) ₆]	(f)
MIL-96 ^[143]	[Al ₁₂ O(OH) ₁₈ (H ₂ O) ₃ (Al ₂ (OH) ₄)(BTC) ₆]	(g), (h)
MIL-100 ^[153]	[Al ₃ O(OH)(H ₂ O) ₂ (BTC) ₂]	(h)
MIL-101-NH ₂ ^[154]	[Al ₃ O(H ₂ O) ₂ (OH)(BDC-NH ₂) ₃]	(h)
MIL-110 ^[144]	[Al ₈ (OH) ₁₂ (OH) ₃ (H ₂ O) ₃ (BTC) ₃]	(i)
CAU-6 ^[113]	[Al ₁₃ (OH) ₂₇ (H ₂ O) ₆ (BDC-NH ₂) ₃ Cl ₆ (C ₃ H ₇ OH) ₆]	(j)

* Gemäß Abb. 4.8.

Häufig sind die anorganischen Baueinheiten Ketten aus AlO_6 -Oktaedern. Im Fall von MIL-120 handelt es sich um kantenverknüpfte Oktaeder, bei besonders vielen Strukturtypen lassen sich Ketten aus eckenverknüpften AlO_6 -Oktaedern beobachten. Die *trans*-eckenverknüpften Oktaederketten von MIL-53, MIL-69, MIL-118A/B, MIL-122, Al-1,4-NCP, Al-PMOF, MIL-121, DUT-4, DUT-5, CAU-8 und MOF-253 sind zickzackförmig, wobei im Fall von MIL-118A die Zickzackform über Wasserstoffbrücken zwischen einer nichtkoordinierenden Carbonsäuregruppe mit einem koordinierenden Wassermolekül zustandekommt. Durch Erhitzen von MIL-118A wird MIL-118B erhalten, in dem die zickzackförmigen Oktaederketten wie bei den anderen genannten Verbindungen über die Verknüpfung über Carboxylatgruppen entsteht. Die *cis*-eckenverknüpften AlO_6 -Oktaeder in CAU-10 bilden Helizes. Die Ketten in CAU-4 bestehen aus isolierten AlO_6 -Oktaedern, die über die Carboxylatgruppen des Linkers verknüpft werden. Ringförmige anorganische Baueinheiten treten in CAU-1 mit einem Achtering aus ecken- und kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern und einem Zwölferring kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder in CAU-3 auf. Das wabenartige Gerüst von MIL-96 basiert auf einem 18-gliedrigen Ring aus AlO_6 -Oktaedern. In MIL-96 können weiterhin die auch in MIL-100 und MIL-101 zu findenden trimeren Baueinheiten beobachtet werden. Größere Aluminium-Sauerstoffcluster treten in MIL-110 und CAU-6 auf.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Bildung bestimmter Baueinheiten von den Reaktionsparametern bieten sich Hochdurchsatzmethoden an. MIL-121 wurde in einer Hochdurchsatzuntersuchung des Systems $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / Pyromellitsäure (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, $\text{H}_4\text{BTEC}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$) gefunden.^[149] Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C kristallisiert MIL-121 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{BTEC})_2] \cdot \text{Gast}$ (Gast = H_2O , H_4BTEC)) bei kleinen Verhältnissen von $\text{Al}^{3+}/\text{H}_4\text{BTEC}$, während MIL-118A ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BTEC})]$) bei höheren Al-Konzentrationen auftritt. Unter Basenzusatz kann die Kristallisation von MIL-120 ($[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{BTEC})] \cdot 4.8\text{--}5 \text{H}_2\text{O}$) beobachtet werden. Alle drei Strukturen basieren auf kettenförmigen anorganischen Baueinheiten. In MIL-118 und MIL-121 sind die AlO_6 -Oktaeder *trans*-eckenverknüpft zu Zickzackketten, während in MIL-120 kantenverknüpfte Ketten von AlO_6 -Oktaedern beobachtet werden. MIL-118 und MIL-121 unterscheiden sich darin, dass in MIL-118B alle vier Carboxylatgruppen an die Al^{3+} -Kationen koordinieren und jeweils vier der Oktaederketten miteinander verknüpfen. In MIL-121 wird eine Struktur analog der des MIL-53 beobachtet: $\text{H}_2\text{BTEC}^{2-}$ koordiniert mit zwei *para*-ständigen Carboxylatgruppen, während die protonierten Carbonsäurereste in die rautenförmigen Kanäle ragen, welche dadurch entstehen, dass jeder $\text{H}_2\text{BTEC}^{2-}$ -Linker zwei Oktaederketten miteinander verbindet. Weitere Hochdurchsatz-

zuntersuchungen, insbesondere zur Variation der Aluminiumquelle und des Lösemittels führten zur Entdeckung einiger CAU-Verbindungen.^[93,95,111,115]

Für die (industrielle) Anwendung interessant sind Al-MOFs durch ihre geringe Dichte, hohe thermische Stabilität und Hydrolyseunempfindlichkeit bei guten Sorptionseigenschaften. Die geringe Toxizität und günstige kommerzielle Erhältlichkeit der Edukte sind für industrielle Prozesse essentiell. Bevorzugt finden Synthesen, die ohne oder nur mit geringem Einsatz organischer Lösemittel möglich sind, Einzug in die industrielle Produktion. Wegen der Explosionsfähigkeit von Nitraten und der korrosiven Eigenschaften von Chloriden wird insbesondere nach Synthesen basierend auf Aluminiumsulfat gesucht. Unter dem Namen Basolite A520 produziert die BASF SE einen Aluminium-Fumarat-MOF in einer Größenordnung von mehr als 3600 kg/m³/d. MIL-53(Al) wird als Basolite A100 bereits kommerziell vertrieben.^[155] Gegenüber dem aus MOF-5 bestehenden Produkt Basolite C300 weist Basolite A520 die für Al-MOFs typischen Vorteile auf:^[156]

- reversible Adsorption von Wasser über mehrere Zyklen
- termische Stabilität an Luft bis 350 °C
- hohe scheinbare spezifische Oberfläche (1300 m²/g).

CAU-1

Im Hinblick auf die in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Untersuchungen zur gezielten Verringerung der Partikelgröße von CAU-1 soll diese Verbindung im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Im Jahr 2009 gelang Ahnfeldt *et al.* die Entdeckung eines MOFs mit einer bis dahin in Al-MOFs unbekanntem anorganischen Baueinheit. In einer Hochdurchsatzstudie wurde das System Al³⁺/Aminoterephthalsäure/Lösemittel untersucht. Als Aluminiumquelle dienten AlNO₃·9 H₂O und AlCl₃·6 H₂O. Es wurden Dimethylformamid (DMF), Methanol, Ethanol und Acetonitril als Lösemittel verwendet. Während mit AlNO₃·9 H₂O nur MIL-53-NH₂(Al) erhalten wurde, konnte unter der Verwendung von AlCl₃·6 H₂O eine lösemittelabhängige Kristallisation dreier verschiedener Produkte, MIL-53-NH₂(Al), MIL-101-NH₂(Al) und dem noch unbekanntem CAU-1 mit der Summenformel [Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(BDC-NH₂)₃]_xH₂O beobachtet werden.^[93] Hierbei ist BDC-NH₂²⁻ als die konjugierte Base der Aminoterephthalsäure (H₂BDC-NH₂) zu verstehen.

Die anorganische Baueinheit von CAU-1 besteht aus einem Ring von acht alternierend ecken- und kantenverknüpften AlO₆-Oktaedern. Die Eckenverknüpfung wird über

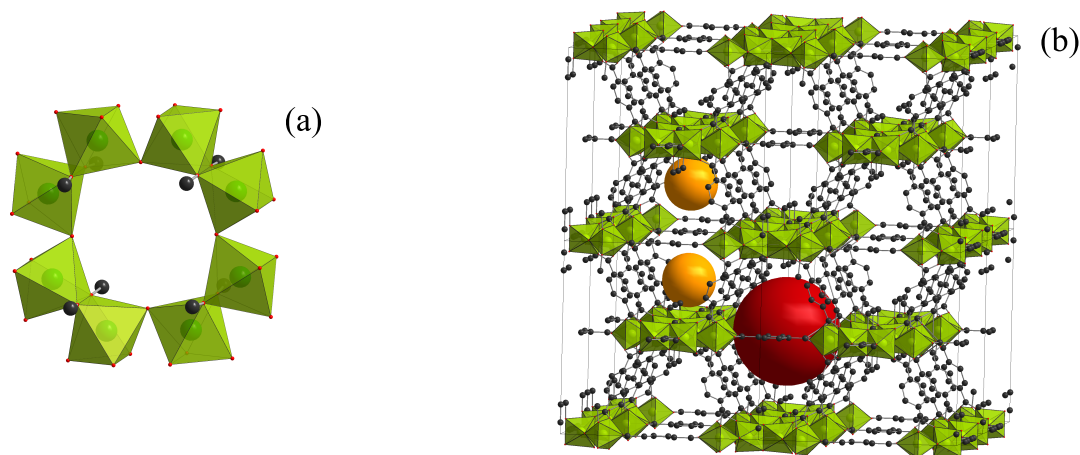


Abb. 4.9.: Struktureller Aufbau von CAU-1. (a) Oktamere anorganische Baueinheit; (b) Porenstruktur von CAU-1. Die Hohlräume sind durch Kugeln gekennzeichnet (rot: oktaedrischer, orange: tetraedrischer Hohlraum). AlO_6 -Oktaeder sind in grün, Kohlenstoffatome in schwarz und Sauerstoffatome in rot dargestellt. Die funktionellen Gruppen ($-NH_2$, $-OH$, $-SH$ oder $-N_3$) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die kristallografischen Daten stammen aus Ref. 93.

Hydroxidionen und die Kantenverknüpfung wird über Methanolationen realisiert. Das verwendete Lösemittel Methanol wird unter den solvothermalen Bedingungen also in die Kristallstruktur eingebaut. Die anorganischen Baueinheiten sind in der tetragonalen Elementarzelle wie in einer (verzerrten) kubisch-innenzentrierten Kugelpackung angeordnet und zwölfmal über die Aminoterephthalationen verknüpft. So ergeben sich analog der Kugelpackung tetraedrische und oktaedrische Hohlräume. Die 10 und 4.5 \AA großen Poren sind über trigonale Fenster von 3 bis 4 \AA zugänglich. Die scheinbare spezifische Oberfläche beträgt $1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einem Mikroporenvolumen von $0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die anorganische Baueinheit und die Porenstruktur des CAU-1 sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

Außer dem aminofunktionalisierten CAU-1- NH_2 kann über die Synthese mit 2,5-Dihydroxyterephthalsäure CAU-1-(OH) $_2$ erhalten werden.^[157] Die Möglichkeit der postsynthetischen Umsetzung der Aminogruppe wurde mit Essigsäureanhydrid bewiesen (CAU-1-NHCOCH $_3$).^[110] Eine Gruppe um *David Farrusseng* setzte in einem patentierten Verfahren die Aminogruppe zum Azid (CAU-1-N $_3$) um, welches im Folgenden für die sogenannte *Klick-Chemie* genutzt werden konnte.^[158] Ein interessanter Aspekt der Synthese von CAU-1- NH_2 ist die *in-situ*-Methylierung der Aminogruppe. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Mikrowellenofen, kurze Reaktionszeiten) wird ein geringer Anteil der Aminofunktionalitäten bereits während der Kristallisation des MOFs einfach methyliert. Der Grad der Methylierung lässt sich durch Verlängerung der Reaktionszeit von wenigen Minuten auf mehr als 10 Stunden auf 95 % steigern. Wird das

Tab. 4.3.: Vergleich der Oberflächen und Mikroporenvolumina der unterschiedlich modifizierten CAU-1-Verbindungen

Verbindung	$a_{s,BET} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
CAU-1-NH ₂ ^[110]	1530	0.64
CAU-1-(OH) ₂ ^[157]	1350	0.50
CAU-1-NHCH ₃ ^[110]	1340	0.53
CAU-1-NHCOCH ₃ ^[110]	680	0.30
CAU-1-N ₃ ^[158]	1147	0.42
CAU-1-SH ^[159]	755	0.32

Eduktgemisch im isothermalen Ofen zur Reaktion gebracht, entscheidet der verwendete Autoklav über die Art der Methylierung: Teflon[®]-ausgekleidete Stahlautoklaven führen zur Einfach-, Glasautoklaven zur Zweifachmethylierung. Die Zahl der Methanolatgruppen pro Formeleinheit erfüllt nicht den Erwartungswert von vier Methanolationen pro Formeleinheit. Je kürzer die Reaktionszeit gewählt wird, desto weniger Methanolationen und desto mehr Hydroxidionen können im Produkt bestimmt werden. Beim Erhitzen von trockenem CAU-1-Pulver an Luft kommt es zu einem Austausch der Methanolatanionen durch Hydroxidionen. Beim Erhitzen auf 120 °C für einen Zeitraum von 30 Minuten sind von den ursprünglich 88 % der gemäß Summenformel zu erwartenden Methanolatgruppen nur noch 73 % im Produkt zu beobachten. Nach 24 Stunden bei 190 °C sind alle Methanolationen durch Hydroxide ausgetauscht.^[110] Das Gerüst von CAU-1-NH₂ sollte demnach vielmehr mit der Summenformel $[\text{Al}_4(\text{OH})_{2+x}(\text{OCH}_3)_{4-x}(\text{BDC-NH}_2)_{3-y}(\text{BDC-NHCH}_3)_{3+y}]$ beschrieben werden. Eine Übersicht über alle bereits veröffentlichten Modifikationen von CAU-1 mit Angabe der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenvolumens findet sich in Tabelle 4.3

Die *in-situ*-Methylierung und die Demethoxylierung machen CAU-1-NH₂ zu einem interessanten MOF für die gezielte Einstellung der Hydrophilie, stellen jedoch für den Experimentator eine hohe Herausforderung in Bezug auf die korrekte Bestimmung der Summenformel und den Umgang mit den Proben dar.

Eine Übersicht über sämtliche CAU-1-korrelierten Veröffentlichungen ist in Tabelle 4.4 aufgeführt. Neben den o. a. isoretikulären Synthesen sind tiefgehende Studien zur Charakterisierung von CAU-1-Verbindungen durchgeführt worden. Neben der *in-situ*-Untersuchung der Krisallisation^[157,160] finden sich Studien zur Partikelgrößenverteilung,^[160] zur Trennung der Xylol-Isomere^[161] und zur Gasadsorption unter hohen Drücken inklusive von Gastrennungsuntersuchungen.^[162] Die Anwendbarkeit von CAU-1

Tab. 4.4.: Veröffentlichungen zum Thema CAU-1 bis zum 19.08.2013.

Autoren	Thema	Inhalt
Ahnfeldt <i>et al.</i> ^[93]	Synthese	Entdeckung von CAU-1-NH ₂
Hinterholzinger <i>et al.</i> ^[163]	Anwendung	Filme auf selbstorganisierten Monolagen
Ahnfeldt <i>et al.</i> ^[157]	Synthese	Synthese von CAU-1-(OH) ₂
	Charakterisierung	<i>in-situ</i> -EDXRD
Savonnet <i>et al.</i> ^[158]	Synthese	Synthese von CAU-1-N ₃
Si <i>et al.</i> ^[162]	Charakterisierung	anschließende Klick-Chemie Hochdruckgasadsorption; Methanoladsorption
Vermoortele <i>et al.</i> ^[161]	Charakterisierung	Xylol-Trennung
Ahnfeldt <i>et al.</i> ^[110]	Synthese	Postsynthetische und <i>in-situ</i> -Modifika- tion von CAU-1-NH ₂
Ahnfeldt <i>et al.</i> ^[160]	Synthese	Synthese von CAU-1-(OH) ₂
	Charakterisierung	<i>in-situ</i> -EDXRD, Partikelgrößenbestim- mung
Yee <i>et al.</i> ^[159]	Synthese	Synthese von CAU-1-SH
Hartmann <i>et al.</i> ^[154]	Anwendung	Katalyse
Zhou <i>et al.</i> ^[164]	Anwendung	Membran zur H ₂ -Aufreinigung
Cao <i>et al.</i> ^[165]	Anwendung	Membran zur Gastrennung

im Aufbau dünner Filme auf selbstorganisierten Monolagen,^[163] als Membran zur Aufreinigung von Wasserstoff^[164] oder der Trennung von CO₂ und H₂^[165] konnte gezeigt werden. Die Anwendung von CAU-1 in der heterogenen Katalyse wurde ebenfalls untersucht und mit anderen aminofunktionalisierten MOFs verglichen.^[154]

4.2. *In-situ*-Untersuchungen an Metall-Organischen Gerüstverbindungen

Obwohl ein reges Interesse an Metall-organischen Gerüstverbindungen besteht, ist über den Kristallisationsprozess von MOFs noch nicht viel bekannt. Mit Hochdurchsatzuntersuchungen können zwar viele Reaktionsparameter gleichzeitig untersucht und Reaktionstrends abgeleitet werden, ein vollständiges Verständnis über den Kristallisationsverlauf oder Einblicke in den Reaktionsmechanismus können sie jedoch nicht bieten. Um diese Lücke zu schließen wurden bereits einige *in-situ*-Experimente von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt. Um allgemeingültige Aussagen aus den *in-situ*-Experimenten ab-

leiten zu können, sind in Zukunft noch weit mehr Studien auf diesem Gebiet erforderlich.

Das Partikelwachstum von HKUST-1, MOF-5 und ZIF-8 wurde *in situ* mittels statischer Lichtstreuung (SLS) verfolgt.^[166–168] Weitere Experimente mit dem Ziel das Wachstum zu beobachten wurden an HKUST-1 mit Rasterkraftmikroskopie durchgeführt.^[169] Mit EXAFS-Spektroskopie konnte die Existenz von sekundären Baueinheiten in der Kristallisation von MIL-89(Fe) nachgewiesen werden.^[170] Besonders interessant ist die Untersuchung des Kristallisationsprozesses mit Röntgenbeugungsexperimenten, da sowohl eine Auswertung der Kinetik möglich ist als auch kristalline Intermediate oder Prekursoren aufgedeckt werden können, die mittels anderer Methoden oder durch Abbruchexperimente (*ex-situ*-Methoden) nur schwer zugänglich sind. Die im folgenden erwähnten *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente sind mit Synchrotronstrahlung durchgeführt worden. In kombinierten Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuungsexperimenten wurde die Kristallisation von MIL-101-NH₂(Al) und MIL-53-NH₂(Al) bei unterschiedlichen Temperaturen und Lösemittelgemischen (Wasser, DMF) untersucht. Unter DMF-Zugabe verläuft die Kristallisation von MIL-53(Al) über das Intermediat MOF-235-NH₂(Al). Es konnte gezeigt werden, dass MIL-101-NH₂(Al) nur unter Einsatz von DMF entsteht. Das DMF dient vermutlich der Stabilisierung des in der Synthese von MIL-101-NH₂(Al) ebenfalls auftretenden Intermediats MOF-235-NH₂(Al). Sofern Wasser auch nur in Spuren im Reaktionsgemisch vorhanden ist, löst sich MIL-101-NH₂(Al) nach einiger Zeit auf und MIL-53-NH₂(Al) entsteht.^[171] In der Kristallisation von MIL-53(Fe) konnte ebenfalls ein Reaktionsverlauf über das Intermediat MOF-235(Fe) festgestellt werden.^[76] Die Untersuchung der Bildung von ZIF-7 mit Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuung sowie XANES- und EXAFS-Spektroskopie wurde mit DFT-Rechnungen kombiniert und lieferte so einen detaillierten Einblick in die Kristallisation in Größenordnungen von Atomen bis zum vollständigen Kristall. Die Rolle des Modulators Diethylamin (DEA) wurde herausgestellt. DEA koordiniert nicht an die Zn²⁺-Kationen, sondern fängt während der Reaktion entstehende Salzsäure ab. Die Kristallisation verläuft über ca. 5.5 nm große Vorstufen („nano building blocks“), die zu größeren Partikeln zusammenwachsen.^[172]

In Tabelle 4.5 sind die *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente gegenübergestellt, die unter Verwendung des Avrami/Sharp-Hancock- oder Gualtieri-Modells kinetisch ausgewertet wurden. Die erste Veröffentlichung auf diesem Gebiet betrachtet die *in-situ*-EDXRD-Untersuchung der Kristallisation von HKUST-1.^[76] Die mit der Sharp-Hancock-Methode erhaltenen Aktivierungsenergien gleichen denen, die ein Jahr später unter Anwendung des Gualtieri-Modells erhalten wurden. Cravillon *et al.*^[81] sowie Reinsch *et al.*^[80] wen-

den beide Auswertemethoden auf die Daten einer Experimentserie zur Kristallisation von ZIF-8 bzw. MIL-100(Mn) an. Sie kommen zu dem Schluss, dass beide Methoden vergleichbare Werte liefern. Ein anderes Vergleichsexperiment liefern Ahnfeldt *et al.*: Sie vergleichen die kinetischen Daten der Kristallisation von CAU-1-(OH)₂^[157] sowie CAU-1-NH₂^[160] aus Reaktionen mittels konventionellem elektrischen Erhitzen (CE) mit denen mikrowellengestützter (MW) Synthesen.

Die aus diesen Experimenten bestimmten Aktivierungsenergien gleichen sich so stark, dass ein nicht-thermischer Mikrowelleneffekt auf die Kristallisation sehr unwahrscheinlich ist. Die Aktivierungsenergien der Kristallisation von MOFs liegen im Bereich von 64–133 kJmol⁻¹ relativ dicht beieinander. Es fällt auf, dass bei den mittels Gualtieri-Methode ausgewerteten Daten mit Ausnahme der Untersuchung von ZIF-8 unterschiedliche Aktivierungsenergien für Nukleation ($E_{A,n}$) und Wachstum ($E_{A,g}$) beobachtet werden. Bei den isoretikulären Verbindungen CPO-27(Ni) und CPO-27(Co) ist entweder $E_{A,n}$ (CPO-27(Ni)) oder $E_{A,g}$ (CPO-27(Co)) dominierend.

Tab. 4.5.: Aktivierungsenergien von MOFs erhalten aus *in-situ*-Experimenten. Im Fall einer Auswertung nach Gualtieri sind die Aktivierungsenergien der Nukleation ($E_{A,n}$) und des Wachstums ($E_{A,g}$) getrennt aufgeführt.

Verbindung	Summenformel	$E_{A,n}$ / kJmol^{-1}	$E_{A,g}$ / kJmol^{-1}	Auswertemethode
HKUST-1	$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot \text{Gast}$		73.3 ^[76]	Sharp-Hancock
HKUST-1	$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot \text{Gast}$	71.6	63.8 ^[79]	Gualtieri
MOF-14	$[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	113.9	82.8 ^[79]	Gualtieri
CAU-1-(OH) ₂	$[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{BDC}-(\text{OH})_2)_3] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$		136 (MW) ^[157]	Sharp-Hancock
			131 (CE) ^[157]	Sharp-Hancock
CAU-1-NH ₂	$[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{BDC}-\text{NH}_2)_3] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$		136 (CE) ^[160]	Sharp-Hancock
			136 (MW) ^[160]	Sharp-Hancock
MIL-101-NH ₂ (Al)	$[\text{Al}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})(\text{BDC}-\text{NH}_2) \cdot \text{Gast}]$	82.0	94.0 ^[171,173]	Gualtieri
Li(TPBDC)	$[\text{Li}_4(\text{TPBDC})_2(\text{DMF})_2]$	133	115 ^[82]	Gualtieri
ZIF-8	$[\text{Zn}(\text{MIM})_2] \cdot \text{Gast}$		66.9 ^[81]	Sharp-Hancock
			69.0	71.8
MIL-100(Mn)	$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BTC})_2] \cdot \text{Gast}$		89.8 (E_{A1})	Sharp-Hancock
			127 (E_{A2}) ^[80]	
			98.9 ^[80]	Gualtieri
CPO-27(Ni)	$[\text{Ni}_2(\text{BDC}-(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	132	92.3 ^[83]	Gualtieri
CPO-27(Co)	$[\text{Co}_2(\text{BDC}-(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	66.5	90.4 ^[83]	Gualtieri

4.3. Ergebnisse

4.3.1. Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2013 in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry, ACS* veröffentlicht.^[174] Der Wiederabdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung der ACS. Reproduced with permission from

F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 8699-8705. Copyright 2013 American Chemical Society.

<http://dx.doi.org/10.1021/ic400825b>

Während MOFs üblicherweise mit starren aromatischen Linkern synthetisiert werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die Verwendung des flexibleren aliphatischen Linkers Cyclohexandicarbonsäure für die Synthese neuer aluminiumhaltiger MOFs untersucht. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (H₂CDC) kommt sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Konfiguration vor. Bei der *trans*-Konfiguration sind weiterhin die *a,a*- und die energieärmere *e,e*-Konformation des Cyclohexansessels zu unterscheiden.

Es wurde eine Hochdurchsatzstudie durchgeführt, in welcher im System AlCl₃·6H₂O/*cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC/Lösemittel das Verhältnis *cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC von 0 bis 100 % sukzessive verändert wurde. Es konnten zwei kristalline Produkte erhalten werden, die Schichtverbindung [Al(OH)(*cis*-CDC)], die isoretikulär zu einer literaturbekannten Verbindung^[175] ist, und der mikroporöse MOF CAU-13 mit der Summenformel [Al(OH)(*trans*-CDC)]·H₂O. Beide Kristallstrukturen wurden mittels Rietveldmethoden an Röntgenpulverbeugungsdaten verfeinert. Die Kristallstruktur von CAU-13 ähnelt der von MIL-53, es sind jedoch nicht alle Oktaederketten über den gleichen Linker verbunden, sondern die jeweils gegenüberliegenden *trans*-CDC-Linker liegen in der *e,e*- oder *a,a*-Konformation vor. Der Einsatz von Gemischen aus *cis*-H₂CDC und *trans*-H₂CDC führte zu keiner Mischlinker-Verbindung, sondern lediglich zu Phasengemischen aus [Al(OH)(*cis*-CDC)] und CAU-13. Die Aufdeckung der sehr unterschiedlichen optimalen Synthesebedingungen der Verbindungen bestätigte den Nutzen der Hochdurchsatzmethodik. CAU-13 zeigt eine scheinbare spezifische Oberfläche nach BET von ca. 380 m²g⁻¹ und ein Mikroporenvolumen von 0.15 cm³g⁻¹. [Al(OH)(*cis*-CDC)] ist nicht porös gegenüber Stickstoff. Zusätzlich wurde die Kristallisation von CAU-13 mit *in-situ*-EDXRD am

DESY in Hamburg untersucht und mit der Gualtieri-Methode kinetisch ausgewertet. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergien von CAU-13 im Bereich derer liegen, die für Al-MOFs mit starren aromatischen Linkern erhalten werden konnten.

Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies

Felicita Niekieł,[†] Maximilian Ackermann,[†] Paul Guerrier,[†] André Rothkirch,[‡] and Norbert Stock^{*,†}

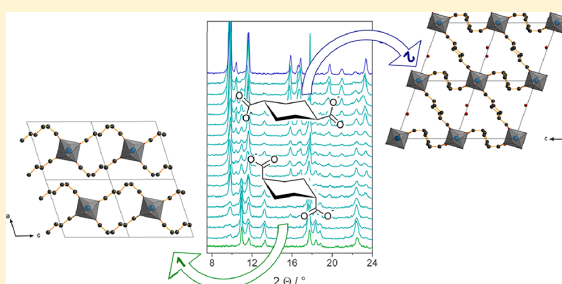
[†]Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth Straße 2, 24118 Kiel, Germany

[‡]Photon Science, DESY, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The system $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{cis-H}_2\text{CDC} / \text{trans-H}_2\text{CDC} / \text{solvent}$ was systematically investigated with high-throughput methods to study the influence of the two 1,4-cyclohexanedicarboxylate isomers (*cis*- and *trans*- H_2CDC) as flexible aliphatic linker molecules on the formation of new crystalline compounds. Using the *cis*-isomer, the layered inorganic–organic hybrid compound $[\text{Al}(\text{OH})(\text{cis-CDC})]$ (**1**) is formed. The use of *trans*- H_2CDC leads to the microporous MOF $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) denoted CAU-13. Its framework is related to the well-known MIL-53, which was previously described for trivalent cations and rigid terephthalate linker molecules. The crystal structures of **1** and **2** were derived from powder X-ray diffraction data.

Temperature-dependent in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments for the synthesis of **2** were carried out at HASYLAB, DESY, Hamburg. The kinetic analysis, applying the Gualtieri model to the experimental data, revealed Arrhenius activation energies of 76 kJ/mol for both the nucleation and the growth process. These values do not differ much from the activation energies reported for MOFs with aromatic rigid linker molecules.



INTRODUCTION

In the class of inorganic–organic hybrid materials, metal–organic frameworks (MOFs) play an extraordinary role as potential materials for gas storage or separation, as catalysts and even drug carriers. This is due to their porosity and modular structure, which allows for tuning of their properties. Most known MOFs contain rigid aromatic di-,^{1–3} tri-,^{4–6} and tetracarboxylate^{7–9} linker molecules, while MOFs built up from flexible linker molecules are still rare: V-shaped linkers bearing an oxo-,^{10–12} sulfonyl-,¹⁰ or amine^{11,13} bridge between two aromatics allow for a rotation between the aromatic rings. A larger aliphatic bridge results in even more flexible linkers.^{14,15}

Aluminum-based MOFs are not only light-weighted and said to be nontoxic but have also proven to be stable against hydrolysis. Unfortunately, Al-based MOFs most often can only be obtained as microcrystalline powders. The structure determination of these compounds is challenging and often requires the combination of different computational tools.^{16–20}

MOFs are usually synthesized under solvothermal reaction conditions. By employing high-throughput (HT) methods, which make use of the parallelization, miniaturization, and automation of the synthesis and characterization steps,^{18,21,22} large parts of the parameter fields can be systematically investigated to discover new compounds. Reaction conditions for a known substance can also be optimized in an admissible amount of time, or systematic investigation of the crystallization fields of certain products can be carried out. Although this

method permits establishing reaction trends in the reaction system, no information can be obtained on the crystallization process itself. Hence, in addition to HT experiments, in situ studies^{23,24} need to be carried out to get a deeper understanding of the reaction processes during the crystallization. Methods like in situ light scattering,^{25,26} in situ EXAFS,²⁷ in situ AFM,²⁸ and in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD)^{24,29,30} are valuable tools to gain insight into the crystallization processes and offer the opportunity for kinetic analyses. In situ EDXRD experiments are usually carried out applying synchrotron radiation. Advantages of synchrotron radiation are the available flux in combination with the energy range used, which allow for penetrating conventional reaction vessels and obtaining data with decent time resolution (<60 s). Thus, the crystallization process can be observed under the same conditions as applied in the laboratory without imposing the reaction to an additional external influence.^{31,32} Another advantage of in situ XRD investigations is the observation of potentially occurring crystalline intermediates. For example, in previous in situ EDXRD experiments, the crystalline intermediate MOF-235 could be observed in the crystallization of MIL-53(Fe)²⁹ and MIL-101-NH₂(Al).³³ The degradation of MOF-14(Cu) to Cu₂O at long reaction times was observed,³⁰ and kinetic studies on different MOFs applying either conventional electric (CE) or microwave assisted (MW)

Received: April 10, 2013

Published: July 17, 2013

heating were accomplished.^{23,24,34} Furthermore reaction mechanisms for the formation of nonporous inorganic–organic hybrid compounds could be postulated,^{35,36} and their pH-induced phase transition was observed.³⁷

We are interested in the discovery of new aluminum MOFs. Here, we present the results of our investigation using the flexible aliphatic linker molecule 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (H₂CDC) in the system AlCl₃·6H₂O/*cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC/solvent. Applying HT methods, the two new compounds [Al(OH)(*cis*-CDC)] (1) and [Al(OH)(*trans*-CDC)]·H₂O (2) were discovered, and their reaction conditions were optimized. Both compounds were characterized in terms of thermal stability and sorption behavior. Additionally, the crystallization of 2 was investigated with in situ EDXRD measurements, which allowed us to extract the kinetic parameters.

EXPERIMENTAL SECTION

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification. Syntheses were carried out under solvothermal conditions in custom-made HT autoclaves with PTFE inserts.^{21,38} The in situ EDXRD measurements were carried out at beamline F3 at HASYLAB, DESY, Hamburg using DURAN culture tubes as reactors. X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were carried out on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry with Cu K α_1 radiation, equipped with an image plate detector system for the HT-measurements or a linear PSD detector system for high-resolution data. MIR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹. For the thermogravimetric analyses under air, a NETSCH STA 409 CD analyzer was used with a heating rate of 4 K/min and an air flow rate of 75 mL/min. N₂ sorption isotherms were recorded at 77 K with a BELSORP-max apparatus (BEL JAPAN INC.). Apparent specific surface areas were calculated using the BET method as described in the literature.³⁹ Micropore volumes were calculated from the adsorption branch at $p/p_0 = 0.5$. The high-resolution XRPD pattern for the structure refinement of 2 was measured at beamline P08 at PETRA III, DESY, Hamburg. SEM images were obtained with a Zeiss Ultra55Plus microscope.

HT Experiments. The system AlCl₃·6H₂O/*cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC/solvent was investigated under solvothermal reaction conditions applying our custom-made HT reactors containing 24 PTFE reaction vessels with a maximum volume of 2.0 mL.³⁸ The solid starting materials (H₂CDC and AlCl₃·6H₂O) were placed in the PTFE vessels. Afterward, the solvents (water, DMF, or base) were added, beginning with the addition of water. The combined amount of *cis*- and *trans*-H₂CDC was kept constant at 25 mg (0.15 mmol). The molar ratio of *cis*-:*trans*-H₂CDC was varied stepwise from 0 to 100%, and 35 mg (0.15 mmol) of AlCl₃·6H₂O and a total solvent volume of 500 μ L were used. For the synthesis optimization, the concentrations of reactants and/or the solvents were varied. Different bases were applied as additives. The reactor was heated in an oven at 130 °C for 12 h. Product discovery was performed via filtration. The product was dried in air at 75 °C. All reactions are listed in the Supporting Information (Table S2).

Optimized Reaction Conditions for Compound 1. A mixture of 25 mg (0.15 mmol) of *cis*-H₂CDC, 35 mg (0.15 mmol) of AlCl₃·6H₂O, 200 μ L of H₂O, and 300 μ L of 0.1 mM pyridine (in water) was used in the synthesis procedure described above. The crude product was washed with a mixture of ethanol and DMF (80%: 20%) via stirring at ambient temperature for 10 h. Because of the small reaction volume, the yield was not determined. The purity was confirmed by elemental analyses. Anal. Calcd for [Al(OH)(*cis*-CDC)]: C, 44.9; H, 5.18. Found: C, 45.3; H, 5.28. IR spectra are presented in the Supporting Information.

Optimized Reaction Conditions for Compound 2. A mixture of 32 mg (0.19 mmol) of *trans*-H₂CDC, 36 mg (0.15 mmol) of AlCl₃·6H₂O, 100 μ L of H₂O, and 400 μ L of DMF was used in the

synthesis procedure described above. Subsequently, the crude reaction product was treated solvothermally (130 °C, 10 h) with DMF, followed by ethanol.

Scale-Up Synthesis of Compound 2. Larger amounts of 2 were synthesized using 37 mL PTFE lined steel autoclaves applying a reaction volume of 20 mL. A mixture of 516 mg (3.00 mmol) of *trans*-H₂CDC and 724 mg (3.00 mmol) of AlCl₃·6H₂O was placed in the PTFE vessel, and 16.0 mL of DMF and 4.00 mL of H₂O were added. The reactor was heated in an oven at 130 °C for 12 h. For the scaled-up synthesis employing MW-assisted heating, the same amounts of starting materials were mixed in a microwave tube (Biotage, 5–20 mL glass reactor), which was sealed with a septum. The reaction mixture was heated in a microwave oven (Biotage Injector) for 45 min at 130 °C under stirring. Purification was also performed via MW-assisted heating (130 °C, 45 min each step). The purity was confirmed by elemental analyses. Anal. Calcd for [Al(OH)(*trans*-CDC)]·1.5H₂O: C, 39.8; H, 5.85. Found: C, 36.7; H, 5.55. IR spectra are presented in the Supporting Information. Yield (CE heating), 495 mg (71%); yield (MW heating), 440 mg (63%).

Activation of 1 and 2. Before the N₂ sorption experiments, the washed compounds were thermally activated. Compound 1 was heated for 3 h at 150 °C in a vacuum ($p \leq 10^{-2}$ kPa); compound 2 was heated for 12 h at 200 °C in a vacuum ($p \leq 10^{-2}$ kPa).

In Situ Crystallization Experiments. The temperature-dependent EDXRD experiments were carried out at beamline F3, HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany. Reactions were performed in Schott Duran glass culture tubes, which were heated in a custom-made reactor system with an external thermostat.^{40,41} The scattered white beam synchrotron radiation (4–55 keV) was detected by a liquid nitrogen cooled germanium semiconductor detector system. The detector angle was set to 2.2°. The collimator slits were set to 0.2 \times 0.2 mm². The starting materials (105 mg (0.61 mmol) of *trans*-H₂CDC, 121 mg (0.50 mmol) of AlCl₃·6H₂O, 400 μ L of H₂O, and 1600 μ L of DMF) were homogenized in the Duran tube by shaking. The reaction mixture was transferred to the preheated vessel in the in situ reactor system. The reactions were carried out under stirring at 105, 110, 115, 120, and 130 °C.

Structure Determination. All crystal data and the results of the structure refinement of compound 1 and 2 are summarized in Table 1. Bond lengths are given in the Supporting Information (Tables S4 and S5).

Crystal Structure Determination of [Al(OH)(*cis*-CDC)] (1). The structural model of 1 was obtained from the isostructural compound [Fe(OH)(*cis*-CDC)],⁴² and the structure was refined from laboratory X-ray powder diffraction data (Cu K α_1 radiation). The powder pattern was successfully indexed using TOPAS-Academic⁴⁴ ($a = 8.033(2)$, $b = 6.648(2)$, $c = 8.523(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.339(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$). Comparing the lattice parameters with the ones reported for [Fe(OH)(*cis*-CDC)],⁴² it can be seen that they are very similar ($a = 8.010(2)$, $b = 6.8872(18)$, $c = 8.569(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.232(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), so this structure was directly used as a starting model. After replacement of Fe³⁺ by Al³⁺ ions, the model was refined by the Rietveld technique using TOPAS-Academic 4.1.⁴⁴ A Thompson–Cox–Hastings profile function and a simple axial model were used for profile fitting. Preferred orientation was modeled using a fourth-order spherical harmonics series. Soft distance restraints were applied on the C–C bond between the carboxylate and the neighboring carbon atom (C1–C2).

Crystal Structure Determination of [Al(OH)(*trans*-CDC)]·H₂O (2). The crystal structure of 2 was determined from powder X-ray diffraction data obtained at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg. The sample was measured in a 0.5 mm quartz capillary at a wavelength of $\lambda = 0.825986$ Å. For the experimental setup of the beamline, see ref 45. The powder pattern was indexed, and the cell parameters were refined using TOPAS-Academic⁴⁴ ($a = 6.6156(5)$, $b = 9.4322(8)$, and $c = 9.4657(9)$ Å, $\alpha = 107.581(5)^\circ$, $\beta = 107.714(11)^\circ$, $\gamma = 93.198(5)^\circ$). The structure was solved in the space group $P\bar{1}$ by direct methods using the program EXPO 2009.⁴³ The positions of all framework atoms were visible from the structure solution in EXPO 2009. The extracted atomic positions were set as the structural starting

Table 1. Summary of the Crystallographic Parameters of the Structure Refinement of 1 and 2

	[Al(OH)(<i>cis</i> -CDC)] (1)	[Al(OH)(<i>trans</i> -CDC)]·H ₂ O (2)
structure determined from	powder data	powder data
$\lambda/\text{\AA}$	1.5406	0.825986
formula sum	AlC ₈ H ₁₁ O ₅	AlC ₈ H ₁₃ O ₆
Z	2	2
crystal system	monoclinic	triclinic
<i>a</i> /\AA	8.0265(2)	6.6169(5)
<i>b</i> /\AA	6.6425(1)	9.4300(6)
<i>c</i> /\AA	8.5155(2)	9.4642(6)
α /deg	90	107.577(3)
β /deg	108.329(2)	107.725(7)
γ /deg	90	93.209(5)
<i>V</i> /\AA ³	430.99(2)	529.08(7)
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
solution method	structural model from the literature ⁴²	direct methods, Expo2009 ⁴³
refinement method	least-squares Rietveld method ⁴⁴	least-squares Rietveld method ⁴⁴
<i>R</i> _{wp}	8.79	5.33
<i>R</i> _{Bragg}	3.24	1.70
GOF	1.53	1.87

model for the Rietveld refinement with TOPAS-Academic. A Split Pearson VII profile function and a simple axial model were used for profile fitting. Preferred orientation was modeled using a fourth-order spherical harmonics series. Soft distance and angle restraints were applied to the C–C and C–O bonds of the organic linker molecule. From the difference Fourier map, the position of one additional water molecule per formula unit located inside the channels of the framework was extracted.

RESULTS AND DISCUSSION

HT Experiments. The HT investigation of the system AlCl₃·6H₂O/*cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC/solvent resulted in the discovery of the two new phases [Al(OH)(*cis*-CDC)] (1) and [Al(OH)(*trans*-CDC)]·H₂O (2). Both compounds crystallize from a mixture of water and DMF (volume ratio = 2:3) at a reaction temperature of 130 °C. The XRPD patterns of the products obtained when varying the reactant ratios *trans*-H₂CDC:*cis*-H₂CDC from 0% to 100% are presented in Figure 1. Only when applying 100% of *cis*- or *trans*-H₂CDC can the respective phases 1 or 2 be obtained phase-pure.

Because the crystallinity of compound 1 was not sufficiently good to carry out the structure determination, the reaction conditions had to be optimized. These studies resulted in drastically changed reaction conditions. The addition of DMF either in the reaction mixture or during solvothermal purification led to a decrease of the crystallinity of the product. Because the addition of bases has proven to increase the crystallinity of MOFs,¹⁷ different bases were used in the reaction mixture for the synthesis of 1. The best results were obtained using highly diluted aqueous pyridine as additive. The XRPD patterns of the different products starting from product discovery up to the optimized reaction conditions are presented in Figure S1.

Structure Description of [Al(OH)(*cis*-CDC)] (1). 1 is isostructural to [Fe(OH)(*cis*-CDC)].⁴² The structure of 1 was refined from powder diffraction data obtained from a laboratory X-ray source. The final Rietveld plot is given in Figure 2 (top). Zigzag chains of *trans*-corner sharing AlO₆-octahedra are

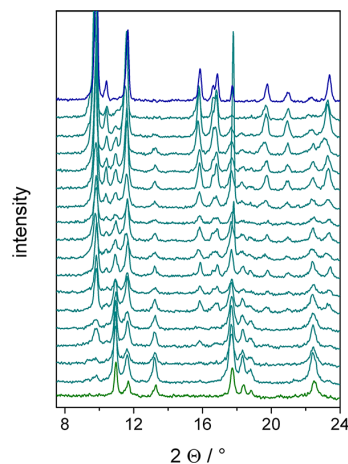


Figure 1. XRPD pattern series of the reaction products obtained from the HT experiment in the system AlCl₃·6H₂O/*cis*-H₂CDC/*trans*-H₂CDC/solvent with an increasing ratio *trans*-H₂CDC:*cis*-H₂CDC (from bottom to top: 0%, 5%, 10%, 20%, 25%, 30%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 90%, 95%, and 100% of *trans*-H₂CDC); green, 1; dark cyan, mixtures of 1 and 2; blue, 2.

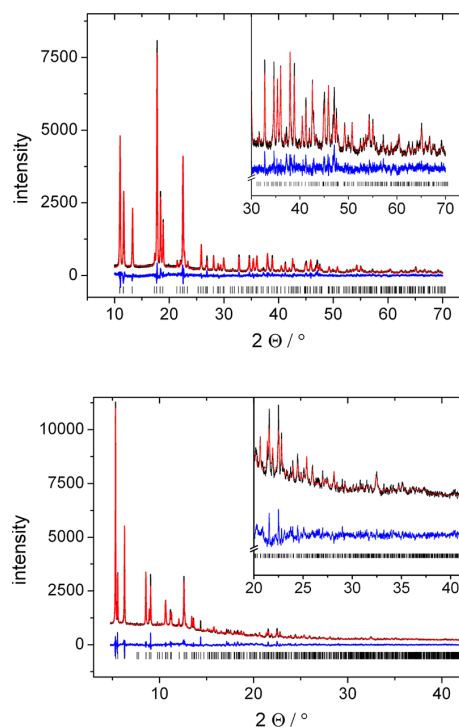


Figure 2. Final Rietveld plot of the structure refinement of 1 (top, $\lambda = 1.5406$ \AA) and 2 (bottom, $\lambda = 0.825986$ \AA). The observed powder patterns are shown in black, the calculated powder patterns as an overlay are in red, and the difference plots (observed-calculated) are in blue. The ticks mark the allowed Bragg peak positions.

connected to each other via *cis*-CDC²⁻ linkers to layers in the *b,c*-plane. The layers are connected along the *a*-axis by van der-Waals interactions (Figure 3). The asymmetric unit and a

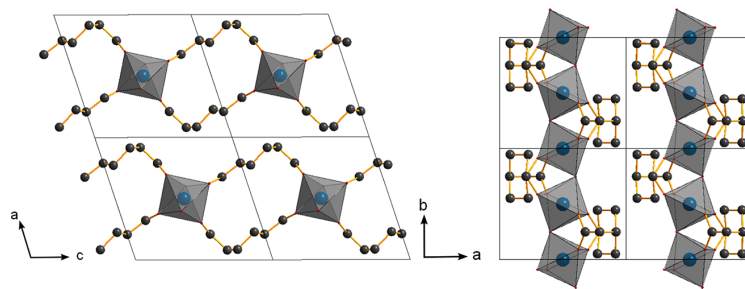


Figure 3. Structure of **1** viewed along the *b*-axis (left) and the *c*-axis (right). AlO_6 polyhedra are represented as gray octahedra. Carbon atoms are shown as black spheres.

table of the bond lengths are presented in the Supporting Information (Figure S5 and Table S4, respectively).

Structure Description of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans}\text{-CDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

The structure of **2** was solved and refined from powder X-ray diffraction data obtained at the synchrotron beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg with a wavelength of $\lambda = 0.825986 \text{ \AA}$. The final Rietveld plot is given in Figure 2 (bottom). The framework structure is built up from two crystallographically independent CDC^{2-} and Al^{3+} ions. The latter are octahedrally surrounded by six oxygen atoms. Four of these belong to the carboxylate groups of the CDC^{2-} ions (O2, O3 and O4, O5, respectively). The oxygen atom O1 belongs to a μ -OH-group connecting the AlO_6 -octahedra to form *trans* corner sharing zigzag chains along the *a*-axis. This structural motif is well-known from the MIL-53 family.^{46–48} Each chain is connected to four other chains via *trans*- CDC^{2-} ions resulting in rhombohedrically shaped one-dimensional pores (Figure 4).

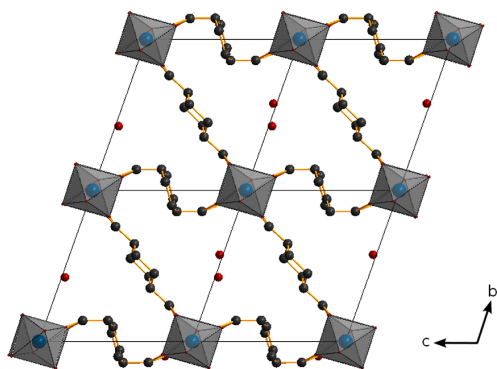


Figure 4. Crystal structure of **2**. View along the *a*-axis. AlO_6 polyhedra are represented by gray octahedra. Oxygen atoms of the water molecules are shown as red, and carbon atoms are shown as black spheres.

Like in the isostructural In-compound, the cyclohexane ring is either in the *e,e*- or in the *a,a*-conformation (Figure 5 and

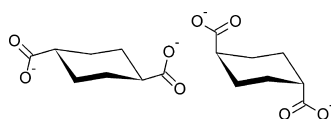


Figure 5. Both conformers of *trans*- CDC^{2-} observed as part of the framework of **2**: *e,e*-conformation (left) and *a,a*-conformation (right).

Figure S6).⁴⁹ While in the solid starting material only the *e,e*-conformer is present,⁵⁰ equilibration upon dissolution leads to a mixture of the *e,e*- and the *a,a*-conformer, which are subsequently incorporated in the structure of **2**. Inside the pores, two water molecules (OW) per unit cell are located. The asymmetric unit and the bond lengths are given in Figure S6 and Table S5.

Thermogravimetric Analysis. The thermal stability of the compounds was investigated by thermogravimetric analyses (4 K/min, air flow). In the TG curve of **1**, a one-step weight loss beginning at a temperature of $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ is observed. This loss of 79% corresponds to the decomposition of the compound yielding Al_2O_3 (calculated: -76%). Compound **2** shows a two-step weight loss. The first step up to $100 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to a removal of water molecules (experimental, -11% ; calculated for $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans}\text{-CDC})]\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, -9.5%). A plateau in the TG curve up to $350 \text{ }^\circ\text{C}$ can be observed. The next weight loss of 70% stems from the decomposition of the framework (calculated: -69%). The different numbers of adsorbed water molecules determined from elemental and TG analyses stem from the different experimental setup. Both TG curves are presented in the Supporting Information (Figures S7 and S8, respectively).

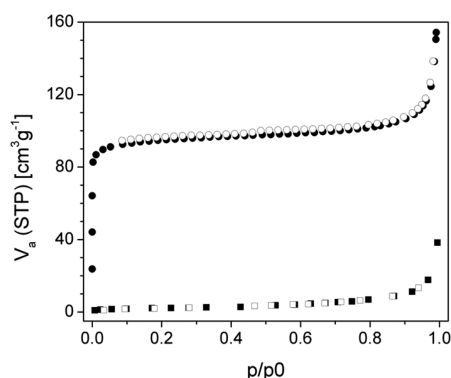
Sorption Experiments. Nitrogen sorption experiments were performed at 77 K. Before the experiments, the as-synthesized products were purified and activated to remove unreacted starting materials and/or solvent molecules. Solvent exchange was performed as described in the Experimental Section. When **1** is treated solvothermally with DMF, a remarkable loss of crystallinity was observed (Figure S3), so different routes for the purification of the compounds had to be found. Therefore, **1** was stirred in an ethanol/DMF mixture at ambient conditions overnight. Compound **2** was first treated solvothermally with DMF to remove unreacted *trans*- H_2CDC and then with ethanol to remove the DMF from the pores. The conditions of the subsequent thermal activation and results of the BET analysis are given in Table 2, and the sorption isotherms are presented in Figure 6.

Because of the layered structure, compound **1** does not exhibit any porosity toward N_2 . Compound **2** shows a type I isotherm typical for microporous materials.⁵¹

In Situ Crystallization Experiments. Temperature-dependent in situ crystallization experiments were performed for compound **2**. In situ EDXRD measurements allow a direct observation of the crystallization process in the reaction vessel. Reactions were performed at five different temperatures between 105 and $130 \text{ }^\circ\text{C}$. The extent of crystallization $\alpha(t) = I(t)/I(t_\infty)$ was determined by normalization of the integral of

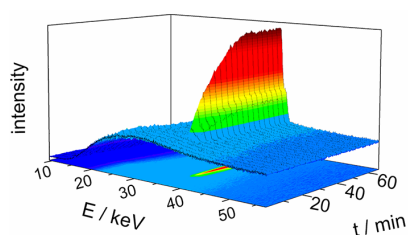
Table 2. Activation Conditions, Specific Surface Areas, and Micropore Volumes of 1 and 2

	[Al(OH)(<i>cis</i> -CDC)] (1)	[Al(OH)(<i>trans</i> -CDC)] (2)
activation temp [°C]	150	200
activation time at $p \leq 10^{-2}$ kPa (h)	3	12
a_{BET} [m ² /g]	77	378
$V_{\text{microp}/p_0 = 0.5}$ [cm ³ /g]		0.15


Figure 6. N₂ sorption isotherms for 1 (squares) and 2 (circles). Filled symbols mark the adsorption, while empty symbols mark the desorption branch.

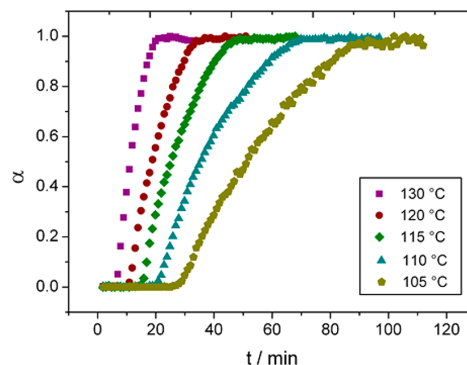
the most intense reflection at time t to the value at the time of complete crystallization (t_{∞}). Because the signal between 35 and 38 keV is composed of two strongly overlapping peaks (36 keV ($d = 9.3$ Å) and 37 keV ($d = 9.0$ Å), respectively, Figure S11), brute force methods were applied for data deconvolution assuming a superposition of two Gaussian functions. After setting boundary conditions for each peak position, peak offset and peak width possible superpositions were tested, and the best match to the data was automatically determined.

In Figure 7, the EDXRD patterns for the crystallization at $T = 115$ °C are presented. At this temperature, the formation of a


Figure 7. EDXRD patterns of the crystallization of 2 at 115 °C as a function of time. Combined illustration of a surface (top) and contour plot (bottom).

crystalline product can be observed after an induction time of 17 min. The product was filtered off and identified as 2 by powder X-ray diffraction (Figure S14). A comparison of $\alpha(t)$ for the given temperatures shows a decrease of induction as well as reaction times with increasing temperature (Figure 8).

The kinetic analysis was performed applying the Gualtieri model, which was originally developed to describe zeolite crystallization,⁵² but has recently also been applied in the


Figure 8. Extent of crystallization of 2 as a function of time derived from the normalized integrals of the most intense reflection observed in the EDXRD patterns.

evaluation of other crystallization processes.^{30,34,53–55} In this model, the extent of crystallization is described by:

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

The formation of the product is described considering different reaction rates for nucleation (first part of eq 1) and crystal growth k_g . The parameters a and b are constants correlated to the nucleation probability (and thus to the nucleation rate constant $k_n = a^{-1}$), and n is an integer related to the geometry of crystal growth. One-dimensional growth resulting in needle-like crystals would result in a value of $n = 1$. Simultaneous growth in two dimensions as observed in sheet-like crystallization corresponds to a value of $n = 2$, and homogeneous growth in all directions is described by a value of $n = 3$. A first fit to the data resulted in values of $n \approx 2.8$. Thus, homogeneous growth in all dimensions was expected, and n was fixed to 3 before final fitting was performed. The assumption of homogeneous three-dimensional growth was confirmed by SEM images (Figure S12) showing bloc-shaped particles. The constants a and b can be used to express the probability function of nucleation $P_N(t)$ (eq 2).⁵²

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

In Figure 9, fits of the observed extent of crystallization obtained from integration of the first reflection using the Gualtieri model are given for crystallization at reaction temperatures of 115 and 130 °C, respectively. The plots corresponding to reaction temperatures of 105, 110, and 120 °C and a summary of the kinetic parameters obtained from the fits are given in the Supporting Information (Figure S13 and Table S6, respectively). With the exception of small deviations at the beginning of the crystallization, which is due to the small intensity of the peak in combination with a small signal-to-noise ratio, the model agrees well with the experiments. The probability function of nucleation (eq 2) turns out to be broader for lower reaction temperatures (Figure 9). From the extracted reaction rates, an Arrhenius plot (Figure 10) was prepared.

Activation energies of $E_{A,n} = 77$ kJ/mol and $E_{A,g} = 76$ kJ/mol as well as pre-exponential factors of $A_n = 7.9 \times 10^8$ min⁻¹ and

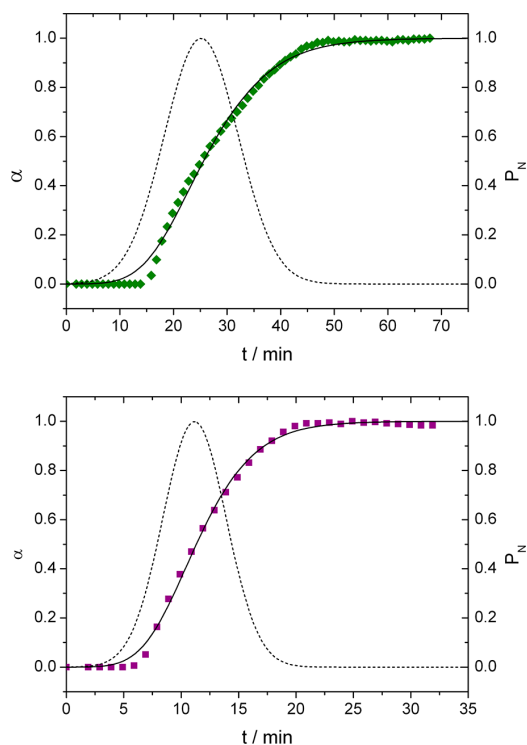


Figure 9. Gualtieri fits of the reactions at temperatures of 115 (top) and 130 °C (bottom). Straight lines represent the fitting function, while dashed lines are the probability function P_N of nucleation. Experiment data are denoted by symbols.

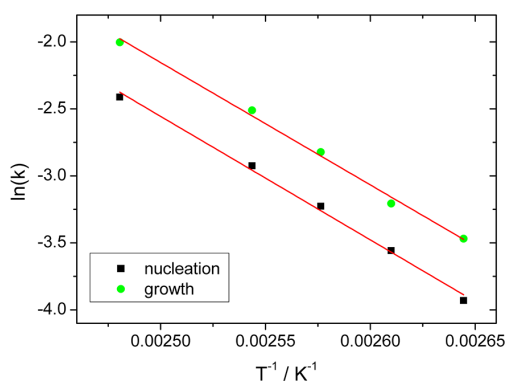


Figure 10. Arrhenius plots for the nucleation (■) and crystal growth (●) of compound 2. Red lines represent linear fits to the data.

$A_g = 9.6 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ were determined for nucleation and growth processes, respectively. The activation energies are in the range of values observed for the crystallization of Al-MOFs, which are 136 kJ/mol (CAU-1-(OH)₂)²⁴ and 82 and 94 kJ/mol (MIL-101-NH₂(Al))³³ for nucleation and growth, respectively. Typical Arrhenius activation energies for Cu- and Mn-MOFs derived applying the Gualtieri model are in the same range ($E_{An} = 72\text{--}127 \text{ kJ/mol}$ and $E_{Ag} = 48\text{--}99 \text{ kJ/mol}$ for HKUST-1,³⁰ MOF-14,³⁰ MIL-100(Mn),⁵⁶ CPO-27(Ni), and CPO-27(Co)).³⁴ Thus, the values are in the range observed for MOFs with rigid aromatic linker molecules. In the crystal-

lization of MOFs, different activation energies for nucleation and growth are usually observed.³⁴ Exceptions are the modulated synthesis of ZIF-8 and the synthesis of CAU-13 described here. For the modulated synthesis of ZIF-8, the pre-exponential factors differ by the factor 10 ($A_n = 2.6 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ and $A_g = 1.3 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$), while the activation energies are very similar ($E_{An} = 69 \text{ kJ/mol}$ and $E_{Ag} = 72 \text{ kJ/mol}$).⁵⁵ No such differences can be observed regarding the crystallization of CAU-13.

CONCLUSION

Applying HT methods, we were able to investigate the system $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{cis-H}_2\text{CDC}/\text{trans-H}_2\text{CDC}/\text{solvent}$ systematically. Two new crystalline phases were found, and their structure was solved (2) and refined (1 and 2) from X-ray powder diffraction data: $[\text{Al}(\text{OH})(\text{cis-CDC})]$ (1) exhibits a layered structure; the microporous MOF $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, CAU-13 (2) is structurally related to the MIL-53 family. It could be shown that under the chosen conditions pure-phase products of 1 and 2 were obtained when pure *trans*- or *cis*-H₂CDC was used. Exploring mixtures of both isomers does not lead to a new “mixed-linker” product, which was easily demonstrated by HT methods. In situ EDXRD measurements were carried out to gain further insight into the formation process of 2. The kinetic analysis allowed for the extraction of activation energies. It could be shown that the activation energies of 2 are in the range of activation energies obtained for MOFs with rigid linker molecules.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Exact amounts used for the HT syntheses, XRPD patterns, TG curves, IR spectra, images of the asymmetric units, bond length tables, Gualtieri fits of the extent of crystallization, and material corresponding to the in situ analyses. This material 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.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the DFG (SPP 1362) for financial support. Portions of this research were carried out at the light sources DORIS III and PETRA III at DESY, a member of the Helmholtz Association (HGF). We thank DESY for beamtime, in particular Dr. Carsten Deiter (DESY) for the assistance at beamline P08 and Prof. Bensch (University of Kiel) and his group for the equipment and the help at beamline F3.

REFERENCES

- (1) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (2) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (3) Reinsch, H.; Marszalek, B.; Wack, J.; Senker, J.; Gil, B.; Stock, N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9486.
- (4) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.

- (5) Feyand, M.; Mugnaioli, E.; Vermoortele, F.; Bueken, B.; Dieterich, J. M.; Reimer, T.; Kolb, U.; de Vos, D.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10373.
- (6) Reinsch, H.; Krüger, M.; Wack, J.; Senker, J.; Salles, F.; Maurin, G.; Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 50.
- (7) Moreau, F.; Audebrand, N.; Poriel, C.; Moizan-Basle, V.; Ouvry, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18715.
- (8) Lin, X.; Telepeni, I.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Simmons, J. M.; Zoppi, M.; Walker, G. S.; Thomas, K. M.; Mays, T. J.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159.
- (9) Hu, Y.-X.; Ma, H.-B.; Zheng, B.; Zhang, W.-W.; Xiang, S.; Zhai, L.; Wang, L.-F.; Chen, B.; Ren, X.-M.; Bai, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7066.
- (10) Lin, J.-D.; Long, X.-F.; Lin, P.; Du, S.-W. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 146.
- (11) Martin, D. P.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7917.
- (12) Pramanik, S.; Zheng, C.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153.
- (13) Yang, Q.; Chen, X.; Cui, J.; Hu, J.; Zhang, M.; Qin, L.; Wang, G.; Lu, Q.; Zheng, H. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4072.
- (14) Qian, J.; Yoshikawa, H.; Zhang, J.; Zhao, H.; Awaga, K.; Zhang, C. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5351.
- (15) Lloyd, G. O.; Atwood, J. L.; Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 1845.
- (16) Feyand, M.; Mugnaioli, E.; Vermoortele, F.; Bueken, B.; Dieterich, J. M.; Reimer, T.; Kolb, U.; de Vos, D.; Stock, N. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10519.
- (17) Reinsch, H.; Feyand, M.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4164.
- (18) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Elkaim, E.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9852.
- (19) Senkovska, I.; Hoffmann, F.; Fröba, M.; Getzschmann, J.; Böhlmann, W.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93.
- (20) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzermann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163.
- (21) Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287.
- (22) Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 111.
- (23) Feyand, M.; Näther, C.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- (24) Ahnfeldt, T.; Moellmer, J.; Guillerm, V.; Staudt, R.; Serre, C.; Stock, N. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 6462.
- (25) Cravillon, J.; Nayuk, R.; Springer, S.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130.
- (26) Hermes, S.; Witte, T.; Hikov, T.; Zacher, D.; Bahnmüller, S.; Langstein, G.; Huber, K.; Fischer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324.
- (27) Surblé, S.; Millange, F.; Serre, C.; Férey, G.; Walton, R. I. *Chem. Commun.* **2006**, 1518.
- (28) Shoaee, M.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8525.
- (29) Millange, F.; Medina, M. I.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K. M.; Walton, R. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 763.
- (30) Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 103.
- (31) O'Brien, M. G.; Beale, A. M.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4767.
- (32) Pienack, N.; Bensch, W. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062.
- (33) Juan-Alcaniz, J.; Goesten, M.; Martinez-Joaristi, A.; Stavitski, E.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8578.
- (34) Walton, R. I., personal communication.
- (35) Schmidt, C.; Feyand, M.; Rothkirch, A.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2012**, *188*, 44.
- (36) Feyand, M.; Hübner, A.; Rothkirch, A.; Wragg, D. S.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12540.
- (37) Schmidt, C.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3108.
- (38) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 749.
- (39) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.; Rodriguez-Reinoso, F.; Seaton, N. *Studies in Surface Science Catalysis*; Elsevier: New York, 2007; Vol. 160, p 49.
- (40) Engelke, L.; Schaefer, M.; Schur, M.; Bensch, W. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383.
- (41) Engelke, L.; Schaefer, M.; Porsch, F.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, S06.
- (42) Zheng, Y.-Z.; Chen, X.-M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11989.
- (43) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197.
- (44) Coelho, A. A. *TOPAS-Academic, 4.1*; Coelho Software: Brisbane, 2007.
- (45) Seeck, O. H.; Deiter, C.; Pflaum, K.; Bertam, F.; Beerlink, A.; Franz, H.; Horbach, J.; Schulte-Schrepping, H.; Murphy, B. M.; Greve, M.; Magnussen, O. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 30.
- (46) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- (47) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- (48) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- (49) Wang, L.; Song, T.; Li, C.; Xia, J.; Wang, S.; Wang, L.; Xu, J. *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 208.
- (50) Dunitz, J. D.; Strickler, P. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2505.
- (51) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201.
- (52) Gualtieri, A.; Norby, P.; Artioli, G.; Hanson, J. *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 191.
- (53) Antonova, E.; Seidlhofer, B.; Wang, J.; Hinz, M.; Bensch, W. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 1 5316.
- (54) Seidlhofer, B.; Antonova, E.; Wang, J.; Schinkel, D.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2555.
- (55) Cravillon, J.; Schroder, C. A.; Bux, H.; Rothkirch, A.; Caro, J.; Wiebcke, M. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 492.
- (56) Reinsch, H.; Stock, N. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 544.

4.3.2. Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)]

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2014 in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry, ACS* veröffentlicht.^[176] Der Wiederabdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung der ACS. Reproduced with permission from

F. Niekel, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2014**, DOI: 10.1021/ic500288w. Copyright 2014 American Chemical Society.

<http://dx.doi.org/10.1021/ic500288w>

Der mikroporöse MOF CAU-13 ([Al(OH)(*trans*-CDC)]·Gast) wurde hinsichtlich des Sorptionsverhaltens gegenüber unterschiedlichen Gastmolekülen untersucht. Hierzu wurde zunächst mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie die reversible Abgabe und Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft gezeigt. Die dabei auftretenden Strukturänderungen sind klein im Vergleich zu denen, die bei ähnlichen Experimenten an MIL-53(Al) ([Al(OH)(BDC)]·Gast) zu beobachten sind, jedoch konnte auch bei CAU-13 ein „Atmen“ des Gerüsts festgestellt werden. Die Porosität gegenüber N₂, H₂, CO₂ und H₂O wurde bis zu Adsorptivdrücken von 1 bar untersucht. Experimente zur Adsorption von N₂, CH₄, CO und CO₂ wurden bei höheren Drücken (bis zu ca. 30 bar) durchgeführt und die Adsorptionseenthalpie mittels Mikrokalorimetrie bestimmt. Die Adsorption von CO₂ bei 195 K wurde *in situ* mit Röntgenbeugungsexperimenten verfolgt. Die mit parametrischer Verfeinerung erhaltenen Zellparameter wurden für eine DFT-gestützte Simulation der Kristallstruktur bei der Aufnahme von einem und zwei Molekülen CO₂ je Elementarzelle genutzt: Ein Molekül CO₂ je Elementarzelle verbrückt zwei gegenüberliegende anorganische Baueinheiten des CAU-13, was zu einer Verkleinerung des Porendurchmessers führt. Sind zwei Moleküle CO₂ je Elementarzelle adsorbiert, wechselwirkt das CO₂ mit nur einem der beiden Sauerstoffatome mit der anorganischen Baueinheiten von CAU-13, die DFT-Berechnungen zeigen jedoch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den CO₂-Molekülen. Die Adsorption von Xylolisomeren wurde sowohl aus der Gasphase als auch aus der flüssigen Phase untersucht. Aus der Flüssigphasenadsorption wurden Trennfaktoren für die Isomerentrennung berechnet. Es zeigte sich, dass bevorzugt *ortho*-Xylol adsorbiert wird. Die Adsorption aus der Gasphase wurde genutzt, um Strukturänderungen im Gerüst von CAU-13 während der Adsorption *in situ* zu verfolgen. Die Strukturen von mit den unterschiedlichen Xylolisomeren aus der

flüssigen Phase beladenem CAU-13 wurden aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt und verfeinert. Die Adsorption von Xylol bewirkt ein „Atmen“ von CAU-13 mit einer Volumenvergrößerung um ca. 25 % im Vergleich zur evakuierten Form. Diese große Änderung im Zellvolumen geht mit einer Konformationsänderung der Linkermoleküle einher: Während in CAU-13 üblicherweise die Hälfte der CDC^{2-} -Ionen jeweils in der *a,a*- und der *e,e*-Konformation vorliegen, tritt in den mit Xylol beladenen Proben nur *e,e*- CDC^{2-} auf.

Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)]

Felicitas Niekel,[†] Jeroen Lannoeye,[‡] Helge Reinsch,[‡] Alexis S. Munn,[§] Andreas Heerwig,^{||} Ivo Zizak,[⊥] Stefan Kaskel,^{||} Richard I. Walton,[§] Dirk de Vos,[‡] Philip Llewellyn,[#] Alexandra Lieb,[¶] Guillaume Maurin,^{*∇} and Norbert Stock^{*†}

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

[‡]Centre for Surface Chemistry and Catalysis, Katholieke Universiteit Leuven, Arenbergpark 23, B-3001 Leuven, Belgium

[§]Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom

^{||}Department of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany

[⊥]Institute of Nanometer Optics and Technology, Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

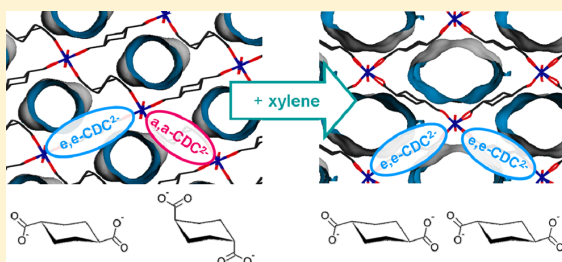
[#]Aix-Marseille Université, CNRS, Laboratoire MADIREL (UMR7246), Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 2, France

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

[∇]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

Supporting Information

ABSTRACT: The Al-MOF CAU-13 ([Al(OH)(*trans*-CDC)]; *trans*-H₂CDC = *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid) is structurally related to the MIL-53 compounds that are well-known for their “breathing” behavior, i.e., the framework flexibility upon external stimuli such as the presence of adsorbate molecules. The adsorption properties of CAU-13 were investigated in detail. The sorption isotherms of N₂, H₂, CH₄, CO, CO₂, and water were recorded, and the adsorption enthalpies for the gases were determined by microcalorimetry. The structural changes upon adsorption of CO₂ were followed with in situ synchrotron powder X-ray diffraction (PXRD). The patterns were analyzed by parametric unit cell refinement, and the preferential arrangement of the CO₂ molecules was modeled by density functional theory calculations. The adsorption and separation of mixtures of *o*-, *m*-, and *p*-xylene from mesitylene showed a preferred adsorption of *o*-xylene. The structures of *o/m/p*-xylene-loaded CAU-13 were determined from PXRD data. The adsorption of xylene isomers induces a larger pore opening than that in the thermal activation of CAU-13. In the crystal structure of the activated sample CAU-13(empty pore), half of the linkers adopt the *a,a* conformation and the other half the *e,e* conformation, and the presence of *a,a*-CDC²⁻ ions hampers the structural flexibility of CAU-13. However, after the adsorption of xylene, all linkers are present in the *e,e* conformation, allowing for a wider pore opening by this new type of “breathing”.



INTRODUCTION

Owing to their potential applications in gas storage and separation, catalysis, and drug delivery or as sensor materials, metal–organic frameworks (MOFs) have become an important class of inorganic–organic hybrid materials.^{1,2} These materials are often (micro)porous and are built up from inorganic building units such as metal ions or metal–oxygen clusters, which are linked by polydentate organic molecules. The great diversity of possible combinations of linkers with different inorganic building units allows the formation of a large variety of structures. Special interest lies in the investigation of MOFs that undergo structural transformations upon temperature and applied mechanical pressure changes or the inclusion of guest molecules. This unusual behavior of crystalline solids, described

as “breathing”, was discovered in 2002 for [Co(NCS)₂(3-PIA)₂].guest [PIA = *N*-(3-pyridyl)isonicotinamide],³ [V^{III}(OH)BDC].guest,⁴ and [Cr(OH)BDC].guest (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate).⁵ The latter examples represent the first MOFs with MIL-53-type structure, which have the general composition [M^{III}(OH)BDC].guest and which have now been studied in various functionalized forms. They are built up of zigzag chains of *trans*-corner-sharing MO₆ octahedra, with M³⁺ being Al³⁺, Sc³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, and In³⁺.^{4–10} The one-dimensional inorganic building units are interconnected via BDC²⁻ ions, forming a network with diamond-shaped channels.

Received: February 5, 2014

When MIL-53 is stored at ambient conditions, it adsorbs water, leading to the so-called narrow-pore (np) form of the structure. When water is removed, for most of the MIL-53 compounds, a drastic increase of the unit cell volume occurs and the large-pore (lp) form of the structure is observed.⁵ For Al-MIL-53, the unit cell volume changes by 33% upon dehydration.¹¹ The overall expansion or shrinkage of the framework of MOFs is often accompanied by a rotation of the organic and inorganic building units around a part of the structure that plays the role of a “knee-cap”. In MIL-53, this is the axis through the carboxylate oxygen atoms.¹² Layered structures that are connected by flexible (aliphatic) pillar molecules can also exhibit a breathing effect,¹³ which has, for example, been realized by layered zirconium phosphates pillared by alkyl diphosphonates.¹⁴ General descriptions of the concept of breathing in inorganic–organic hybrid materials are given in review papers by Kitagawa et al. and Férey et al.^{12,15,15} The breathing behavior of MIL-53 has been investigated by combining several experimental approaches including in situ powder X-ray diffraction (PXRD) during solvent exchange or exposure to various gases and vapors, infrared and microcalorimetry measurements, and molecular simulations.^{16–18} Concerning practical applications, an understanding of the adsorption of CO₂^{19–22} and the separation of C8 alkyl aromatics (xylenes, ethylbenzene, etc.) is relevant.^{23–25}

Recently, some of us have reported on the Al-MOF denoted as CAU-13 ([Al(OH)CDC]⁺·guest), which is isoreticular to MIL-53 but contains the flexible aliphatic linker *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (CDC²⁻).²⁶ *trans*-1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid is able to undergo conformational changes in solution, leading to an equilibrium between the *e,e* and *a,a* conformers. Both conformers are present in the structure of CAU-13, and the same conformers are situated on opposing sides of the pore walls. The structures of MIL-53 and CAU-13 are compared in Figure 1. MIL-53 exhibits “smooth” pore walls, whereas the kinked *a,a*-CDC²⁻ ions protrude into the channels of CAU-13.

Here, we present a comprehensive study on the sorption properties and framework flexibility of CAU-13 combining in situ and ex situ PXRD, molecular modeling based on density functional theory (DFT), and force-field-based calculations as well as high-pressure adsorption experiments. The adsorption of xylene isomers gave rise to a new manner of pore-size variation upon adsorption of guest molecules, which is accompanied by a conformational change of the cyclic aliphatic linker.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis. All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification. Aluminum chloride hexahydrate (AlCl₃·6H₂O; puriss.) and *N,N*-dimethylformamide (DMF; 99.5%) were purchased from Grüssing GmbH, Filsum, Germany. *trans*-1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid (*trans*-H₂CDC; 99%) was purchased from TCI Deutschland GmbH, Eschborn, Germany. The synthesis of CAU-13 was carried out as described in the literature using microwave-assisted heating.²⁶ Typically, 516 mg (3.00 mmol) of *trans*-H₂CDC and 724 mg (3.00 mmol) of AlCl₃·6H₂O were combined in a Biotage 10–20 mL glass reactor, and 16.0 mL of DMF and 4.00 mL of water were added. The reactor was sealed with a septum. The reaction mixture was heated in a Biotage Initiator microwave oven for 45 min at 130 °C under stirring. Product recovery was performed by centrifugation. The crude product was purified by stepwise treatment with DMF and ethanol for 45 min at 130 °C using the microwave oven. The compound was shown to also be stable in

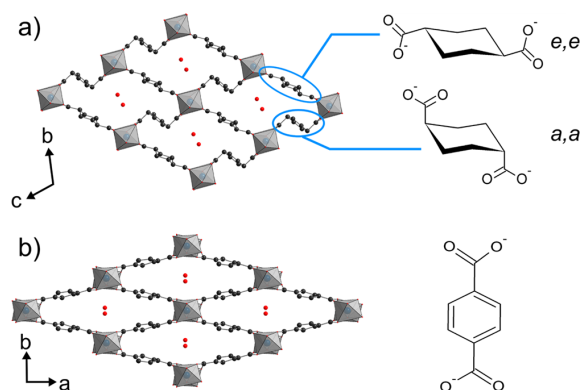


Figure 1. Ball-and-stick representations of the crystal structures and structural formula of the incorporated linkers of (a) CAU-13-H₂O ([Al(OH)CDC]⁺·H₂O) and (b) Al-MIL-53(np) ([Al(OH)BDC]⁺·H₂O). AlO₆ polyhedra are presented as gray octahedra, carbon atoms as black spheres, and oxygen atoms (of adsorbed water molecules) as red spheres. Hydrogen atoms are omitted. The structures were drawn using the crystallographic data of ref 26 for part a and ref 11 for part b. On the right, the linkers present in the structures of CAU-13 and MIL-53 are shown: (a) *e,e*-CDC²⁻ and *a,a*-CDC²⁻; (b) BDC²⁻.

water upon treatment at the same conditions. Product purity and preservation of crystallinity were confirmed by PXRD.

PXRD. PXRD experiments for product identification were carried out on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry with Cu K α_1 radiation, equipped with an image-plate detector system. The high-resolution PXRD pattern of activated CAU-13 for structure refinement was obtained at beamline P08 at PETRA III, DESY, Hamburg, Germany. The sample was prepared as follows: The purified and dried sample was filled into a borosilicate capillary (diameter: 0.7 mm), which was attached to a glass valve. The capillary was heated and evacuated (200 °C, 2 × 10⁻³ kPa). After 2 h, the capillary was sealed. The PXRD patterns of CAU-13 loaded with *o*-, *m*-, and *p*-xylene were recorded on a PANalytical Empyrean diffractometer (Cu K α_1/α_2 radiation) using a PIXcel3D detector. Amounts of 30 mg working with TOPAS of the purified CAU-13 were placed in a DURAN Pyrex tube and mixed with 3 mL of *o*-, *m*-, or *p*-xylene. The mixture was heated at 100 °C for 5 h under stirring. After cooling to room temperature, the mixture was centrifuged and the supernatant was removed. The suspension was transferred into a glass capillary (diameter: 0.5 mm). The capillary was then centrifuged to concentrate the solid. Temperature-dependent PXRD measurements were recorded under air using a PANalytical Empyrean diffractometer equipped with an oven (TC-radiation, MRI) and a PIXcel3D detector. The samples were loaded into Al₂O₃ sample holders, and the patterns were recorded in reflection geometry with Cu K α_1/α_2 radiation every 10 °C, heating the sample from 30 to 200 °C, then cooling it to 30 °C, and heating it again to 500 °C.

INVESTIGATION OF THE BREATHING BEHAVIOR OF CAU-13 BY PXRD

Thermal Treatment. To quantify the changes in the unit cell parameters upon thermal treatment, Pawley refinements were carried out using each of the recorded PXRD patterns between 30 and 350 °C. The method of parametric Rietveld refinement, as implemented in the computer program *Powder 3D Parametric* by Rajiv et al.²⁷ working with *TOPAS-Academic*,²⁸ was applied. Because no obvious reconstructive transitions were observed, the number of phases was set to one. As starting values, the cell parameters of CAU-13·H₂O were

Table 1. Details of the Rietveld Refinements of CAU-13(empty pore), CAU-13(*mX*), CAU-13(*oX*), and CAU-13(*pX*) Compared to the Unit Cell Parameters of CAU-13·H₂O

	CAU-13(empty pore)	CAU-13(<i>mX</i>)	CAU-13(<i>oX</i>)	CAU-13(<i>pX</i>)	CAU-13·H ₂ O ^a
wavelength	0.825986 (synchrotron radiation)	Cu K _{α1/α2}	Cu K _{α1/α2}	Cu K _{α1/α2}	
space group	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /Å	6.6237(3)	6.6103(3)	6.6031(8)	13.225(2)	6.6169(5)
<i>b</i> /Å	9.7034(5)	17.8984(9)	18.060(2)	17.892(2)	9.4300(6)
<i>c</i> /Å	9.4227(3)	11.0989(5)	10.858(7)	11.0836(9)	9.4642(6)
α /deg	108.362(2)	90	90	90	107.577(3)
β /deg	107.395(5)	91.246(4)	90.374(9)	89.80(2)	107.725(7)
γ /deg	93.685(3)	90	90	90	93.209(5)
<i>V</i> /Å ³	540.04(4)	1312.8(1)	1294.8(2)	2622.6(5)	529.08(7)
<i>Z</i>	2	4	4	8	2
<i>R</i> _{Bragg}	0.93	0.44	0.68	0.38	
<i>R</i> _{wp}	4.65	2.98	3.50	3.66	
GOF	0.89	1.72	2.28	2.46	

^aThe cell parameters of CAU-13·H₂O were taken from ref 26.

chosen and refined to the first recorded PXRD pattern. The refined cell parameters are listed in Table S1 in the Supporting Information (SI).

CO₂ Sorption. The in situ PXRD (synchrotron radiation, $\lambda = 1.5406$ Å) study during CO₂ adsorption at 195 K was performed at beamline KMC-2 at BESSY, Berlin, Germany. The experimental setup employing a BELSORP-max apparatus and a homemade sample holder is described elsewhere.²⁹ PXRD patterns were recorded at 16 points of the adsorption branch and 6 points of the desorption branch of the isotherm. The adsorption isotherm is presented in Figure S3 in the SI, together with an overview of the CO₂ pressures at which the PXRD patterns were recorded. To quantify the changes of the unit cell parameters, Pawley refinements were carried out using each of the recorded PXRD patterns by the method of parametric Rietveld refinement, as implemented in the computer program *Powder 3D Parametric*.²⁷ The number of observed phases was set to one. As starting values, the cell parameters of CAU-13(empty pore) were chosen because the sample had been thermally activated. The refined cell parameters are visualized in Figure S4 in the SI and listed in Table S2 in the SI. To localize the pressure-dependent positions of the CO₂ molecules in the framework of CAU-13, DFT calculations were carried out. For the calculations, a structure model of CAU-13 present upon CO₂ adsorption was built, starting with the crystal structure of CAU-13(empty pore) and fixing the unit cell parameters to the ones provided in Table S2 in the SI at a CO₂ pressure of 96.307 kPa using the same force-field-based computationally assisted structure determination as that described below [structure determination of CAU-13(xylene)]. The structural models were further geometry-optimized by DFT calculations in the absence and presence of one and two CO₂ molecules per unit cell. In a manner similar to that in our previous investigation on Al-MIL-53,¹⁹ several starting configurations were considered for CO₂ in order to probe the possible geometries of this guest in the pores. These configurations include single interactions between CO₂ and either the OH groups of the inorganic structure parts or the organic linker and double interactions in which the guest molecule bridges two OH groups of opposing pore walls. Geometry optimization was performed with the PW91 GGA density functional³⁰ and the double numerical basis set containing polarization functions³¹ on the hydrogen atom, as implemented in the Dmol³ code.²⁹ The adsorption enthalpies

were then calculated following the same method that we fully described in ref 21 to allow a direct comparison with the microcalorimetry measurements.

Xylene Vapor-Phase Adsorption. PXRD was used to examine the flexible behavior of CAU-13 in response to xylene vapor. A Bruker D8 diffractometer operating with Cu K_{α1/α2} radiation was used for these experiments, with the hydrated sample packed into a ceramic holder and data measured in θ - θ geometry using a VANTEC solid-state detector, which permitted a typical diffraction pattern to be accumulated in around 3 min. The diffractometer was equipped with an Anton Paar XRK 900 reactor chamber, which allowed accurate temperature control and for gases to be passed over the sample. For the adsorption experiments, nitrogen was bubbled through the chosen xylene isomer in a Drechsel bottle to introduce a vapor of xylene over the sample. The powdered sample was packed into the holder to allow space for expansion, and its height was checked after the experiment to ensure that no movement had occurred. The desorption of each xylene isomer was investigated by heating the xylene-loaded samples in air in the range 60–150 °C. Scans were recorded every 1 °C.

■ STRUCTURE DETERMINATION

CAU-13(empty pore). The crystal structure of desolvated CAU-13 denoted as CAU-13(empty pore) was solved and refined from PXRD data obtained at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg, Germany ($\lambda = 0.825986$ Å). The sample was measured in a borosilicate glass capillary (diameter: 0.7 mm) after thermal activation. The experimental setup of the beamline is described in ref 32. After indexing the powder pattern and refining the cell parameters using *TOPAS-Academic*,²⁸ the structure was solved by direct methods in the space group $P\bar{1}$ using the program *EXPO 2009*.³³ With the extracted atomic positions set as the structural starting model, a Rietveld refinement using *TOPAS-Academic* was carried out. The profile was fitted using a Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt profile function and a simple axial model. Soft distance restraints were applied to the C–C bonds of the organic linker molecule (C2–C3, C2–C4, C3–C4, C5–C6, C6–C7, C6–C8, and C7–C8). The Rietveld plot, an image of the asymmetric unit, and a table showing selected bond lengths are presented in the SI (Figures S6 and S7 and Table S3). The

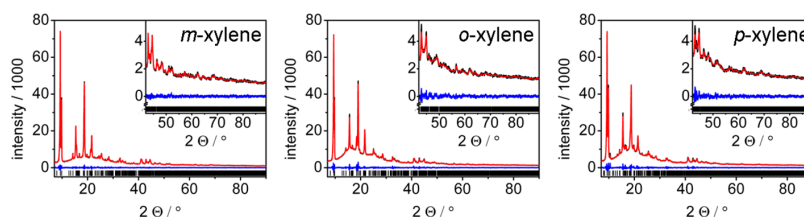


Figure 2. Final Rietveld plots of the structure refinements of CAU-13 loaded with xylene isomers (Cu K_{α_1/α_2} radiation). The observed powder patterns are shown in black, the calculated powder patterns as an overlay in red, and the difference plots (observed – calculated) in blue. The ticks mark the allowed Bragg peak positions.

unit cell parameters of CAU-13(empty pore) are listed in Table 1.

CAU-13(xylene). The PXRD patterns of CAU-13 loaded with an excess of liquid xylene of each isomer were recorded with Cu K_{α_1/α_2} radiation on a PANalytical Empyrean diffractometer. The patterns were indexed with the program *EXPO 2009*,³³ and the unit cell parameters were refined with the Pawley method using *TOPAS-Academic*.²⁸ A Split Pearson VII profile function and a simple axial model were used for profile fitting. The Pawley fits are presented in Figure S8 in the SI, and the details of the refinements are listed in Table S4 in the SI.

A structural model was constructed starting from the crystal structure of the large-pore Al-MIL-53(lp) (space group *Imma*).¹¹ Using the program *Powdercell*,³⁴ the original orthorhombic crystal structure was converted subsequently into hypothetical ones with lower symmetry, using subgroups of *Imma* (sequence *Imma*–*I2₁2₁2₁*–*P2₁2₁2₁*–*P2₁*). The model of lowest symmetry was used as a starting point for constructing the structural model for CAU-13(oX) and CAU-13(mX) using the same computationally assisted structure determination strategy that some of us previously validated on different MOFs.^{19,35} For that purpose, we considered the initial atomic positions of the large-pore form of Al-MIL-53 converted to the space group *P2₁*, the bonding scheme of the organic linker was changed from aromatic to aliphatic single bonds, and the unit cell parameters were changed to the respective indexed ones for CAU-13(oX) and CAU-13(mX). The obtained models were then geometry-optimized with fixed unit cell parameters using the generic universal force field,³⁶ as implemented in the *Forcite* software.³⁷ The indexing of the PXRD pattern of CAU-13(pX) resulted in a doubling of the length of the *a* axis compared to those of CAU-13(oX) and CAU-13(mX). The structural model for CAU-13(pX) was therefore obtained by doubling the *a* axis using again the supergroup–subgroup relation employed in *Powdercell*, and the same geometry optimization procedure as that described above was applied. Two oX and mX molecules as well as four pX molecules per unit cell were then introduced in the structure models. Their positions were energy-minimized by force-field-based simulations. Starting with the resulting structural models, Rietveld refinements were carried out using *TOPAS-Academic*.²⁸ The organic linker and xylene molecules were defined as rigid bodies, while the inorganic parts of the framework were freely refined. Because the guest molecules inside the channels arranged in close proximity to each other for the compounds adsorbing *o*- and *m*-xylene, their occupancies were constrained to reasonable values, indicating a disordered arrangement inside the channels after the refinements had converged. In the case of *p*-xylene, the guest molecules occupy well-defined positions.

This leads to the doubled value for the *a* axis, which indicates a fully ordered arrangement of the guest molecules. For all structures, the refinements converged to reasonable figure-of-merit values. The details of the refinements are given in Table 1, and the final Rietveld plots are shown in Figure 2.

Figures of the asymmetric units as well as tables of selected atomic distances are given in the SI (Tables S5–S7 and Figures S9–S11).

■ SORPTION EXPERIMENTS

Sorption Isotherms. Before the gas sorption experiments were performed, the powdered samples were thermally activated at 200 °C under vacuum for at least 2 h. However, the xylene vapor-phase adsorption experiments were carried out using the hydrated CAU-13·H₂O. Sorption experiments up to 1 bar were performed with a BELSORP-max apparatus (BEL Japan Inc.). The N₂ and H₂ sorption isotherms were recorded at 77 K, while the CO₂ and H₂O sorption isotherms were recorded at 298 K. The apparent specific surface area was determined from the N₂ adsorption isotherm, as described in the literature.³⁸ The micropore volume was obtained at $p/p_0 = 0.5$. Calculations of the micropore volume were performed using the computer program *PLATON*³⁹ for the crystal structure of CAU-13(empty pore), with hydrogen atoms geometrically placed using *Materials Studio 5.0*.³⁷

Microcalorimetry. Adsorption enthalpies were measured experimentally at 303 K and up to 40 bar using a Tian-Calvet type microcalorimeter coupled with an in-house manometric gas dosing system.^{40–42} This apparatus allows the simultaneous measurement of the adsorption isotherm and the corresponding differential enthalpies. Gas is introduced into the system using a step-by-step method, and each dose is allowed to stabilize in a reference volume before being brought into contact with the adsorbent, located in the microcalorimeter. The introduction of the adsorbate to the sample is accompanied by an exothermic thermal signal, measured by the thermopiles of the microcalorimeter. The peak in the calorimetric signal is integrated over time to give the total energy released during that adsorption step.

Xylene Liquid-Phase Adsorption. Liquid-phase batch adsorption experiments were carried out according to a literature procedure.²³ A 1.8 mL vial with 25 mg of thermally activated CAU-13 and an empty reference vial were filled with a solution of one of the xylene isomers in mesitylene. The contents of the vials were stirred for 2 h at 298 K. Gas chromatography output data were used to determine the initial and equilibrium xylene concentrations. Adsorption isotherms were obtained by plotting the absorbed amount, in weight percentage, versus the equilibrium concentration. For competitive adsorption experiments, 0.2 mol L^{−1} binary mixtures of

xylylene isomers (0.1 mol L^{-1} each) and a 0.3 mol L^{-1} ternary mixture in mesitylene were used. Selectivities $\alpha_{i,j}$ were calculated using eq 1,

$$\alpha_{i,j} = \frac{q_i c_j}{q_j c_i} \quad (1)$$

with q_i and q_j being the amounts (mol g^{-1}) of isomers i and j adsorbed per gram of MOF adsorbent, and c_j and c_i being the equilibrium concentrations (mol L^{-1}) of isomers i and j present in the liquid phase.

RESULTS AND DISCUSSION

MIL-53-type compounds exhibit a large breathing effect upon adsorption and desorption of the guest molecules. For example, the pore diameter of Al-MIL-53·H₂O increases drastically upon dehydration, whereas for Fe-MIL-53, an even narrower pore is observed.⁴³ On the other hand, different guest molecules also lead to various pore sizes.¹⁶ To check whether CAU-13 shows a breathing effect, at first the structural changes were studied upon thermal dehydration. Furthermore, the influence of various gases and vapors on the structure of CAU-13 was studied.

Thermal Behavior. The thermal behavior of CAU-13·H₂O was investigated with temperature-dependent PXRD measurements under air. To determine the framework flexibility, the sample was at first heated from 30 to 200 °C. The sample was then cooled to 30 °C and subsequently heated to 500 °C. PXRD patterns obtained at selected temperatures are shown in Figure 3 (top). The complete pattern series is presented in Figure S1 in the SI.

The temperature-dependent PXRD patterns show a reversible shift of some of the reflections' positions upon

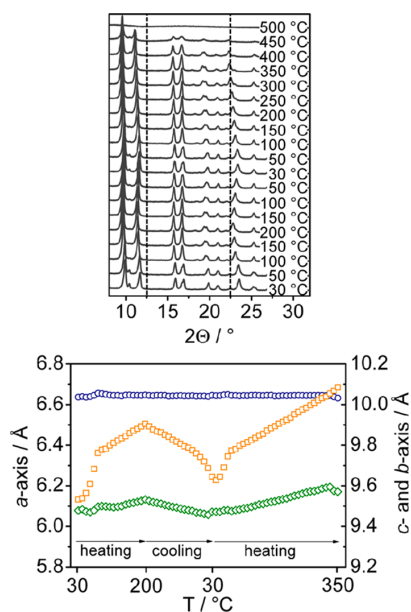


Figure 3. (Top) PXRD patterns of CAU-13 at selected temperatures (Cu K_{α_1/α_2} radiation). The dashed lines at 12.5 and 22.5° (2θ) are introduced to guide the eye. (Bottom) Evolution of the unit cell lengths over temperature: circles, a axis; squares, b axis; diamonds, c axis.

heating to 200 °C. In accordance with the previously published thermogravimetric data,²⁶ this effect can be attributed to the removal of water molecules from the channels. The reversibility of the observed phenomenon is attributed to the uptake of water from the air. Decomposition of the framework begins at around 350 °C. The structural changes were quantified by parametric refinement of the unit cell parameters. The plot of the cell lengths versus temperature presented in Figure 3 (bottom) shows that mainly the b axis of the unit cell is influenced by the thermal treatment.

The length of the b axis increases upon the removal of adsorbed water up to 200 °C and then decreases during cooling. The reversibility of this effect could not be fully reached within the time frame of the experiment. However, the breathing effect is clearly observable. The finding that mainly the b axis is affected shows that breathing occurs along the shorter intersection of the lozenge-shaped pores of CAU-13, thus causing a larger opening of the one-dimensional channels (Figure 1a). Small changes in the c axis can be observed, whereas the length of the a axis, which is parallel to the inorganic building unit (i.e., chains of trans-corner-sharing AlO_6 octahedra), remains almost unaltered. Similar observations can be made regarding the unit cell angles, whose progress with the temperature is presented in Figure S2 in the SI. The pore is further enlarged upon heating to temperatures higher than 200 °C due to thermal motion of the atoms.

On the basis of the temperature-dependent PXRD study, the crystal structure of CAU-13(empty pore) was determined using synchrotron PXRD data. CAU-13·H₂O was transferred into a borosilicate glass capillary and thermally activated under vacuum. The structure was solved with direct methods and refined using the Rietveld method. CAU-13(empty pore) crystallizes in the space group $P\bar{1}$. Thus, no change of the space group could be observed for CAU-13 upon the removal/addition of water molecules. The main difference of the structures is the elongation of the b axis in CAU-13(empty pore) due to the loss of hydrogen-bonding interactions connecting two inorganic building units via adsorbed water molecules. The desorption of water causes an increase of the unit cell volume of about 2% (Table 1). This breathing effect is very small compared to the 33% increase of the unit cell volume of Al-MIL-53 upon thermal activation.¹¹ The “kinked” a_a conformation of half of the CDC^{2-} ligands in CAU-13 seems to prevent further pore opening.

Sorption Properties. Breathing may be triggered by guest molecules and observed as steps in the respective sorption isotherms because of the presence of different structures (and pore sizes) during the adsorption process. We investigated the sorption properties of CAU-13 towards various gases and vapors at low ($p \leq 1$ bar) and high pressures ($p \leq 40$ bar). From the adsorption isotherm of N_2 at 77 K, the specific surface area ($380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the micropore volume ($0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) were determined. These experimental data are in good agreement with the calculated pore volume of $0.17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ using PLATON³⁹ and the simulated accessible surface area ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) estimated using a Monte Carlo algorithm, following the same strategy as previously reported by Düren et al.⁴⁴ The H₂O sorption isotherm of CAU-13 at 298 K is presented in Figure 4, while the isotherms for N_2 , CO_2 , and H_2 obtained up to a pressure of 1 bar are shown in Figure S13 in the SI.

The H₂O sorption isotherm exhibits an S shape. Because of the hydrophobic character of the pore walls, adsorption does

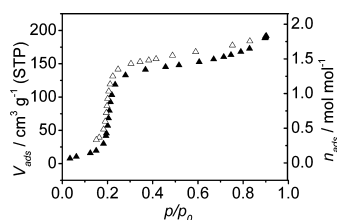


Figure 4. H₂O sorption isotherm of CAU-13 recorded at 298 K.

not begin at low partial pressures but is shifted to $p/p_0 = 0.15$. This effect has also been observed for functionalized MIL-53 derivatives Al-MIL-53-Cl, -Br, and -CH₃.⁴⁵ The steep increase at $p/p_0 = 0.2$ corresponds to the adsorption of one water molecule per formula sum (Figure 4) and is in accordance with the water molecule that was localized in the structure of CAU-13-H₂O by Rietveld refinement.²⁶ At higher relative pressures, a maximum of 1.8 mol mol⁻¹ water are adsorbed. The maximum amounts of CO₂ and H₂ adsorbed at 298 K and 1 bar are 75 and 6.8 mg g⁻¹, respectively. These values correspond to less than one molecule per formula sum (0.36 and 0.73 mol mol⁻¹). An overview of the adsorbed amounts in mol mol⁻¹, mg g⁻¹, and wt % is listed in the SI (Table S8). Except from the water sorption experiment, no stepwise adsorption of the guest molecules could be observed in the low-pressure region. In order to investigate whether such adsorption steps occur at higher adsorbate concentrations, high-pressure isotherms at 303 K were recorded using N₂, CH₄, CO₂, and CO. Simultaneously, the adsorption enthalpies were determined by microcalorimetry. The adsorption isotherms and a plot of the adsorption enthalpies against the adsorbed amount are reported in Figure 5. The exact adsorbed amounts and adsorption enthalpies are presented in Table S8 in the SI.

The high-pressure adsorption isotherms show that CAU-13 exhibits porosity towards all investigated gases. All isotherms show a steeper increase at lower pressures than at higher pressures, which is most distinct regarding the adsorption of CO₂ and CH₄. Unlike the MIL-53 compounds, CAU-13 does

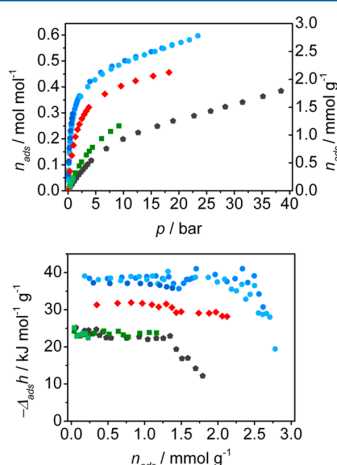


Figure 5. Adsorption isotherms (top) and enthalpies (bottom) for the adsorption of N₂ (gray pentagons), CH₄ (red diamonds), CO₂ (blue circles), and CO (green squares). Repetitions of one experiment are marked by symbols in different shades of the same color.

not show a stepwise adsorption of the investigated adsorbates, which implies that there are no guest-induced sudden structural changes. The observed capacities for the adsorbates are relatively small. At 303 K and 23 bar, CAU-13 adsorbs 2.78 mmol g⁻¹ CO₂ (0.60 mol mol⁻¹), similar to the amount adsorbed by the np form of Al-MIL-53, which is only stable up to a CO₂ pressure of 6 bar. However, the lp form of Al-MIL-53 is formed above this pressure and adsorbs almost 4 times the amount of CO₂ (~10 mmol g⁻¹, 2.1 mol mol⁻¹).⁴⁶ The relatively flat enthalpy profiles observed for all four samples during pore filling suggests a relatively homogeneous energetic surface. A comparison of the adsorption enthalpies obtained for the adsorption of CO₂ shows that the adsorption enthalpy of CAU-13 (-39 kJ mol⁻¹) is similar to that observed in the first step in the experiments with the np form of Al-MIL-53 (-35 kJ mol⁻¹)⁴⁶ or with STA-12 (-32 kJ mol⁻¹), which features open metal centers.⁴⁷ In contrast, the adsorption enthalpy for methane is remarkably higher for CAU-13 (-32 kJ mol⁻¹) compared to Al-MIL-53 (-17 kJ mol⁻¹).⁴⁶ Furthermore, the methane uptake is high with respect to that observed for nitrogen and carbon monoxide. This can be explained by the smaller pore diameter of CAU-13 and thus a higher degree of confinement, which leads to an increase of the host-guest interactions. However, these drastic differences in the methane adsorption enthalpies and uptakes of methane by CAU-13 may also be related to a contribution of the aliphatic pore environment.

In Situ PXRD and CO₂ Adsorption. The adsorption of water and CO₂ in MIL-53 leads to similar structural changes.⁴⁸ Because CAU-13 has already shown a small breathing effect upon the uptake of water, a similar effect was expected for the adsorption of CO₂. Because the adsorption isotherms measured at 298 and 303 K gave no direct evidence for a breathing effect, the CO₂ sorption of CAU-13 was additionally followed in situ by synchrotron PXRD at 195 K. At this lower temperature, a larger amount of CO₂ can be adsorbed. The experiments were performed at beamline KMC-2 at BESSY, Berlin, Germany. The corresponding adsorption isotherm is presented in Figure S3 in the SI (left) together with an overview of the relative pressures at which PXRD patterns were recorded. At the conditions used for this study (195 K, $p \leq 1$ bar), CAU-13 adsorbs 24 wt % (1.2 mol mol⁻¹) CO₂. During the experiment, PXRD patterns were recorded. Significant parts of the patterns are shown in Figure 6 (top). The full patterns are presented in Figure S3 (right) in the SI. A noticeable shift of the reflections corresponding to the crystallographic b axis (i.e., 010 and 011) can be observed, whereas the position of the 001 reflection is not remarkably influenced.

To gain deeper insight into the structural changes that underlie the observations, the unit cell parameters of CAU-13 were determined at various CO₂ loadings using parametric cell parameter refinement. In Figure 6 (bottom), evolution of the length of the b axis over increasing partial pressure of CO₂ is presented together with the sorption isotherm.

Upon adsorption of about 0.5 CO₂ molecules per formula sum (CAU-13-0.5CO₂), i.e., one molecule per unit cell, the length of the b axis reaches a minimum of 9.316(2) Å. This is even shorter than the length of the b axis of CAU-13-H₂O with 9.4300(6) Å. At higher pressures, the b axis is elongated while more CO₂ is adsorbed, indicating a change in the interactions between CO₂ and the framework of CAU-13. For adsorption of the first CO₂ molecule per unit cell, the reduction of the pore opening suggests stronger host-guest interactions, whereas

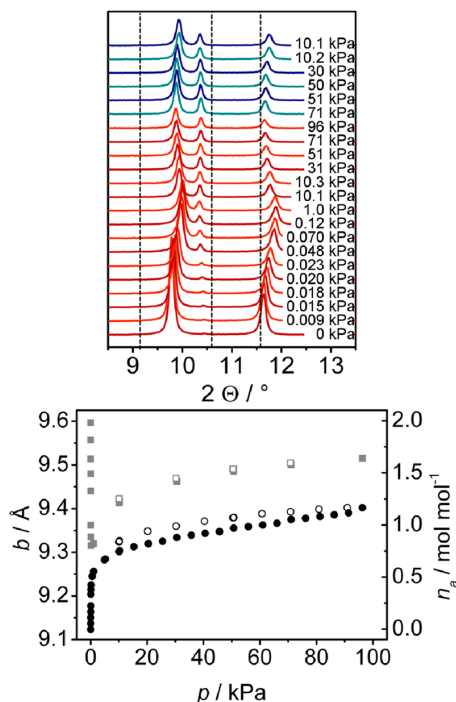


Figure 6. (Top) Synchrotron PXRD pattern series obtained during the adsorption (red patterns) and desorption (blue patterns) of CO_2 . The PXRD patterns were measured using radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. From left to right, the 010, 001, and 011 reflections are shown. The dashed lines were added to guide the eye. (Bottom) Evolution of the length of the crystallographic b axis with increasing pressure of CO_2 (squares). In addition, the corresponding CO_2 adsorption isotherm measured at 195 K (circles) is shown. Filled symbols mark the adsorption and open symbols the desorption.

upon the adsorption of more CO_2 molecules, the guest–guest interactions seem to dominate. The possible binding schemes were modeled by DFT calculations on the basis of the cell parameters observed at the partial pressures corresponding to the compositions of CAU-13-0.5CO_2 and CAU-13-CO_2 , i.e., CAU-13 with one and two adsorbed CO_2 molecules per unit

cell, respectively. The calculated arrangements of the CO_2 molecules inside the channels are shown in Figure 7.

The DFT calculations show that the presence of one CO_2 molecule per unit cell leads to a double interaction between the quadrupolar CO_2 and the OH groups of the framework via its CO_2 oxygen atoms. The end-on interaction of one CO_2 molecule with one OH group is found to be energetically less favorable. The characteristic $\text{O}_{\text{CO}_2}\text{-H}_{\text{OH}}$ distances of 2.78 and 2.82 Å between the CO_2 molecules and the framework OH groups are significantly longer than those we previously simulated for Al-MIL-53 at the same CO_2 concentration (2.07 and 2.10 Å).^{18,19} This observation can be explained by the larger-pore aperture of CAU-13 (8.45 Å ; see Figure S5 in the SI) compared to Al-MIL-53 in its narrow-pore form (6.78 Å). This results from the proximity of two CDC^{2-} ions belonging to two neighboring chains, which prevents the pores from further closing and leads to a less confined environment for the guest molecules. These geometric considerations are consistent with a calculated adsorption enthalpy of -34 kJ mol^{-1} , which remains lower than the one previously simulated for CO_2 in Al-MIL-53 (-41 kJ mol^{-1}).²¹ Nevertheless, the averaged experimentally observed adsorption enthalpy of Al-MIL-53 in the first adsorption step is -35 kJ mol^{-1} ,⁴⁶ thus similar to both the experimental and calculated adsorption enthalpies of CAU-13 .

When in the case of CAU-13-CO_2 two CO_2 molecules per unit cell are introduced (Figure 7, right), the binding scheme switches from the double interaction to an arrangement in which only one CO_2 oxygen atom is interacting with an OH group of the inorganic building unit. This is similar to previous findings for Al-MIL-53 .^{20,21} The calculated $\text{O}_{\text{CO}_2}\text{-H}_{\text{OH}}$ distances of 2.34 and 2.33 Å are shorter than that in the case of CAU-13-0.5CO_2 , leading to a slightly higher adsorption enthalpy (-36 kJ mol^{-1}). The interactions between the CO_2 molecules lined up along the direction of the channel are relatively weak, represented by a characteristic $\text{C}_{\text{CO}_2}\text{-C}_{\text{CO}_2}$ distance of 3.76 Å .

Indeed, the differences in sorption behavior between Al-MIL-53 and CAU-13 are mainly based on the space the respective ligands occupy in the structure. This spatial arrangement influences the interactions between the CO_2 molecules and the framework. The interactions of CO_2 with CAU-13 and MIL-53

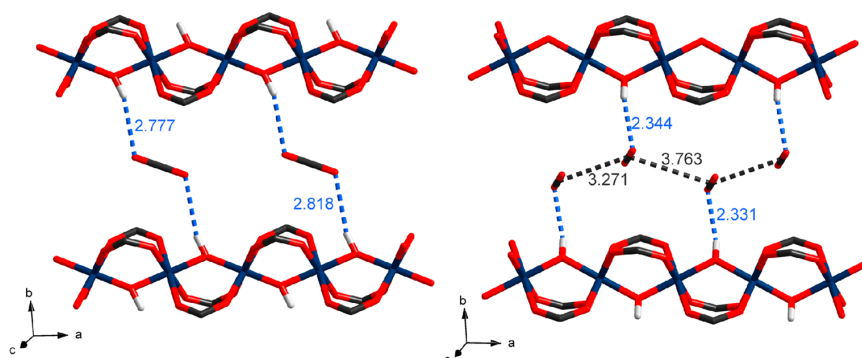


Figure 7. DFT-optimized arrangements of CO_2 in CAU-13 : left, CAU-13-0.5CO_2 ; right, CAU-13-CO_2 . The aliphatic cyclohexane rings are omitted for clarity. The characteristic interatomic distances are provided in angstroms. Color code: aluminum, blue; oxygen, red; carbon, black; hydrogen, light gray.

mainly occur between the adsorbate and the OH groups that are part of the inorganic building units.

■ XYLENE ADSORPTION

So far, the steric properties of the aliphatic CDC^{2-} ions dominated the sorption behavior of CAU-13. To study possible interactions with the aliphatic pore environment, xylene adsorption experiments were performed. In competitive adsorption experiments, the MIL-53 compounds showed a preference for *o*-xylene over the other isomers.^{23,25} Crystal structure refinements of xylene-loaded Fe-MIL-53 indicated π - π interactions not only between the adsorbate molecules but also between the adsorbate and the aromatic pore walls.²⁵ Because the pore walls of CAU-13 are aliphatic, such an interaction is improbable and should result in different sorption behavior.

We studied the liquid- and vapor-phase single-component xylene adsorption on CAU-13 and also the competitive adsorption from the liquid phase. In Figure 8, the liquid-

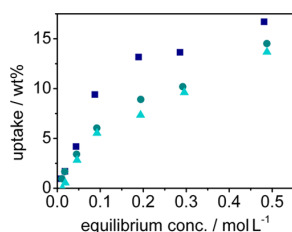


Figure 8. Liquid-phase batch adsorption isotherms of CAU-13 for *o*-xylene (squares), *p*-xylene (circles), and *m*-xylene (triangles) from mesitylene at 298 K.

phase batch adsorption isotherms of CAU-13 are presented. The experiments were carried out at 298 K using mesitylene as the eluent. For *o*-xylene, a slightly higher uptake (17 wt %, 0.34 mol mol⁻¹) than those for *p*-xylene (15 wt %, 0.29 mol mol⁻¹) and *m*-xylene (14 wt %, 0.28 mol mol⁻¹) can be observed.

In competitive adsorption experiments from a mixture of *o*- and *p*-xylene in hexane, the *o*-xylene uptake of Al-MIL-53 is higher (45 wt %, 0.88 mol mol⁻¹).²³ The selectivities given in Table 2 show only a slight preference of CAU-13 for *o*-xylene over the other isomers. While the separation factors of *o*/*m*-xylene and *o*/*p*-xylene are lower than those observed for Al-MIL-53, the separation of *m*/*p*-xylene results in similar

Table 2. Comparison of the Selectivities Calculated for the Adsorption from Equimolar Binary and Ternary Mixtures of Xylene Isomers by CAU-13 and Al-MIL-53

mixture	$\alpha(o/p)$		$\alpha(o/m)$		$\alpha(p/m)$	
	CAU-13 ^a	Al-MIL-53 ^b	CAU-13 ^a	Al-MIL-53 ^b	CAU-13 ^a	Al-MIL-53 ^b
binary, <i>o/p</i>	1.5	2.7				
binary, <i>o/m</i>			1.9	3.5		
binary, <i>p/m</i>					1.3	1.2
ternary	1.7		2.1		1.3	

^a0.2 mol L⁻¹ binary or 0.3 mol L⁻¹ ternary mixtures in mesitylene. Batch experiments at 298 K. ^b0.028 mol mol L⁻¹ binary mixtures of xylene isomers in hexane. Batch experiments at 298 K. Experimental data from ref 23.

selectivities (CAU-13:1.3, Al-MIL-53:1.2). This fact can be attributed to the shape-selective interactions of *o*-xylene in Al-MIL-53,²³ which are not possible in CAU-13.

The lower capacity of CAU-13 is attributed to the smaller accessible pore volume due to the bulkier nature of the CDC^{2-} ion in comparison to the BDC^{2-} ion of Al-MIL-53. Not only does the aliphatic six ring of carbon atoms in the chair conformation need more space than the rigid planar aromatic ring of the BDC^{2-} ions but also the number of hydrogen atoms has doubled. Because of the sp^3 configuration of the carbon atoms, the hydrogen atoms are not in the same plane as the carbon atoms but point in different directions. To find out if any structural changes occur when xylene is adsorbed, the vapor-phase adsorption of the xylene isomers was monitored by in situ PXRD. Figure 9 shows the contour maps of PXRD data collected during the adsorption as well as the desorption of xylene by CAU-13·H₂O. The adsorption experiments were performed using a steady flow of xylene-saturated nitrogen, and the PXRD patterns were recorded with a time resolution of ~3 min scan⁻¹. Desorption was achieved by stepwise heating.

Upon adsorption of the three different xylene isomers, structural changes of CAU-13 are observed. The beginning of the phase change is first seen for *m*-xylene (15 scans, approximately 45 min) followed by *o*-xylene (20 scans, approximately 60 min) and *p*-xylene (25 scans, approximately 75 min). During the adsorption of *o*- and *m*-xylene, the coexistence of two phases continues over a range of about 15–20 scans, while the phase change in the adsorption of *p*-xylene is faster (within less than 10 scans). The desorption experiments show that *p*-xylene is retained to the highest temperature followed by *o*- and *m*-xylene. Thus, only one step can be seen in each of the experiments with CAU-13, while Al-MIL-53 undergoes two steps in the adsorption of xylenes.²⁴ The observed phases during the adsorption are CAU-13·H₂O in the beginning of the experiment and one phase for each of the xylene-loaded samples. During the desorption experiments, the resulting phase is CAU-13(empty pore) instead of CAU-13·H₂O because desorption was achieved via thermal treatment. Interestingly, upon the adsorption of xylene, the reflections shift to lower angles, indicating an increase of the unit cell to values larger than those observed for CAU-13(empty pore) (Figure 10). To gain deeper insight into the structural changes triggered by the xylene adsorption of CAU-13, powdered samples were treated with an excess of the pure liquid xylene isomers and PXRD patterns were recorded. A comparison of the PXRD patterns of CAU-13·H₂O, CAU-13(empty pore), and CAU-13 loaded with xylene, collected during the in situ experiments and obtained with an excess of xylene, is shown in Figure 10.

The PXRD patterns exhibit a shift of the reflections to lower angles in the order CAU-13·H₂O < CAU-13(empty pore) < CAU-13(xylene, vapor phase) < CAU-13(excess xylene). Indexing of the powder patterns obtained for CAU-13 loaded with the xylene isomers and Pawley refinements gave rise to cell volumes of 1350 Å³ for the *m*-xylene-loaded sample and 1317 Å³ for the *o*-xylene-loaded sample. The unit cell of *p*-xylene-containing CAU-13 is doubled in the direction of the one-dimensional pores (*a* axis), giving a cell volume of 2654 Å³. The results of the refinement and final Pawley plots are presented in Table S4 and Figure S8 in the SI. With a cell content of $Z = 4$ [8 for CAU-13(*pX*)], this corresponds to a relative expansion by ~25% compared to CAU-13(empty pore) ($V = 540 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; Table 1). The volume changes are accompanied by an

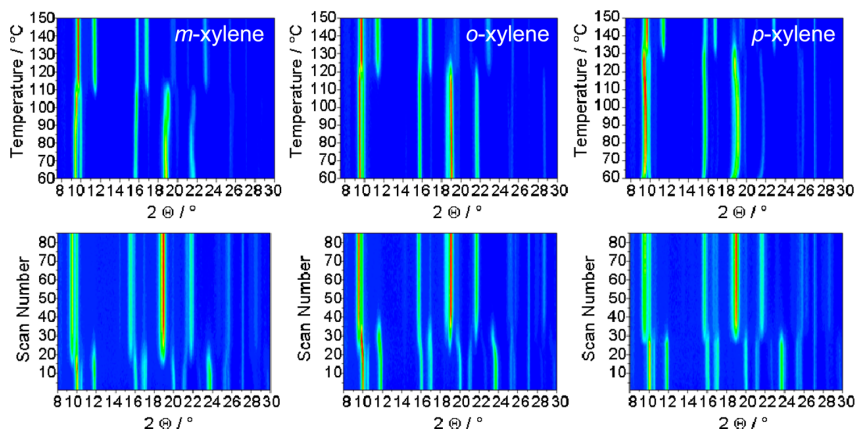


Figure 9. Contour maps of the in situ PXRD investigation of the adsorption (bottom) and desorption (top) of xylene isomers (Cu K_{α_1/α_2} radiation). In the adsorption experiment, one scan number corresponds to approximately 3 min.

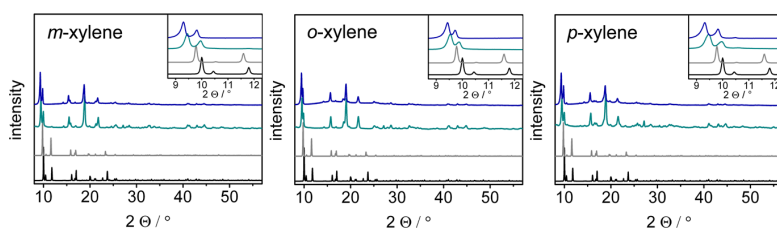


Figure 10. Comparison of the theoretical PXRD patterns of CAU-13- H_2O (black) and CAU-13(empty pore) (gray) with the PXRD patterns of xylene-loaded samples: cyan, final pattern of vapor-phase adsorption experiments; blue, pattern of CAU-13 loaded with an excess of liquid xylene.

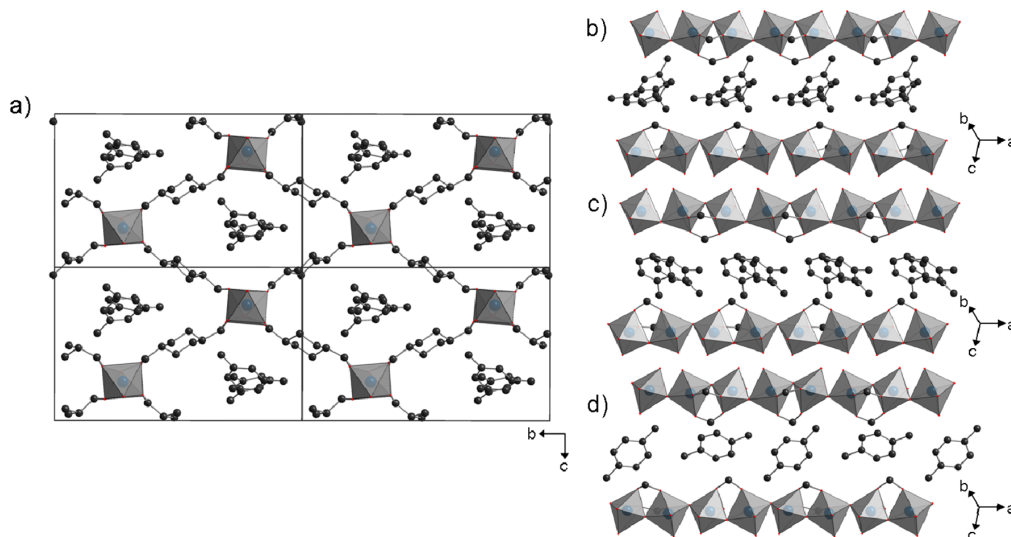


Figure 11. Ball-and-stick representations of the crystal structures of xylene-loaded CAU-13. (a) View along the channels of CAU-13(*mX*). Note the *e,e* conformation of all of the linker molecules. (b–d) Representative images of the arrangement of the xylene molecules in (b) CAU-13(*mX*), (c) CAU-13(*oX*), and (d) CAU-13(*pX*). In parts b–d, the carbon atoms of the cyclohexane rings are omitted for clarity.

increase of symmetry from the triclinic space group $P\bar{1}$ to the monoclinic space group $P2_1$. On the basis of these findings, structural models have been set up in the space group $P2_1$ using *Materials Studio 5.0*.³⁷ To allow for the large unit cell dimensions, all of the linker molecules had to be introduced using the *e,e* conformation, which represents the longer

molecule of the two conformers [the $C_{\text{carboxy}}-C_{\text{carboxy}}$ distance of the *e,e* conformer is ~ 5.6 Å and that of the *a,a* conformer is ~ 4.6 Å, taken from the crystallographic data of CAU-13(empty pore)]. Rietveld refinements applying rigid bodies for both the linker and guest molecules proved the validity of the assumption. Representative images of the crystal structures of

the three xylene-loaded CAU-13 samples are given in Figures 11 and S12 in the SI.

As in CAU-13(empty pore), each chain of trans-corner-sharing AlO_6 octahedra is connected to four other chains by two types of crystallographically independent CDC^{2-} ions; i.e., the topology of the structure is maintained. In the xylene-loaded CAU-13, both CDC^{2-} ions are in the e,e conformation; however, in CAU-13(empty pore), half of the linker molecules are in the a,a- and e,e conformations, respectively. The pore aperture of CAU-13 is characterized by the Al–Al distance of two opposing inorganic building units and measures 9.70 Å for CAU-13(empty pore). The increase to around 11 Å determined for the xylene-loaded CAU-13 is only made possible by a conformational change of the flexible aliphatic linker molecules from the a,a conformation to the e,e conformation. In contrast, the breathing of MIL-53 is just accompanied by a rotation around the O–O axis of the O–M–M–O and O–C–O planes.¹⁵ Breathing involving conformational changes of the flexible aliphatic linkers has so far only been reported for layers of zirconium phosphates pillared by aliphatic connectors such as 1,2-decanediphosphonates.¹⁴ However, these layered compounds are of low crystallinity, and the pillaring connectors are statistically distributed throughout the layers, mixed with short monophosphonate molecules acting as space holders. Hence, the breathing of CAU-13 upon the adsorption of xylene represents a new kind of flexibility in MOFs.

The xylene molecules are located in the center of the pores in two different types of stacking. In CAU-13(oX) and CAU-13(mX), the positions of the xylene molecules are disordered, whereas in CAU-13(pX), an ordering of *p*-xylene can be observed. Therefore, the *a* axis of the unit cell of CAU-13(pX) is doubled compared to the structures of CAU-13(oX) and CAU-13(mX). The observed arrangements of the xylene molecules compare well with the behavior of the compound during the in situ PXRD experiments, where *p*-xylene is desorbed at the highest temperature followed by the other two isomers. The well-ordered array indicates relatively strong intermolecular adsorbate–adsorbate interactions, in good agreement with retention of the adsorbed molecules during the desorption experiment. The fact that only *p*-xylene is well ordered in CAU-13 might be due to its linear shape and its kinetic diameter, which is the smallest of the three isomers.

CONCLUSION

The sorption properties and breathing behavior of the Al-MOF CAU-13 have been studied extensively and have been compared to those of Al-MIL-53. In summary, the adsorption capacities of CAU-13 are lower than those of Al-MIL-53, which adopts the *large-pore* form under similar experimental conditions. The micropore volume of CAU-13 is relatively small because of the bulkier aliphatic CDC^{2-} ions in CAU-13 compared to the BDC^{2-} ions in Al-MIL-53. A small breathing effect under thermal treatment in air (i.e., the desorption of water) and upon the adsorption of CO_2 was revealed. DFT calculations evidenced the most preferred arrangements of CO_2 within the pores of CAU-13 for different loadings, resulting in simulated adsorption enthalpies only slightly lower than those previously reported for Al-MIL-53, consistent with the microcalorimetry data. The adsorption of *o*-, *m*-, and *p*-xylene as single components and mixtures was investigated using solutions of the adsorbate in mesitylene. From mixtures in the liquid phase, *o*-xylene is adsorbed preferentially. The adsorption

of the xylene isomers from the gas phase was monitored with in situ PXRD, which shows that upon desorption *p*-xylene is retained inside the pores to the highest temperature. Structure determinations of CAU-13 loaded with the xylene isomers reveal a remarkable breathing effect. The CDC^{2-} ions that show the a,a and e,e conformations (ratio 1:1) in all other investigated forms of CAU-13 change their conformation upon loading with xylene to adopt the e,e conformation only. This results in a symmetry increase and allows for a wider pore opening and a cell volume increase by about 25%. This new type of breathing behavior has not been observed for any other MOF so far.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

X-ray crystallographic data in CIF format, details of the parametric refinement of the unit cell parameters for the temperature-dependent experiments as well as the in situ CO_2 sorption experiments (tabulated and graphical representations of the unit cell parameters, full PXRD patterns, and CO_2 sorption isotherms), images of the asymmetric units as well as bond length tables of CAU-13(empty pore), CAU-13(mX), CAU-13(oX), and CAU-13(pX), N_2 , CO_2 , and H_2 sorption isotherms recorded up to 1 bar, and a tabulated overview of all adsorbate uptakes of CAU-13 in the different experiments. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. Crystallographic data for CAU-13(empty pore), CAU-13(mX), CAU-13(oX), and CAU-13(pX) have also been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 980340, 980341, 980342, and 980343). The data can be obtained free of charge via the Internet at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. (fax, +44 1223 36033; e-mail, deposit@ccdc.ac.uk).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr.

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

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7MACADEMIA/2007-2013) under Grant 228862. D.d.V., J.L., and H.R. are grateful for support by IWT Belgium (MOFshape) and FWO (Vlaanderen). G.M. acknowledges the Institut Universitaire de France for financial support. A.H. and S.K. acknowledge the Federal Ministry of Education and Research for financial support (Project BMBF 05K100D3). F.N. and N.S. are thankful for the support of the DFG (SPP 1362). We acknowledge the Helmholtz Association for beamtime on KMC-2 at BESSY and P08 at DESY.

■ REFERENCES

- (1) Themed issue on Metal-Organic Frameworks: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1201–1508.
- (2) Special Issue on Metal-Organic Frameworks: *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268.
- (3) Uemura, K.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Fukui, K.; Kitaura, R.; Chang, H.-C.; Mizutani, T. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *8*, 3586–3600.
- (4) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 281–284.
- (5) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- (6) Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guégan, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2976–2977.
- (7) Miller, S. R.; Wright, P. A.; Serre, C.; Loiseau, T.; Marrot, J.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2005**, 3850–3852.
- (8) Whitfield, T. R.; Wang, X.; Liu, L.; Jacobson, A. J. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1096–1103.
- (9) Volklinger, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaim, E.; Vimont, A. *Dalton Trans.* **2009**, 2241–2249.
- (10) Anokhina, E. V.; Vougo-Zanda, M.; Wang, X.; Jacobson, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15000–15001.
- (11) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- (12) Férey, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1897–1909.
- (13) Kitagawa, S.; Uemura, K. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119.
- (14) Alberti, G.; Murcia-Mascarós, S.; Vivani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9291–9295.
- (15) Férey, G.; Serre, C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- (16) Millange, F.; Serre, C.; Guillou, N.; Férey, G.; Walton, R. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4100–4105.
- (17) Walton, R. I.; Munn, A. S.; Guillou, N.; Millange, F. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 7069–7079.
- (18) Munn, A. S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Millange, F.; Walton, R. I. *Chem. Phys.* **2013**, *427*, 30–37.
- (19) Devic, T.; Salles, F.; Bourrelly, S.; Moulin, B.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Leclerc, H.; Clet, G.; Daturi, M.; Llewellyn, P. L.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10266–10273.
- (20) Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Loiseau, T.; Serre, C.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2007**, 3261–3263.
- (21) Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Loiseau, T.; Devic, T.; Férey, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 514–520.
- (22) Chen, L.; Mowat, J. P. S.; Fairen-Jimenez, D.; Morrison, C. A.; Thompson, S. P.; Wright, P. A.; Düren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15763–15773.
- (23) Alaerts, L.; Maes, M.; Giebler, L.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Denayer, J. F. M.; Kirschhock, C. E. A.; De Vos, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14170–14178.
- (24) Finsy, V.; Kirschhock, C. E. A.; Vedts, G.; Maes, M.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 7724–7731.
- (25) El Osta, R.; Carlin-Sinclair, A.; Guillou, N.; Walton, R. I.; Vermoortele, F.; Maes, M.; de Vos, D.; Millange, F. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2781–2791.
- (26) Niekil, F.; Ackermann, M.; Guerrier, P.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.
- (27) Rajiv, P.; Dinnebier, R. E.; Jansen, M. *Mater. Sci. Forum* **2010**, *651*, 97–104.
- (28) Coelho, A. A. *TOPAS-Academic 4.1*; Coelho Software: Brisbane, Australia, 2007.
- (29) Bon, V.; Senkowska, I.; Wallacher, D.; Heerwig, A.; Klein, N.; Zizak, I.; Feyherherm, R.; Dudzik, E.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *188*, 190–195.
- (30) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (31) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2262.
- (32) Seeck, O. H.; Deiter, C.; Pflaum, K.; Bertam, F.; Beerlink, A.; Franz, H.; Horbach, J.; Schulte-Schrepping, H.; Murphy, B. M.; Greve, M.; Magnussen, O. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 30–38.
- (33) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202.
- (34) Kraus, W.; Nolze, G. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301–303.
- (35) Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J.-M.; Le Ouay, B.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127–1136.
- (36) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- (37) *Materials Studio*, version 5.0; Accelrys Inc.: San Diego, CA, 2009.
- (38) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.; Rodriguez-Reinos, F.; Seaton, N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- (39) Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, version 1.16; Utrecht Universitat: Utrecht, The Netherlands, 2011.
- (40) Llewellyn, P. L.; Maurin, G. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 283–302.
- (41) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J.-S.; Hong, D.-Y.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H.; Férey, G. *Langmuir* **2008**, *24*, 7245–7250.
- (42) Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Jobic, H.; Guillerm, V.; Serre, C.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13768–13774.
- (43) Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R. I.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2008**, 4732–4734.
- (44) Düren, T.; Millange, F.; Férey, G.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15350–15356.
- (45) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518–9526.
- (46) Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519–13521.
- (47) 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*, 15967–15981.
- (48) Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, G. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 2246–2251.

4.3.3. Computer-Assisted Synthesis Optimisation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Using the Local Optimisation Algorithm BOBYQA

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2014 in der Fachzeitschrift *ChemPlusChem*, Wiley-VCH als Artikel zur Veröffentlichung angenommen.^[177] Der Wiederabdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

L.-H. Schilling, F. Niekel, N. Stock, B. Hartke: Computer-Assisted Synthesis Optimisation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Using the Local Optimisation Algorithm BOBYQA. *ChemPlusChem*. **2014**. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

Der lokale Optimierungsalgorithmus BOBYQA wurde in eine Computeranwendung (CHRY-SOP) implementiert und zur zielgerichteten Syntheseoptimierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen eingesetzt.

Betrachtet man ein System mit m unterschiedlichen Parametern, die variiert werden sollen, ist die Zahl der durchzuführenden Synthesen m^n , wobei n die Zahl der Schritte, in denen die jeweiligen Parameter variiert werden sollen, ist. Bei drei Parametern und fünf Schritten ergeben sich 243 durchzuführende Reaktionen. Würde die Schrittzahl verdoppelt, müssten 59049 Einzelreaktionen durchgeführt werden. Der Optimierungsalgorithmus hilft, in der Vielzahl der Reaktionen das (lokale) Optimum einer vorher bestimmten Eigenschaft zu erreichen, ohne dass alle Einzelreaktionen durchgeführt werden müssen. Hierzu werden die Parameter ausgehend von einem Startwert schrittweise variiert und anhand eines Gütekriteriums bewertet. Auf dem Gütekriterium basierend werden die nachfolgenden Reaktionsparameter bestimmt. Das Gütekriterium kann z. B. die Kristallinität, die Abwesenheit eines unerwünschten Nebenprodukts oder die Partikelgröße sein. In der Veröffentlichung wurde die Kristallinität eines Calciumphosphonats optimiert oder dessen Kristallisation unterdrückt. Die Kristallgröße des Bismut-MOFs [Bi(H₂O)(BTC)] wurde vergrößert und die Partikelgröße von CAU-13 wurde verringert. Als Gütekriterium galt im letztgenannten Beispiel der Median der Anzahlverteilung des hydrodynamischen Durchmessers, welcher im Optimum 100 nm erreichen sollte. Die Reaktionsparameter Temperatur, Reaktionszeit, Rührgeschwindigkeit und Eduktkonzentration wurden in Schrittweiten von 10 °C, 10 min, 100 Upm bzw. 100 mmolL⁻¹ (AlCl₃·6H₂O/*trans*-H₂CDC = 1:1) um die Startbedingungen T = 80 °C, t = 45 min, v = 600 Upm und c =

800 mmolL⁻¹ variiert. Jeder Reaktionsschritt wurde dreimal durchgeführt. Der hydrodynamische Durchmesser wurde je Probe zweimal bestimmt und der Mittelwert aus diesen sechs Messungen für die Berechnung des Gütekriteriums genutzt. Die mit den Startwerten durchgeführte Reaktion lieferte einen hydrodynamischen Durchmesser von 1180 nm mit einer breiten Partikelgrößenverteilung. Es wurden sechs neue Reaktionsparameter um den Startwert herum gewählt, ausgeführt und bewertet. In den darauf folgenden sechs Reaktionsschritten wurde die eigentliche Optimierung durchgeführt, die bei einem hydrodynamischen Durchmesser von 460 nm konvergierte. Das Programm CHRYSOP ist also geeignet, die Partikelgröße von anorganisch-organischen Hybridverbindungen zu optimieren. Ob das Ziel, Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 100 nm zu erhalten, durch Variation anderer Parameter (z. B. Lösemittel und -gemische, Additive) erreicht werden kann, bleibt zu untersuchen.

Computer-Assisted Synthesis Optimisation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds Using the Local Optimisation Algorithm BOBYQA

Lars-Hendrik Schilling^[a], Felicitas Niekel^[a], Norbert Stock^[a], Bernd Hartke^[b]

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

^[a] Prof. Dr. Norbert Stock, stock@ac.uni-kiel.de, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775.

^[b] Prof. Dr. Bernd Hartke, hartke@pctc.uni-kiel.de, Tel.: +49-431-880-2753, Fax: +49-431-880-1758.

Abstract

The local, deterministic optimisation algorithm BOBYQA was applied for the computer-assisted optimisation of inorganic-organic hybrid compounds. Four proof-of-concept studies were carried out: (1) increasing the crystallinity and (2) inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ ($\text{H}_2\text{PMBC}^- = \text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$), (3) increasing the crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$ ($\text{BTC}^{3-} = \text{benzene-1,3,5-carboxylate}$) and (4) tuning the particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CDC}^{2-} = \text{trans-1,4-cyclohexane dicarboxylate}$) to a desired value. The measurable quantities crystallinity, crystal size and hydrodynamic diameter were used as the quality criteria for the optimisation and the parameters reaction time and temperature, molar ratios and overall concentration of the starting materials as well as the stirring rate were varied.

The crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ was increased in three optimisation steps by ~14 %, which was accompanied by an increase in crystal size by a factor of ~40. These crystals were suitable for structure determination from single-crystal X-ray diffraction data. The crystallisation of the same compound could be completely inhibited and clear solutions were obtained. The average crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$ was increased from $22.2 \mu\text{m} \pm 4.5 \mu\text{m}$ to $34.8 \mu\text{m} \pm 9.5 \mu\text{m}$ and the upper limit increased from 30.0 to 57.7 μm over the course of the optimisation. For the application in Bragg stacks, the variation of particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ was studied. Although we aimed at a decrease to 100 nm a lower limit of 460 nm and polydispersity index of 0.03 were accomplished. The convergence of the algorithm indicates that the optimisation progress is close to completion and the found value for the particle size is close to the lower limit in the system of the chosen parameters.

These proofs-of-concept studies demonstrate the potential of optimization algorithms like BOBYQA in synthesis optimisation experiments. At the same time the convergence behaviour of the algorithm gives an indication of the progress of an optimisation.

Introduction

Inorganic-organic hybrid compounds have recently been the topic of intense investigations due to their potential applications in gas storage and separation,^[1, 2] drug release,^[3, 4] or as luminescence substances,^[5, 6] magnetic materials^[5, 6] or heterogeneous catalysts.^[7, 8] Such compounds are composed of metal cations and organic ligand molecules, which usually are polyfunctional carboxylates,^[8] phosphonates^[7] or amines.^[9] Often these compounds are obtained by solvothermal synthesis.^[10]

For the characterisation and practical applications of inorganic-organic hybrid compounds the tuning of crystal sizes and particle morphology is of great importance. For example, the particle size in microporous materials is related to the sorption kinetics,^[11] which can influence the catalytic activity.^[12] In semiconductors the luminescence properties can be varied.^[13] Furthermore, a challenge in the crystal structure determination of new compounds is the growth of suitable single-crystals. While large crystals (> 100 μm in one dimension) can be easily characterised by single-crystal X-ray diffraction, microcrystalline substances necessitate the use of more elaborate experimental methods such as electron diffraction,^{18, 19} or X-ray microdiffraction.^[14] Alternatively, X-ray powder diffraction can be used, but in this case structure solution is not straightforward.^[17, 18] Taking all these points into account, it is apparent that the discovery of a compound must often be followed by optimisation of the synthesis conditions.

An optimisation process can mathematically be viewed as finding the optimum in a utility function which relates a quality criterion to a set of n variables.^[15] This criterion can be any property (e.g. crystal lengths, average particle sizes, crystallinity, purity, porosity or catalytic activity) or a combination of such properties.^[15] The variables that are varied in a synthesis are parameters such as concentration and molar ratio of the starting materials, solvent, reaction temperature, reaction time, stirring rate, etc.

Generally an optimisation can be carried out by (1) systematically varying parameters (factorial design) or (2) using chemical information (rational design) or (3) the optimised parameters are obtained by computer simulations.^[10] Most often combinations of these approaches are used. In a factorial design, a system of n parameters is investigated by choosing for each parameter m different values.^[16] The number of reactions to be carried out is m^n – scaling exponentially with the number of parameters and multiplicatively with the number of values investigated for each parameter. Thus the number of reactions in a complicated system can be staggering. In contrast, rational design uses chemical information, e.g. personal knowledge, database analysis^[17] or optimisation algorithms.^[18] This approach can be intricate since complex reaction systems such as solvothermal reactions are difficult or even impossible to predict.^[19] Computer simulations can also be implemented

to predict reaction conditions that should lead to a desired product.^[15] These use statistical or quantum mechanical models for calculating the energy states and reaction pathways in phase space. This approach is time-consuming and necessitates the use of large computing power. As a consequence, often simplified models are employed at the cost/expense of reducing the quality of the simulation, e.g. DFT calculations instead of ab initio, or parameterised force-field methods instead of quantum mechanical approaches.^[20]

The use of these three methods has been demonstrated in the optimisation of inorganic-organic hybrid materials, (1) for example factorial design has been applied in the high-throughput investigation of a copper phosphonoethanesulfonates,^[21] (2) rational design has been utilised for the prediction of new metal-organic frameworks^[22] or (3) the simulation of the sorption selectivity of MOFs.^[23]

In an algorithm-based optimisation process, experimental data, i.e. the quality criterion, is fed into the algorithms, which calculate the reaction parameters for the next optimisation step. In this way, a sequence of experiments can be used to optimise a property. Computer-assisted synthesis optimisations have five relevant characteristics: (1) they combine the power of algorithms with the scientific expertise of the chemist, (2) they quantify the synthetic parameters and thus permit the automation of an optimisation, (3) the amount of computing power and time is small compared to computer simulations, and (4) the convergence of the quality criterion indicates the progress of the optimisation. Nevertheless, (5) a careful and precise choice of a quantifiable quality criterion is required. Most optimisation studies have been carried out using global indeterministic optimisation algorithms. Thus genetic algorithms have been applied in cases ranging from catalyst optimisation^[24, 25] to the prediction of stable alloys^[26] and the design of organic polymers.^[27] Since these global, indeterministic optimisation algorithms are time consuming and expensive due to the number of optimisation steps necessary, local, deterministic optimisation algorithms should allow for a faster optimisation process, if there are only few optima in the parameter space. Recent studies suggest that this may indeed be true in most cases.^[15]

Here, we demonstrate the use of the deterministic and local optimisation algorithm BOBYQA (Bound Optimisation BY Quadratic Approximation) in the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds in order to increase the crystallinity or inhibit the crystallisation of a compound and to adjust the particle size towards a pre-defined value.

Methods

For the iterative optimisation the algorithm BOBYQA^[28] (Bound Optimization BY Quadratic Approximation) was utilised. It is a highly efficient local optimisation algorithm developed by M. J. D. Powell and is described in more detail in the supporting information. As a general mathematical algorithm it can be utilised for almost any kind of optimisation problem. Only

two studies have been reported applying BOBYQA. It was used for predicting well locations in fossil fuel reservoirs^[29] and in combination with genetic algorithms for optimising force-field parameters for SiOH compounds.^[30] The closely related but older NEWUOA algorithm, which is almost identical to BOBYQA but does not set bounds (restrictions) on the parameters, has been used in various studies. For example, it was employed to tailor ultra-short laser pulses in a theoretical model in order to selectively break molecular bonds,^[31] to evaluate magnetic resonance imaging measurements of the human brain,^[32] or in image processing for estimating the amount of noise and blur in a distorted image.^[33]

The BOBYQA algorithm requires only a small number x of data points to start an optimisation. This number depends on the number of parameters under investigation ($x \leq 2n + 1$, n = number of parameters), i.e. a starting point plus $2n$ initial data points. These additional points have to be arranged around the starting point, at a distance of the initial resolution ρ , in all n dimensions and directions. Therefore only $2n$ experiments are necessary to start the algorithm. The algorithm uses these x values of the quality criterion to set up a first approximation of the n -dimensional function and calculates the next set of parameters. Additional details on the operation of the algorithm are given in the supporting information. BOBYQA is a mathematical algorithm implemented in Fortran. In order to apply the algorithm the program Chrysop (**chemical/crystallinity optimisation**) was written. Chrysop loads an input file containing the number of dimensions (parameters), the initial resolution ρ of BOBYQA (initial step size in parameter space), the final resolution at which the algorithm stops, the ranges of the parameters and the values of the x data points. These values encompass the parameters and the value of the quality criterion.

Over the course of the iterative optimisation Chrysop utilises the input data to calculate a set of parameters for the next reaction. The experimentalist carries out the experiment at the calculated parameters and determines the quality criterion. This new value is subsequently fed into Chrysop. If necessary the resolution ρ is automatically adjusted and the next set of parameters is calculated. This procedure is repeated until the quality criterion fulfils the requirements or the optimisation has converged, i.e. the step size has declined so far that no further improvement is to be expected. Since BOBYQA progresses in finite steps and since its internal quadratic approximation models are necessarily inexact, changes in the quality criterion value cannot be used as a reliable convergence criterion. However, the step size is progressively reduced based on accumulated history of the optimization progress. Therefore, a lower threshold on the step size is a feasible convergence test.

Since BOBYQA uses the same resolution in all dimensions, the parameters of the optimisation have to be rescaled to be in similar orders of magnitude. Otherwise the algorithm would calculate steps that are either too small to cause a measurable difference in

the experiment (e.g. a difference in reaction time of a few seconds) or too big to constitute a reasonable optimisation step (e.g. a temperature change of 300 °C).

Results and Discussion

Particle and crystal size as well as the crystallinity of materials are important factors that influence their properties. In a proof-of-concept study we have investigated the synthesis of inorganic-organic hybrid compounds towards the optimisation of crystal size, crystallinity and particle size. This correlates with the general targets of (a) increasing or (b) decreasing a property or (c) tuning a property to a specific value.

To be more specific, the BOBYQA algorithm was used (1) to increase the crystallinity and phase purity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ ($\text{H}_2\text{PMBC}^- = ^-\text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$),^[34] or (2) to inhibit its crystallisation, (3) to increase the crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$ ($\text{BTC}^{3-} = \text{benzene-1,3,5-carboxylate}$) and (4) to tune the particle size of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CDC}^{2-} = \text{trans-1,4-cyclohexane dicarboxylate}$)^[35] towards 100 nm (Table 1). Details concerning these products are given in the supporting information.

The systems were chosen to validate the approach for a property that can be easily measured and quantified (i.e. peak height in a PXRD pattern) as well as a property that is instrumental for the characterisation of an inorganic-organic hybrid material (crystal size) or is distinctly relevant for practical applications of such materials (particle sizes).

Increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$

The crystallinity of a sample correlates with the intensity of the reflections in its PXRD pattern provided that identical sample amounts are used and that the experimental conditions are identical. In order to optimise the crystallinity of the desired phase and to simultaneously avoid crystalline impurities, the quality criterion was defined as $-(I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$, with I_{product} being the height of the 010 Bragg reflection of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ above the base line and $I_{\text{impurities}}$ being the height of the most intense peak of any impurity. All experiments were repeated at least three times and a standard was used to normalise the measured intensities (see experimental section).

The modus operandi in using Chrysop is exemplified in detail in the following paragraphs. The three parameters for the optimisation study were the concentrations of the three starting materials $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3PMBC and KOH. Other parameters such as reaction temperature, reaction time or solvent were kept constant. The starting point, the parameter range and the initial resolution (ρ) are chosen and the program calculates the six initial data points that are needed to use the algorithm. After these reactions were carried out and the

crystallinity was determined, all data is available necessary to start BOBYQA (Table 2). The corresponding input file for Chrysop is shown in the supporting information (Figure S5).

The iterative optimisation proceeds as follows: Chrysop loads the input file, adjusts the resolution (ρ) and calculates the next set of parameters for the first optimisation step – in this case to $\rho = 0.1$ and $x : y : z = 1.523 : 1.101 : 1.069$ (Figure S6). After carrying out the corresponding experiments (again: for statistical reasons for each set of parameters the reaction was carried out 6 times) and measuring the quality criterion ($= -6296.5 \pm 257$), this value is typed into the program as the 7th data point and all points are subsequently used by BOBYQA to calculate the parameters for the next optimisation step (Figure S6). After three optimisation steps the optimisation was stopped since crystals suitable for single crystal X-ray diffraction measurements were obtained (Figure 1).

The course of the optimisation is depicted in Figure 2, left. The individual PXRD patterns of the optimisation steps are depicted in the supporting information (Figure S12). The PXRD patterns of the reaction products obtained at the starting point and the optimised set of parameters are depicted in Figure 2, right.

The optimised parameters (0.43 : 1.056 : 0.766) can also be correlated with common crystallisation trends. According to the chemical formula $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ a molar ratio $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{H}_3\text{PMBC}]$ of 1 : 2 in the reaction mixture should lead to a phase pure product. The decrease of the base concentration (from 1 to 0.766) should result in a lower concentration of the deprotonated ligand H_2PMBC^- which in turn should decrease the crystal growth rate, giving rise to larger crystals.

This increase of measured crystallinity was accompanied by a drastic increase in crystal size. We attribute this enlargement as well as the fact that the main increase in the powder patterns is observed for the 010 reflection to textural effects, which could not be prevented by grinding the sample. Since the principal axis of the crystal corresponds to the *a*-axis (determined by single-crystal diffraction), the increase of the 010 reflection intensity is probably due to the larger needles.

In order to demonstrate that the optimisation increased the overall crystallinity the reflections up to 19.3° (2θ) were integrated, the subtracted baseline was approximated in a simple linear model (Figure 3). The values confirm the trend observed by the peak height of the 010 reflection.

Inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$

In order to demonstrate that the algorithm can also be used to decrease a property, a second set of experiments on the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ was conducted. This time the optimisation experiment was carried out to find a set of parameters at which $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ is no longer observed, i.e. no crystallisation occurs. Using the starting point 1 : 1 : 1 and a different set of six initial points (Table 3) the first calculated parameter set (1.01 : 0.503 : 0.963) in the optimisation immediately led to the complete inhibition of crystallisation. The PXRD patterns are depicted in the supporting information (Figure S13).

The optimised parameters (1.01 : 0.503 : 0.963) can also be correlated with common crystallisation trends. By decreasing the concentration of the ligand and simultaneously keeping the amount of base constant (ligand : base ~ 1 : 2) the ligand remains in solution.

Increasing the crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$

While the optimisation of the crystallinity and phase purity of a compound is important for the in-depth characterisation and possible applications often the size of individual crystals is of minor importance. On the other hand, single-crystals of sufficient size are necessary for a crystal structure determination. The phase purity is in this case of minor importance. In the case of increasing the crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$, the average crystal length in μm as observed by SEM imaging was used as the quality criterion. For each sample ten representative crystals were used and each reaction was carried out six times for statistical reasons. The following parameters were optimised: reaction temperature, reaction time, and overall concentration of the starting materials (molar ratio $\text{Bi}^{3+} : \text{H}_3\text{BTC} = 1 : 1$). The actual parameters were rescaled: temperature range from 0 to 10 represented a range from 35 to 185 °C ($\Delta T = 1 = 15$ °C), the range of reaction time from 0 to 20 represented a range from 0 to 200 min ($\Delta t = 1 = 10$ min) and the concentration range from 1 to 20 represented a range from 0 to 284.5 mmol L^{-1} ($\Delta c = 1 = 15$ mmol L^{-1}). The rescaled values of the starting point and the six initial points are given in Table 4.

At the starting point the crystal sizes varied in a relatively small range with an average length of $22.2 \mu\text{m} \pm 4.5 \mu\text{m}$ (Figure 4, left). After seven optimisation steps, the algorithm calculated a reaction temperature of 91.0 °C, a reaction time of 35.4 min and an overall concentration of the reactants of 53.5 mmol L^{-1} . Using these parameters the average crystal size increased to $34.8 \mu\text{m} \pm 9.5 \mu\text{m}$ and the size range drastically increased giving crystals ranging from 9.7 μm up to 57.7 μm (Figure 4, left). The maximum change in the reaction parameters (denoted as the step size) for each optimisation step is depicted in Figure 4 (right). During optimisation

the step size decreased from 1.262 down to 0.224 indicating a converging in the direction of the optimum (Figure 4, right).

In comparison to the starting parameters larger crystals are obtained at a lower reaction temperature (90.4 °C vs 110 °C), a longer reaction time (38 min vs 20 min) and a lower overall concentration of the reactants (55.1 mmol L⁻¹ vs 59.5 mmol L⁻¹). Over the course of the optimisation experiment BOBYQA reduced the reaction temperature. In the third step this parameter was calculated as 63 °C with a reaction time of 37 min, which led to significantly smaller crystals. Thus in the fourth step the algorithm increased the temperature again to 105 °C and subsequently decreased it iteratively to a value of 90.4 °C.

As depicted in Figure 5, the size and the size distribution of the crystals obtained at the starting value (top) differ distinctly from those at optimised reaction conditions (bottom). The initial reaction product contains many small crystals with a length around 22 µm in average. The optimised reaction product contains crystal with an average size of ~35 µm and also the size range is considerably larger, ranging from 9.7 to 57.7 µm.

Tuning the particle size of [Al(OH)(CDC)] · x H₂O

The aluminium carboxylate [Al(OH)(CDC)] · x H₂O (also known as CAU-13, CAU = Christian-Albrechts University) is a microporous inorganic-organic hybrid compound containing trans-1,4-cyclohexane dicarboxylate (CDC²⁻) ions.^[35] Such materials have recently been used for the construction of one-dimensional photonic crystals (Bragg stacks), which are investigated as sensor materials.^[11] For such applications monodisperse particles with a size in the 100 nm range are advantageous. The hydrodynamic diameter (*d*, measured by dynamic light scattering) of CAU-13 was used to define the quality criterion $(-10^7 + (d-100)^2)$ for the optimisation (Figure S11). The quadratic function was chosen in order to generate a minimum at 100 nm. When no product or a different product was obtained at a set of parameters, the corresponding data point was defined to be zero.

The reactions were carried out under microwave-assisted heating and the following parameters were optimised: reaction temperature, reaction time, stirring rate and overall concentration of the starting materials (molar ratio Al³⁺ : H₂CDC = 1 : 1). Since input into BOBYQA has to be rescaled to similar orders of magnitude, the parameters were rescaled in the following way: the concentration range from 0 to 15 represented a range from 0 to 1500 mmol L⁻¹ ($\Delta c = 1 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$), the range of reaction time from 0 to 10 represented a range from 0 to 100 min ($\Delta t = 1 = 10 \text{ min}$), the temperature range from 0 to 13 represented a range from 50 to 180 °C ($\Delta T = 1 = 10 \text{ °C}$) and the range of the stirring rate from 3 to 9

represented a range from 300 to 900 rpm ($\Delta v = 1 = 100$ rpm). The values of the starting point and the six initial points are given in Table 5.

At the starting point the particle size had an average value of $1184 \text{ nm} \pm 179 \text{ nm}$ (Figure 6, left), which decreased over the course of the experiment to a value of $462 \text{ nm} \pm 44 \text{ nm}$. The optimisation was stopped after six optimisation runs since the step size calculated by BOBYQA decreased from 1.96 to 0.1, indicating that the parameters are very close to the optimum (Figure 6, right). Therefore the optimised particle size seems to be close to the smallest value possible exploring these four parameters. Nevertheless, smaller particles could be achievable by exploring additional parameters such as other solvents, solvent mixtures or addition of modulators.

The particle size mainly depends on the overall concentration. In comparison to the starting parameters smaller particles are obtained at a lower concentration (300 vs 204 mmol L^{-1}), while reaction time (45 vs 44 min), reaction temperature (130 °C in both parameter sets), and stirring rate (600 rpm in both parameter sets) deviate only slightly. The progress of the optimisation is demonstrated in Figure 7. The particle size distribution at the starting point and the two optimisation steps three and six are shown for one reaction product each. The sets of the six curves for the starting point and the 3rd and 6th optimisation step are shown in Figures S14-16. While at the starting point a broad distribution (polydispersity index: 0.13) with maxima around 1178 nm is observed, the subsequent optimisation led to particles with maxima at 540 nm and 590 nm and a polydispersity index of 0.03 and 0.13 for step three and six, respectively.

Conclusion

The work demonstrates that local, deterministic optimisation algorithms like BOBYQA can be utilised to optimise product properties of complex, multi-parameter reaction systems. Three solvothermal reaction systems were chosen to optimise different inorganic-organic hybrid compounds towards (1) increasing crystallinity, (2) inhibiting crystallisation, (3) increasing crystal sizes and (4) tuning particle size. These examples represent the three fundamental targets in optimisation: increasing a property (1 and 3), decreasing a property (2) and tuning a property to a specific value (4). Since BOBYQA is a mathematical algorithm that is not limited to any specific field or research, we anticipate that it could be useful for optimising other complex chemical systems. Due to its simplicity BOBYQA should also be well suited for the incorporation into automated experimental set-ups.

Experimental

General

With the exception of 4-(phosphonomethyl)benzoic acid ($\text{H}_3\text{O}_2\text{P-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$, H_3PMBC) all chemicals are commercially available and were used as received without further purification. The ligand H_3PMBC was synthesised in an Arbuzov-reaction starting from 4-(bromomethyl)benzoic acid and subsequent hydrolysis.^[36]

High-throughput investigations under conventional electric heating were carried out in a custom-made high-throughput autoclave with a capacity of 24 Teflon®-lined reactors with a maximum volume of 2 mL each.^[37] Reactions in glass reactors were carried out in 2-5 mL glass vials (Biotage®, item number 351521), which were heated in a conventional oven or a Biotage® Initiator microwave oven for conventional solvothermal synthesis or microwave-assisted heating, respectively. All products were characterised by powder X-ray diffraction using a STOE Stadi P Kombi high-throughput diffractometer. SEM micrographs were recorded using a Philips XL30 or a JEOL JSM-6500F scanning electron microscope. Particle size distributions of dispersions were measured as hydrodynamic diameters by dynamic light scattering using a DelsaNano C apparatus (Beckman & Coulter).

(1) Increasing the crystallinity or (2) inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$

The system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{PMBC} / \text{KOH} / \text{H}_2\text{O}$ was investigated using a high-throughput autoclave containing 24 Teflon®-lined reactors with a maximum volume of 2 mL each.^[37] The reactions were carried out using a total volume of 1.5 mL water. For each reaction the ligand was weighed in as a solid, while $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and potassium hydroxide were added as aqueous solutions with concentrations of 423 mmol L^{-1} and 2 mol L^{-1} respectively. The reactor was heated to $130 \text{ }^\circ\text{C}$ over a duration of 2 h, the temperature was held for 12 h and then slowly lowered to room temperature over a period of 12 h.

For statistical reasons, the reactions at the starting point and at the data points in the optimisation reaction were each carried out six times. The reactions at the six initial data points equidistant around the starting point were carried out three times each, since the optimisation is less sensitive to errors in the initial data points compared to those further along in the optimisation. Reaction products were filtered off and the products of all reactions at a certain set of parameters were combined.

The phase identification and intensity measurement were carried out via powder X-ray diffraction (PXRD) by thoroughly grinding the products. Three to six samples of 5 mg of each reaction product were used in the study to increase the crystallinity. To study the inhibition of the crystallisation a sample holder with 8.3 mm^3 volume was employed and three to six

samples of each reaction product were measured. In order to normalise the intensity of the incident X-rays a Teflon®-foil (0.1 mm thickness) was used as an external standard for each measurement.

The only parameters investigated were the molar ratios and the overall concentration of the starting materials. The points in the parameter space are described by number triplets $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_3\text{PMBC}]/[\text{KOH}] = x : y : z$. For the crystallisation optimisation a value of 1 represents a concentration of 40 mmol L⁻¹. The starting point is 1 : 1 : 1 and the initial step size was set to 0.5 which led to the initial data points 0.5 : 1 : 1, 1.5 : 1 : 1, 1 : 0.5 : 1, 1 : 1.5 : 1, 1 : 1 : 0.5 and 1 : 1 : 1.5. Details on the reaction conditions are given in Table S1. The quality criterion for increasing the crystallinity was defined as $-(I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$, with I_{product} being the height of the 010 Bragg reflection of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ above the base line and $I_{\text{impurities}}$ being the height of the most intense peak of an impurity, in case an impurity was found. The explanation for the choice of the quality criterion is described in detail in the supporting information.

For inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ the sum of all the concentrations was set to 100 mmol L⁻¹. As the initial data point 1 : 1 : 1 was chosen and the initial step size was set to 0.25 which led to the initial data points 0.75 : 1 : 1, 1.25 : 1 : 1, 1 : 0.75 : 1, 1 : 1.25 : 1, 1 : 1 : 0.75 and 1 : 1 : 1.25. Details on the reaction conditions are given in Table S2. The quality criterion for inhibiting the crystallisation was defined as $-25000 + (I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$, with I_{product} being the height of the 001 Bragg reflection of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ above the base line and $I_{\text{impurities}}$ being the height of the most intense peak of an impurity, in case an impurity was found. The explanation for the choice of the quality criterion is described in detail in the supporting information.

Increasing the crystal sizes of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$

The syntheses of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$ were carried out in 2-5 mL glass vials (Biotage® item number 351521). In each reaction $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and trimesic acid (H_3BTC) were weighed in and 2 mL methanol were added. The vial was closed by a seal and a metal cap and the reaction mixture was homogenised by shaking.

For the crystal size optimisation of the bismuth trimesate the three parameters reaction temperature, reaction time and overall concentration of the reactants ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_3BTC) were chosen and their values were rescaled to have a step size of 1 equal to 15 °C, 10 min and 15 mmol L⁻¹ respectively (for the need of rescaling see the supporting information). As starting values a reaction temperature of 110 °C, a reaction time of 20 min and an overall concentration of 59.5 mmol L⁻¹ were chosen. The overall concentration corresponds to 59.5 μmol Bi salt and 59.5 μmol H_3BTC in 2 ml methanol. The assigned ranges were 35 to 185 °C, 0 to 200 min and 0 to 284.5 mmol L⁻¹ respectively, though the

synthesis optimisation did not approach these boundaries. Details on the reaction conditions are given in Table S3.

The crystal size was measured by scanning electron microscopy and averaged over ten representative single-crystals. Each optimisation step was carried out six times and the results were averaged. The points in the parameter space are described by number triplets of overall concentration : reaction time : temperature = $x : y : z$. The averaged crystal length in μm was used as the quality criterion.

Tuning the particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

The compound $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was synthesised under microwave-assisted heating. The four parameters reaction temperature, reaction time, stirring rate and overall concentration of the reactants ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_2CDC) were chosen and their values were rescaled to have a step size of 1 equal to 10°C , 10 min, 100 rpm and 100 mmol L^{-1} respectively. The starting point corresponds to a reaction temperature of 130°C , a reaction time of 45 min, a stirring rate of 600 rpm and an overall concentration of 300 mmol L^{-1} ($525 \mu\text{mol}$ Al salt and $525 \mu\text{mol}$ H_2CDC in 3.5 mL water) and the assigned ranges were 50 to 180°C , 0 to 100 min, 300 to 900 rpm and 0 to 1500 mmol L^{-1} , respectively. Details on the reaction conditions are given in Table S4.

The syntheses of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ were carried out in 2-5 mL glass vials (Biotage® item number 351521). $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_2CDC were weighed in and 3.5 mL H_2O were added. The synthesis was carried out under microwave-assisted heating (Biotage® Initiator). The raw product was isolated by centrifugation at 10000 rpm for 15 min and successively treated with 3.5 mL DMF and 3.5 mL ethanol at 130°C for 45 min before it was finally dispersed in water. These steps are necessary since the framework of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})]$ is flexible and thus the structure varies with the type of guest species. The final product was identified via PXRD. The particle size was measured as the median of the hydrodynamic diameter distribution observed by dynamic light scattering measured twice for each sample with a DelsaNano C apparatus (Beckman & Coulter). The calculation of the particle size distribution (numerical basis) was performed using the CONTIN particle size distribution analysis routines as implemented in the Delsa Nano 2.31 software. Each optimisation step was carried out three times and the results were averaged.

The points in the parameter space are described by the number quartets (overall concentration : reaction time : temperature : stirring rate = $w : x : y : z$). The quality criterion was defined as $-10^7 + (d-100)^2$ with d being the particle size given as the hydrodynamic diameter in nm as measured by dynamic light scattering. The explanation for the choice of the quality criterion is described in detail in the supporting information.

Acknowledgements

Financial support by the DFG (SPP 1362, STO-643/5-2) is gratefully acknowledged.

References

- [1] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284-1293.
- [2] M. T. Wharmby, G. M. Pearce, J. P. S. Mowat, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, L.-H. Schilling, A. Lieb, N. Stock, S. Chavan, S. Bordiga, E. Garcia, G. D. Pirngruber, M. Vreeke, L. Gora *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 157, 3-17.
- [3] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey *Angewandte Chemie International Edition.* **2006**, 45, 5974-5978.
- [4] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8376-8377.
- [5] S. J. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, P. Rosa, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.).* **2005**, 5029-5031.
- [6] M. Kurmoo *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1353-1379.
- [7] K. D. Abraham Clearfield, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, **2012**.
- [8] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1504-1518.
- [9] J.-R. Li, Y. Tao, Q. Yu, X.-H. Bu, H. Sakamoto, S. Kitagawa *Chemistry – A European Journal.* **2008**, 14, 2771-2776.
- [10] N. Stock, S. Biswas *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.).* **2011**, 112, 933-969.
- [11] F. M. Hinterholzinger, A. Ranft, J. M. Feckl, B. Ruhle, T. Bein, B. V. Lotsch *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10356-10362.
- [12] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, Y. K. Hwang, Y.-K. Seo, A. Corma, H. Garcia *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10719-10724.
- [13] Y.-Y. Liu, R. Decadt, T. Bogaerts, K. Hemelsoet, A. M. Kaczmarek, D. Poelman, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, R. Van Deun, P. Van Der Voort *The Journal of Physical Chemistry C.* **2013**, 117, 11302-11310.
- [14] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5695-5697.
- [15] K. W. Moore, A. Pechen, X.-J. Feng, J. Dominy, V. J. Beltrani, H. Rabitz *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10048-10070.
- [16] G. Hanrahan, K. Lu *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2006**, 36, 141-151.
- [17] S. Stewart, M. A. Ivy, E. V. Anslyn *Chem. Soc. Rev.* **2013**.
- [18] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg *Angewandte Chemie International Edition.* **2007**, 46, 6016-6067.

- [19] N. Pienack, W. Bensch *Angewandte Chemie International Edition*. **2011**, 50, 2014-2034.
- [20] V. van Speybroeck, R. J. Meier *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 151-157.
- [21] A. Sonnauer, N. Stock *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5038-5045.
- [22] R. L. Martin, L.-C. Lin, K. Jariwala, B. Smit, M. Haranczyk *The Journal of Physical Chemistry C*. **2013**, 117, 12159-12167.
- [23] S. M. Maiga, M. A. Medina, O. J. Durodola, S. M. Gatica *J. Low Temp. Phys.* **2013**, 172, 274-288.
- [24] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns *Applied Catalysis A: General*. **2000**, 200, 63-77.
- [25] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 223, 168-174.
- [26] G. H. Jóhannesson, T. Bligaard, A. V. Ruban, H. L. Skriver, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 255506.
- [27] A. Sundaram, V. Venkatasubramanian *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, 38, 1177-1191.
- [28] M. J. D. Powell, The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives, *Report No. DAMTP 2009/NA06*, University of Cambridge, UK, **2009**.
- [29] F. Forouzanfar, A. C. Reynolds, G. Li *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **2012**, 86-87, 272-288.
- [30] H. R. Larsson, A. C. T. van Duin, B. Hartke *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 2178-2189.
- [31] K. Krieger, A. Castro, E. K. U. Gross *Chem. Phys.* **2011**, 391, 50-61.
- [32] S. Osechinskiy, F. Kruggel *Anatomy Research International*. **2011**, 2011, Article ID 287860.
- [33] A. L. Caron, P.-M. Jodoin *IEEE transactions on image processing*. **2011**, 20, 3442-3454.
- [34] L.-H. Schilling, N. Stock *Dalton Trans.* **2014**, 43, 414-422.
- [35] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8699-8705.
- [36] N. A. Caplan, C. I. Pogson, D. J. Hayes, G. M. Blackburn *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. **2000**, 421-437.
- [37] N. Stock *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 287-295.

Figures

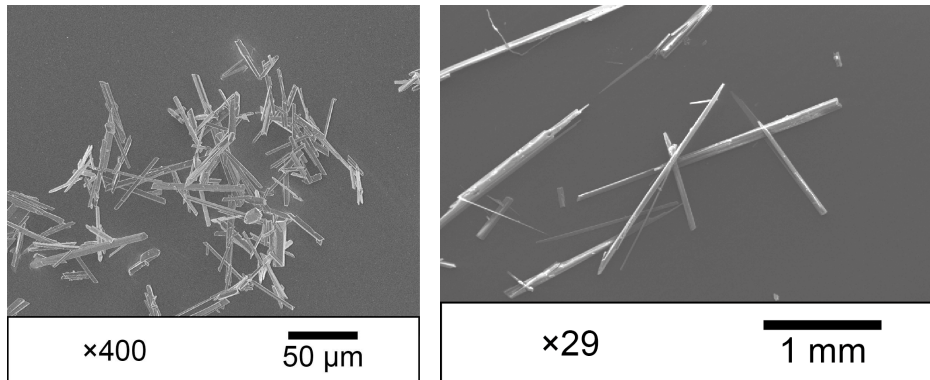


Figure 1. SEM-Pictures of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ obtained at the starting point in parameter space (left) and the refined ratios (0.43 : 1.056 : 0.766) right.

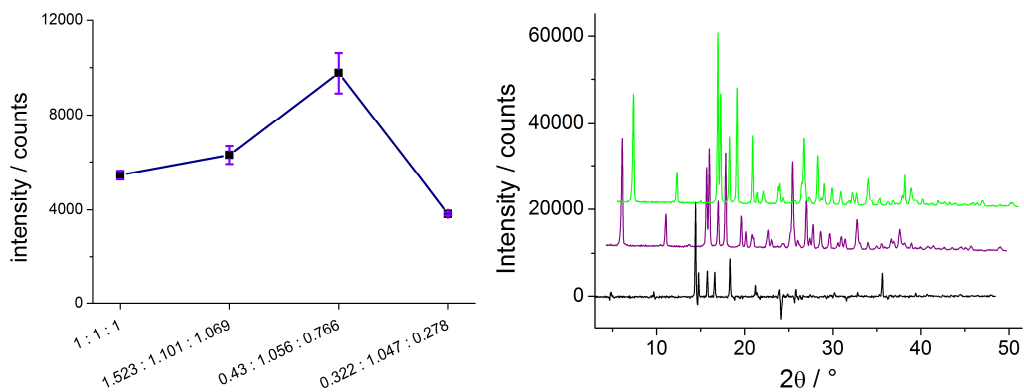


Figure 2. Course of the three optimisation steps for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ (left) and the comparison between the PXR D pattern of product found at the point 0.43 : 1.056 : 0.766 (right, top), at the point 1 : 1 : 1 (right, middle) and the difference between the two (right, bottom). For clarity the ordinate offsets of the middle and the top pattern were set to 10000 counts and 20000 counts, respectively, the abscissa offsets were set to 1.275° and 2.55° , respectively.

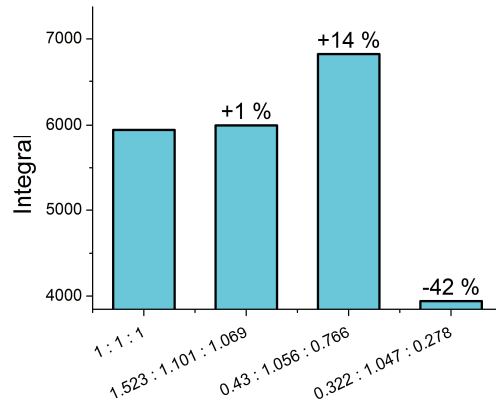


Figure 3. Increase of the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ as determined by integration of the reflections up to 19.3° (2θ).

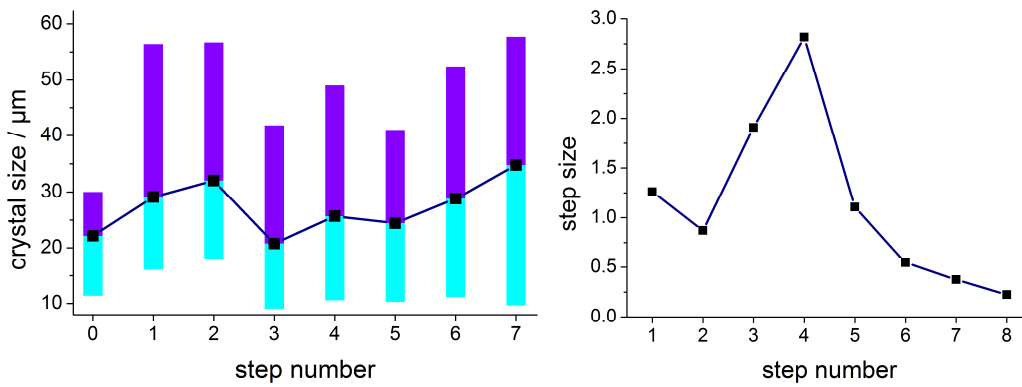


Figure 4. Crystal sizes with measured size ranges (left) and step sizes (right) of the data points proposed by the BOBYQA-algorithm. The error bars depict the standard deviation of the averaged crystal size in the six samples measured for each optimisation step, the broad bars represent the entire scope of the distribution.

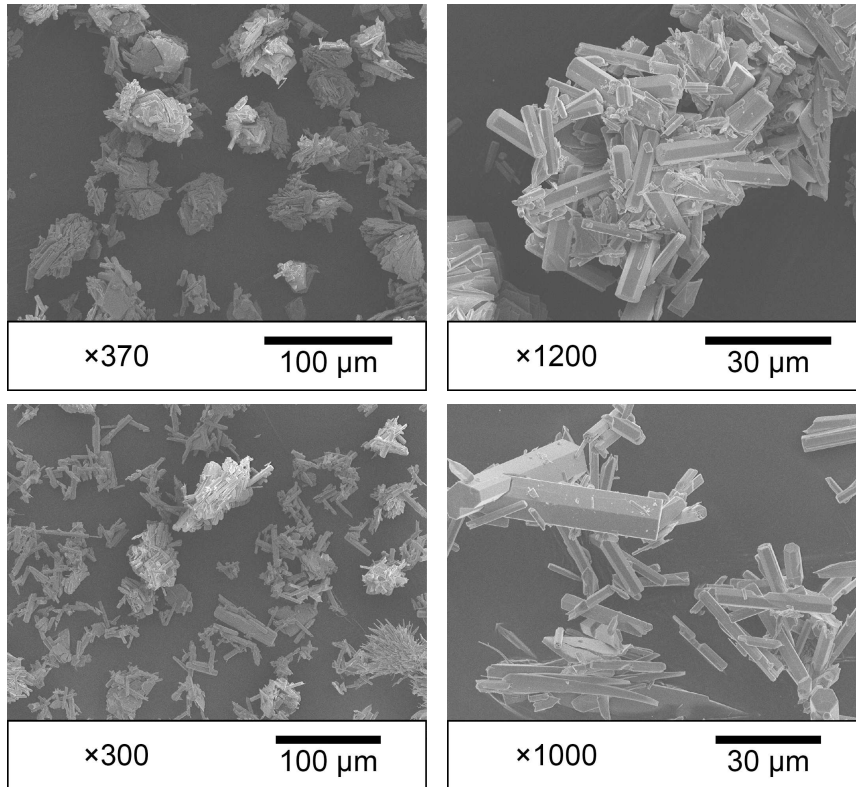


Figure 5. SEM microrgraphs of the initial (top) and the optimised product (bottom).

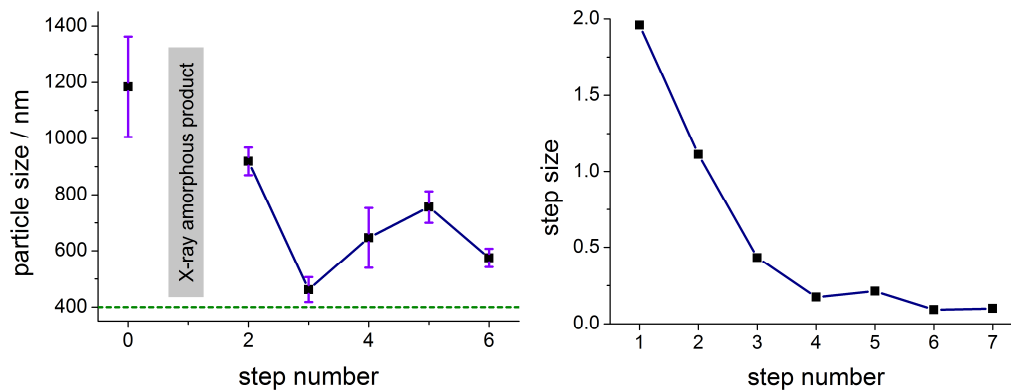


Figure 6. Particle sizes with standard deviations (left) and step sizes proposed by BOBYQA (right) as functions of the step number. The particle size for step 1 was not determined since the product was X-ray amorphous and the quality criterion for this point was set to zero.

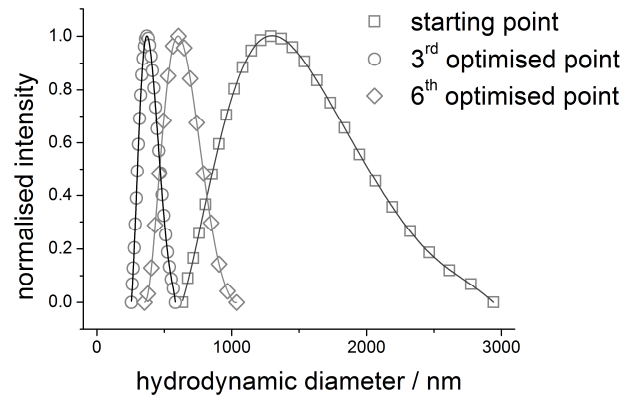


Figure 7. Intensity distributions as functions of hydrodynamic diameters measured by dynamic light scattering for products obtained at the starting point and step three and six of the optimisation.

Tables

Table 1. List of optimisation studies, the synthesis parameters and the quality criterion used.

form of optimisation	proof of concept	parameters	quality criterion*
(a) increasing	(1) increasing crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$	concentrations of metal source, ligand and base	$-(I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$; I : intensity of reflection of 010
	(3) increasing crystal size of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$	concentration of the starting materials, reaction time and temperature	negative averaged crystal length
(b) decreasing	(2) inhibiting crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$	the concentrations of metal source, ligand and base	$-25000 + (I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$; I : intensity of reflection of 001
(c) tuning to a specific value	(4) particle size of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ to 100 nm	concentration of the starting materials, reaction time, temperature and stirring rate	$-10^7 + (d-100)^2$; d : mean particle size

* All quality criterions are defined with negative algebraic signs, since BOBYQA searches for a minimum (see Supporting Information for further details).

Table 2. Chrysop input data for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$. Formulae in square brackets denote concentrations. A step of 1 in the parameter range corresponds to a change in concentration of 40 mmol L^{-1} .

number of dimensions(= parameters)	3			
initial and final resolution	$0.5 / 10^{-5}$			
range for x (= $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$)	0 to 10			
range for y (= $[\text{H}_3\text{PMBC}]$)	0 to 10			
range for z (= $[\text{KOH}]$)	0 to 10			

	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{H}_3\text{PMBC}]$	$[\text{KOH}]$	Intensity / counts
starting point	1	1	1	5612 ± 182
initial data points	1.5	1	1	6714 ± 122
	0.5	1	1	9468 ± 223
	1	1.5	1	6746 ± 860
	1	0.5	1	0 (clear solution)
	1	1	1.5	6985 ± 145
	1	1	0.5	6557 ± 188

Table 3. Chrysop input data for inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$. Formulae in square brackets denote concentrations, the overall sum of the concentrations was set to 100 mmol/L .

number of dimensions(= parameters)	3			
initial and final resolution	$0.25 / 10^{-5}$			
range for x (= $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$)	0 to 10			
range for y (= $[\text{H}_3\text{PMBC}]$)	0 to 10			
range for z (= $[\text{KOH}]$)	0 to 10			

	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{H}_3\text{PMBC}]$	$[\text{KOH}]$	Intensity / counts
starting point	1	1	1	12670 ± 2071
initial data points	1	1	1.25	13922 ± 973
	1	1	0.75	17558 ± 692
	1	1.25	1	15965 ± 1530
	1	0.75	1	6727 ± 851
	1.25	1	1	16620 ± 258
	0.75	1	1	18395 ± 1395

Table 4. Chrysop input data for increasing the crystal size of [Bi(H₂O)(BTC)]. The parameter values are given in rescaled numbers, the values in common units (°C, min, mmol L⁻¹), are given in Table S3.

number of dimensions(= parameters)	3			
initial and final resolution	1 / 10 ⁻⁵			
range for x (= temperature)	0 to 10			
range for y (= reaction time)	0 to 20			
range for z (= overall concentration)	1 to 20			

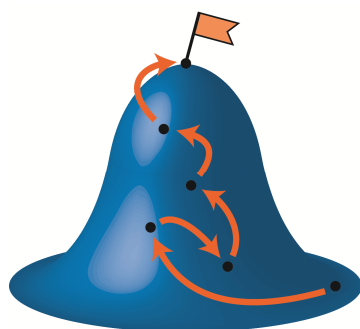
	temperature	reaction time	overall conc.	av. crystal size / μm
starting point	5	2	5	22.2 ± 4.5
initial data points	5	2	6	16.8 ± 3.7
	5	2	4	16.2 ± 3.3
	6	2	5	20.2 ± 4.5
	4	2	5	24.3 ± 5.0
	5	3	5	28.2 ± 6.2
	5	1	5	10.2 ± 1.6

Table 5. Chrysop input data for tuning the particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$. The parameter values are given in rescaled numbers, the values in common units are given in Table S4.

number of dimensions(= parameters)					4
initial and final resolution					$1 / 10^5$
range for w (= overall concentration)					0 to 15
range for x (= reaction time)					0 to 10
range for y (= temperature)					0 to 13
range for z (= stirring rate)					3 to 9

	temperature	reaction time	overall conc.	stirring rate	av. particle size / nm
starting point	3	4.5	8	6	1184 ± 179
initial data points	4	4.5	8	6	1029 ± 20
	2	4.5	8	6	533 ± 14
	3	5.5	8	6	1113 ± 110
	3	4.5	9	6	906 ± 31
	3	4.5	8	7	1072 ± 41
	3	3.5	8	6	620 ± 59

TOC



Design of experiments: In a proof of concept study a local deterministic optimisation algorithm was employed to optimise a quality criterion, the particle size or crystallinity, of different inorganic-organic hybrid compounds. Experimental data was iteratively fed into the algorithm BOBYQA to calculate the next optimisation step. The decline of the step size was used as the indicator for convergence into the optimum.

4.3.4. Beeinflussung der Partikelgröße von CAU-1

Kolloidale Dispersionen von MOFs können mittels Dip-Coatings, Spin-Coatings oder Selbstanordnung zur Darstellung von Partikelmonolagen genutzt werden, welche wiederum auf ihre Anwendbarkeit als Sensormaterialien untersucht werden. Aus diesem Grund wurde eine Studie zur Beeinflussung der Partikelgröße von Aluminium-MOFs durchgeführt. Die Wahl des Modellsystems fiel auf CAU-1, da

- CAU-1 als Al-MOF hydrolyseunempfindlich und an Luft bis 350 °C stabil ist.^[110]
- bereits bekannt war, dass CAU-1 das Potenzial zur Kristallisation im kolloidalen Maßstab besitzt.^[160]
- die Porenumgebung von CAU-1
 - durch Variation der Linkermoleküle^[159,160]
 - postsynthetisch durch chemische oder physikalische Behandlung^[110,158]
 - *in situ*^[110]

modifiziert werden kann.

- durch Verwendung einer kristallisierten CAU-1-Schicht vielversprechende Ergebnisse als Sensor für Ethanol dampf erhalten worden waren.^[163]

Zunächst musste die Synthesevorschrift aus der Literatur an die veränderten Bedingungen nach einer Wartung des verwendeten Mikrowellenreaktors angepasst werden. Basierend auf den optimierten Synthesebedingungen wurde physikalische und chemische Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Partikelgröße von CAU-1-NH₂ zu bestimmen. Es wurde die Rührgeschwindigkeit variiert und der Einsatz eines Tensids als Wachstumsbegrenzer untersucht. Es wurde die Eduktkonzentration verändert und der Einfluss von Benzoesäure als Modulator auf die Partikelgröße sowie die Sorptionseigenschaften der Produkte untersucht. Ziel dieser Studie war, Dispersionen von CAU-1-NH₂ mit einem hydrodynamischen Durchmesser der Partikel von < 100 nm zu erhalten, welche von Kooperationspartnern an der LMU München für den Bau photonischer Kristalle, sogenannter Bragg-Stacks, eingesetzt werden sollten.

Syntheseanpassung

Die Synthesen von CAU-1-NH₂ wurden mittels dielektrischen Erhitzens mit einem Mikrowellenreaktor vom Typ Biotage Initiator durchgeführt, welcher bereits für die von

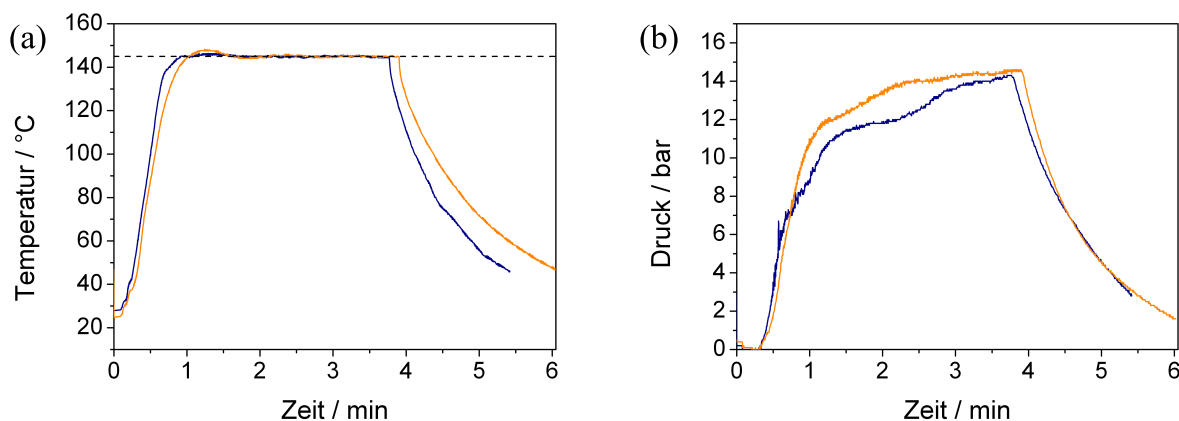


Abb. 4.10.: Vergleich des Temperatur- (a) und Druckverlaufs (b) im Mikrowellenreaktor vor (blau) und nach (orange) der Justage des IR-Sensors. In Abbildung (a) markiert die gestrichelte Linie die Zieltemperatur von 145 °C. Als Lösemittel wurde Methanol eingesetzt.

Tim Ahnfeldt veröffentlichten Synthesen genutzt worden ist.^[110,160] Dickwandige Glasgefäße werden mit einem Septum und einer Aluminiumkappe drucksicher verschlossen. Der Druck kann durch die Wölbung des Septums vom Gerät detektiert werden und die Temperatur des Reaktionsgemisches wird über einen externen IR-Sensor bestimmt. Erste Experimente gemäß der Literaturvorschrift^[110] führten nach der vorgegebenen Reaktionszeit von 3 min (gemessen ab Erreichen der Zieltemperatur) zu keinem kristallinen Produkt in nennenswerter Ausbeute. Da zwischen den veröffentlichten Synthesen und dem Beginn dieser Studie eine Wartung des Mikrowellenreaktors mit einer erneuten Anpassung des IR-Sensors zur Temperaturmessung stattgefunden hatte, lag der Verdacht nahe, dass der Temperaturverlauf im Inneren des Reaktionsgefäßes nicht mehr dem von dem Zeitpunkt vor der Justage des Sensors entsprach. Auf die Fallstricke der Temperaturbestimmung von mikrowellenunterstützten Reaktionen mittels externer Sensoren wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 hingewiesen: *Kappe et al.* gelang durch Verwendung eines internen Temperatursensors einige postulierte nichtthermische Mikrowelleneffekte in der organischen Chemie zu widerlegen.^[37] Um zu überprüfen, ob der Reaktionsverlauf durch die Justage des IR-Sensors beeinflusst worden war, wurde eine Synthese analog der Literaturvorschrift durchgeführt und die Ausgabe des Temperatur- und Druckverlaufs mit der Ausgabe aus einer Synthese vor der Justage verglichen.

Die in Abbildung 4.10 gezeigte Gegenüberstellung der Verläufe von Temperatur und Druck zeigt einige Unterschiede. So wird die gewünschte Temperatur bei den aktuellen Synthesen erst nach längerer Heizdauer erreicht und es kann eine stärkere Überhitzung des Reaktionsgemischs beobachtet werden. Besonders ab dem Zeitpunkt des Erreichens der Zieltemperatur werden bei den aktuellen Synthesen höhere Drücke beobachtet. Diese

Effekte resultieren in einer reduzierten Partikelgröße, die vermutlich durch eine erhöhte Nukleation durch Druck- und Temperaturzunahme begründet ist.

Auf dieser Annahme basierend wurden Versuche bei gleichen Reaktionsbedingungen gemacht, die Reaktionszeiten jedoch sukzessive variiert. Die Partikelgröße wurde über den hydrodynamischen Durchmesser bestimmt (siehe Auftragung in Abbildung 4.11).

Bei der Variation der Reaktionszeit in der Synthese von CAU-1-NH₂ gilt es, den Grad der Methylierung der Aminogruppe nicht außer Acht zu lassen. Um zu überprüfen, wie sich der Grad der Methylierung verändert, wurden die Produkte, die nach 5, 6 und 7 Minuten Reaktionszeit erhalten wurden, in einem etwa 20-prozentigen NaOD/D₂O-Gemisch aufgelöst und ¹H-NMR-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.11 gezeigt sind. Die geringen Verschiebungen der Signale in den ¹H-NMR-Spektren in der Abbildung beruht auf Schwankungen in der Konzentration des NaOD/D₂O-Gemisches. Durch Vergleich der Summe der Integrale der drei aromatischen Protonen mit dem Integral der Methanolatprotonen und dem Integral der drei aliphatischen Protonen des methylierten Aminoterephthalats kann eine Summenformel vom Typ [Al₄(OH)_{2+x}(OCH₃)_{4-x}(BDC-NH₂)_{3-y}(BDC-NHCH₃)_y] postuliert werden.^[110] Die konkrete Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Die Auswertung der NMR-Spektren im Hinblick auf die prozentuale Methylierung ($y/3$) und Methoxylierung ($(4-x)/4$) wird in Tabelle 4.6 gezeigt.

Mit steigender Reaktionszeit nimmt der Methylierungsgrad zwar zu, jedoch deutet auch der steigende Methoxylierungsgrad auf eine noch nicht abgeschlossene Kristallisation hin. Zwischen den sechs- und siebenminütigen Reaktionen ändert sich die Methoxylierung nicht mehr stark, die Methylierung der Aminogruppe nimmt jedoch auf knapp das 1.5-fache zu.

Tab. 4.6.: Vergleich der Methylierung und der Methoxylierung von CAU-1 bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Angegeben sind die Parameter x und y aus der Summenformel sowie die daraus berechneten relativen Werte.

Reaktionszeit / min	Methoxylierung		Methylierung	
	x	/ %	y	/ %
5	0.70	82.5	0.00	0.0
6	0.63	84.3	0.09	2.9
7	0.59	85.3	0.12	4.1

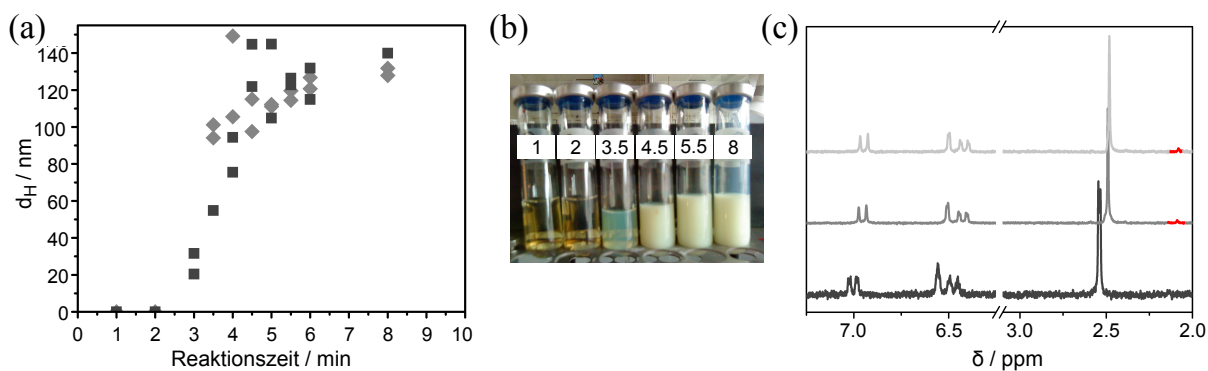


Abb. 4.11.: (a) Hydrodynamischer Durchmesser in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Aufgetragen ist der Median der Anzahlverteilung der Probe direkt nach der Synthese in MeOH (Quadrate) und nach dreimaligem Waschen mit H₂O (Rauten). (b) Foto ausgewählter Reaktionsgefäße mit Angabe der zugehörigen Reaktionszeiten. (c) ¹H-NMR-Spektren der Proben nach einer Reaktionszeit von 5, 6 und 7 min in aufsteigender Reihenfolge. Das Signal der aliphatischen Protonen von BDC-NHCH₃²⁻ bei ca. 2.1 ppm ist rot markiert.

Als Kompromiss aus hydrodynamischem Durchmesser, Methylierungs- und Methoxylierungsgrad wurde folgende neue Reaktionsvorschrift als Referenz eingeführt:

Synthesevorschrift für CAU-1-NH₂. In einem Biotage Mikrowellengefäß (2-5 mL-Glasreaktor) mit einem 10 mm langen Rührstab werden 58.0 mg (0.32 mmol) H₂BDC-NH₂ und 232 mg (0.96 mmol) AlCl₃·6 H₂O vereinigt. Es werden 3.175 mL Methanol (reinst) zugefügt, der Glasreaktor mittels Septum und Aluminiumkappe verschlossen und zügig in den Mikrowellenreaktor überführt. Nach einer Vorrührzeit von 10 s wird das Reaktionsgemisch unter Rühren (300 Upm) auf 145 °C erhitzt und die Temperatur für 6 min gehalten. Das Absorptionsvermögen des Reaktionsgemisches ist wegen der Verwendung von Methanol auf die Einstellung „high“ zu setzen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch mittels Druckluftkühlung gekühlt. Es wird eine milchig-gelbe Dispersion erhalten. Das Produkt wird mittels Zentrifugation (20 000 Upm, 45 min) vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Durch sukzessives Redispersieren in Wasser und anschließendes Zentrifugieren wird das Produkt insgesamt dreimal gewaschen, bevor es bei Raumtemperatur an Luft getrocknet wird. Proben für die Untersuchung mittels dynamischer Lichtstreuung werden vor dem Trocknen aus der wässrigen Dispersion entnommen und vor der Messung 30 min mit Ultraschall im Ultraschallbad behandelt.

Variation der Rührgeschwindigkeit

Das Partikelwachstum kann theoretisch durch eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit bei gleichbleibender Reaktionszeit verringert werden, da durch die Scherkräfte die Koordination an bestehende Partikel gehindert wird. Die Rührgeschwindigkeit kann im Mikrowellenreaktor Initiator der Firma Biotage zwischen 300 und 900 Upm variiert werden. Die Referenzsynthese von CAU-1-NH₂ wird bei 300 Upm durchgeführt. Für die Untersuchung des Einflusses auf die Partikelgröße wurden die Rührgeschwindigkeiten 300, 420, 540, 660, 780 und 900 Upm gewählt. In Abbildung 4.12 sind die hydrodynamischen Durchmesser der Partikel, die nach der Aufarbeitung mit Wasser erhalten wurden, in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit gezeigt. Es sind jeweils die Maxima der Anzahlverteilung und deren Standardabweichung aufgetragen. Jede Messung wurde zweimal durchgeführt. Der Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß dafür, ob eine Probe eher monodispers (PDI < 0.1) oder polydispers ist.

Entgegen der Erwartungen konnte die Partikelgröße nicht durch eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit verkleinert werden. Bei 420 und 900 Upm liegen zwar beide Messwerte der Proben unter einem hydrodynamischen Durchmesser von 100 nm, jedoch hätte bei einem tatsächlichen Einfluss der Rührgeschwindigkeit entweder eine stetige Abnahme des Durchmessers von 300–900 Upm oder zumindest eine punktuelle Abnahme des Durchmesser nur bei hohen Rührgeschwindigkeiten beobachtet werden sollen. Die Standardabweichungen sind für eine Partikelgrößenverringerng mit $> \pm 25$ nm zu groß.

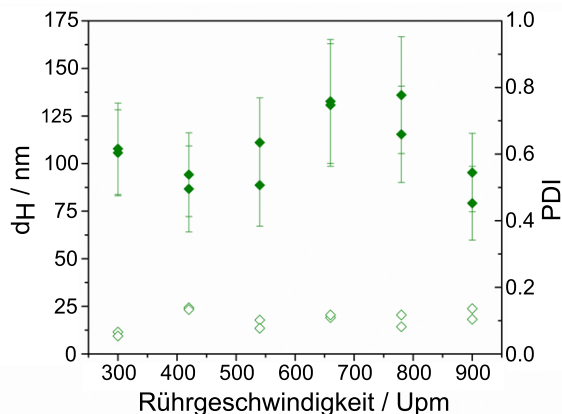


Abb. 4.12.: Hydrodynamischer Durchmesser in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit. Aufgetragen sind die Maxima der Anzahlverteilung (gefüllte Symbole) und deren Standardabweichungen sowie der Polydispersitätsindex (offene Symbole). Jede Probe wurde zweimal gemessen.

Zugabe eines Tensids

Der Einfluss des nicht-ionischen Tensids Polyethylenglycol (PEG, $M_w = 4000 \text{ gmol}^{-1}$) auf die Partikelgröße von CAU-1-NH₂ wurde untersucht. Ziel war es, die Partikelgröße durch Verlangsamung des Kristallwachstums aufgrund der Koordination der Ethergruppen des Polyethylenglycols an die Primärpartikel zu verringern. Die angelagerten Polyethylenglycolmoleküle sollten außerdem die Koagulation von Partikeln sterisch hindern (sterische Stabilisierung). Da sich PEG nicht hinreichend gut in Methanol löst, wurde eine 0.1 mM Lösung von PEG in Wasser eingesetzt. Ausgehend von der Referenzsynthevorschrift (s. S. 110) wurden zwischen 40 und 318 μL Methanol durch die PEG-Lösung ersetzt. Das Reaktionsvolumen wurde dabei auf 3.175 mL gehalten. Die dadurch erreichten Konzentrationen an PEG im Reaktionsgefäß betragen 1.3, 1.7, 2.0, 2.5, 3.3 und 10 mM.

Die in Abbildung 4.13 (a) gezeigten hydrodynamischen Durchmesser der Partikel zeigen zwar eine Verringerung der Partikelgröße bei hohen PEG-Konzentrationen, jedoch können im Pulverdiffraktogramm zusätzliche Reflexe einer wenig kristallinen Nebenphase beobachtet werden. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt auf dem Einsatz des Tensids oder aber durch den Wassergehalt im Reaktionsgemisch begründet ist, wurden die Experimente unter Zugabe derselben Menge Wasser, jedoch ohne PEG wiederholt (s. Abb. 4.13 (c),(d)). Es fällt auf, dass auch bei Ersatz der PEG-Lösung durch Wasser die Nebenphase auftritt. Die Nebenphase entsteht in erster Linie nicht durch das Tensid, sondern durch die Variation des Lösemittels. Da CAU-1-NH₂ in einer Hochdurchsatzstudie neben MIL-53-NH₂(Al) in Abhängigkeit des Lösemittels und der Aluminiumquelle entdeckt wurde,^[93] wurden die Pulverdiffraktogramme mit dem berechneten Pulverdif-

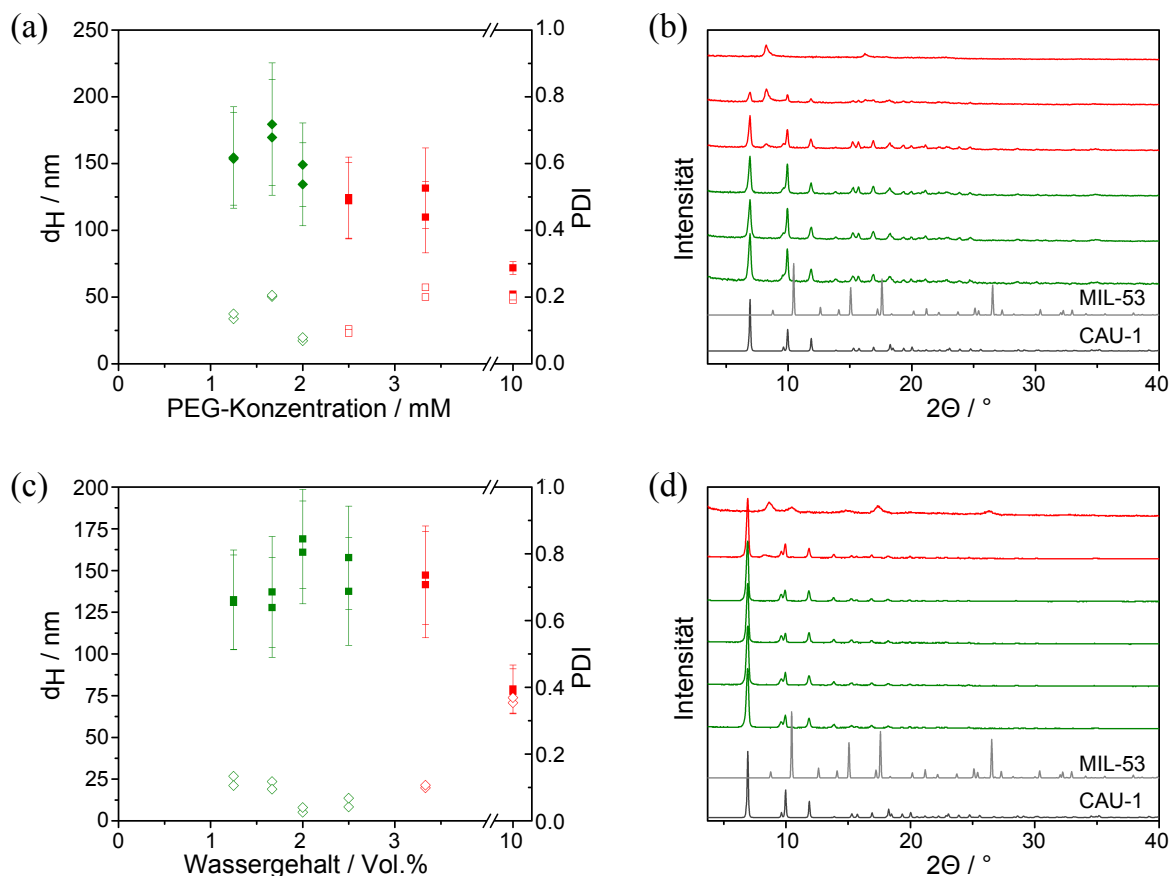


Abb. 4.13.: Hydrodynamischer Durchmesser in Abhängigkeit PEG-Konzentration (a) und des Wassergehalts (c). Aufgetragen sind die Maxima der Anzahlverteilung (gefüllte Symbole) und deren Standardabweichungen sowie der Polydispersitätsindex (offene Symbole). Jede Probe wurde zweimal gemessen; Pulverdiffraktogramme der Proben im Vergleich mit berechneten Pulverdiffraktogrammen von CAU-1-NH₂ und MIL-53-NH₂(Al) in Abhängigkeit PEG-Konzentration (b) und des Wassergehalts (d). Proben, die die Nebenphase enthalten, sind rot gekennzeichnet.

fraktogramm von MIL-53-NH₂(Al) nach der Synthese (*as, as synthesized*) verglichen. Die Reflexlage spricht dafür, dass neben CAU-1-NH₂ zusätzlich MIL-53-NH₂(Al) entstanden ist. Da es sich bei MIL-53 um einen atmenden MOF mit vielen verschiedenen Strukturmöglichkeiten handelt, ist die Zuordnung der Nebenphase nicht eindeutig. Die *as*-Form von MIL-53-NH₂(Al) zeichnet sich durch in die Poren eingelagerte Lösemittel- und Linkermoleküle aus. Da das Produkt, das dem berechneten Pulverdiffraktogramm zugrundeliegt, unter anderen Bedingungen erhalten wurde, sind Abweichungen insbesondere hinsichtlich der Reflexintensitäten möglich.

Variation der Gesamtkonzentration

Durch die Variation der Eduktkonzentration kann die Partikelgröße beeinflusst werden, da eine hohe Übersättigung zu vielen Nuklei (Kristallisationskeimen) und eine geringe Konzentration zu Verdünnungseffekten führen sollte. Desweiteren wird durch eine Konzentrationsänderung auch der Druck während der Solvothermalsynthese verändert. Die Konzentration an $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ wurde zwischen 0.05 und 0.50 molL^{-1} variiert, wobei 0.10 molL^{-1} der Konzentration der Referenzsynthsevorschrift entspricht. Das molare Verhältnis von $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2/\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 1/3$ wurde in allen Reaktionsansätzen beibehalten. In Abbildung 4.14 (a) sind die hydrodynamischen Durchmesser der Partikel gegen die Konzentration von $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ aufgetragen. Anhand der Pulverdiffraktogramme wird deutlich, dass drastische Veränderungen zur Bildung einer Nebenphase führen. Bei der Nebenphase, die bereits beim Einsatz von wässriger PEG-Lösung beobachtet werden konnte, handelt es sich wahrscheinlich um $\text{MIL-53-NH}_2(\text{Al})$. Ein Vergleich der berechneten Pulverdiffraktogramme für CAU-1-NH_2 und $\text{MIL-53-NH}_2(\text{Al})$ in der as-Form mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen dieser Studie ist in Abbildung 4.14 (b) gezeigt.

Bei geringeren Änderungen, nämlich der Halbierung der Eduktkonzentration oder der Erhöhung der Konzentration auf das 1.5-Fache kann die Partikelgröße ohne das Auftreten einer Nebenphase auf $< 100 \text{ nm}$ (hydrodynamischer Durchmesser) verkleinert werden. Die hydrodynamischen Durchmesser, die für die 0.9- oder 1.1-fache Konzentration (0.09 bzw. $0.11 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{BDC-NH}_2$) gemessen werden, liegen zwischen den Werten, die bei Einsatz von 0.05 bzw. 0.15 und $0.10 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{BDC-NH}_2$ erhalten werden und stützen somit die These, dass ausgehend von der Referenzsynthsevorschrift die Verringerung der Eduktkonzentration einerseits und die Erhöhung der Konzentration andererseits zu kleineren Partikeln von CAU-1-NH_2 führen.

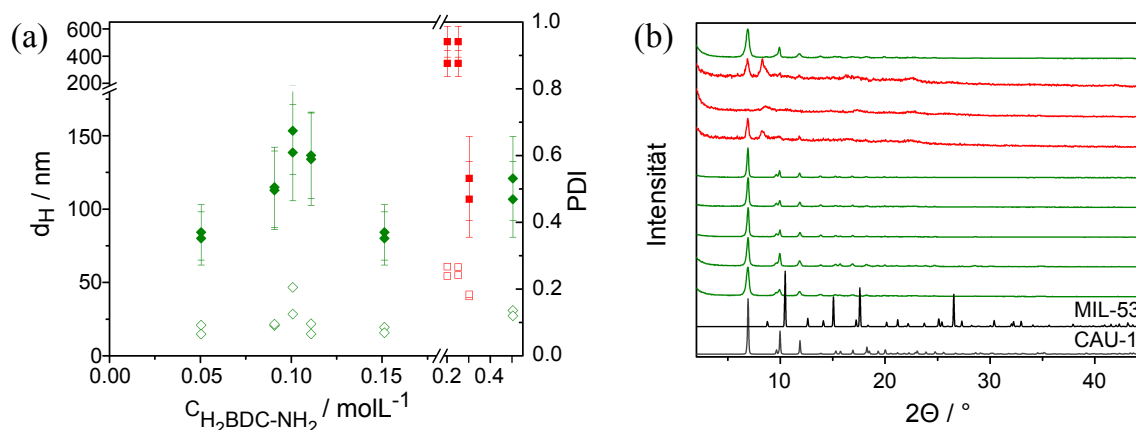


Abb. 4.14.: (a) Hydrodynamischer Durchmesser und Polydispersitätsindex in Abhängigkeit der Edukt-Konzentration, hier dargestellt durch die Konzentration an $H_2BDC-NH_2$. Aufgetragen sind die Maxima der Anzahlverteilung (gefüllte Symbole) und deren Standardabweichungen sowie der Polydispersitätsindex (offene Symbole). Jede Probe wurde zweimal gemessen; (b) Pulverdiffraktogramme der Proben im Vergleich mit berechneten Pulverdiffraktogrammen von CAU-1- NH_2 und MIL-53- $NH_2(Al)$. Proben, die die Nebenphase enthalten, sind rot gekennzeichnet.

Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Ausbeuteverluste bei einer Verringerung der Eduktkonzentration wird folgende Synthesevorschrift für möglichst kleine CAU-1- NH_2 -Partikel basierend auf einer Erhöhung der Eduktkonzentration auf das 1.5-Fache festgesetzt:

Synthesevorschrift für kleine CAU-1- NH_2 -Partikel. In einem Biota-ge Mikrowellengefäß (2-5 mL-Glasreaktor) mit einem 10 mm langen Rührstab werden 87.0 mg (0.48 mmol) $H_2BDC-NH_2$ und 348 mg (1.44 mmol) $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ vereinigt. Es werden 3.175 mL Methanol (reinst) zugefügt, der Glasreaktor mittels Septum und Aluminiumkappe verschlossen und zügig in den Mikrowellenreaktor überführt. Nach einer Vorrührzeit von 10 s wird das Reaktionsgemisch unter Rühren (300 Upm) auf 145 °C erhitzt und die Temperatur für 6 min gehalten. Das Absorptionsvermögen des Reaktionsgemisches ist wegen der Verwendung von Methanol auf die Einstellung „high“ zu setzen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch mittels Druckluftkühlung gekühlt. Es wird eine milchig-gelbe Dispersion erhalten. Das Produkt wird mittels Zentrifugation (20 000 Upm, 45 min) vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Durch sukzessives Redispersieren in Wasser und anschließendes Zentrifugieren wird das Produkt insgesamt dreimal gewaschen, bevor es bei Raumtemperatur an Luft getrocknet wird. Proben für die Untersuchung mittels dynamischer Lichtstreuung werden vor dem Trocknen aus der wässrigen

Dispersion entnommen und vor der Messung 30 min mit Ultraschall im Ultraschallbad behandelt.

Modulatorgestützte Synthese von CAU-1

Die Beeinflussung des Kristallwachstums von MOFs durch den Einsatz von monofunktionalisierten Modulatoren ist vielfältig einsetzbar: Es muss theoretisch nur der passende Modulator für das zu beeinflussende System gefunden werden, um entweder besonders große oder besonders kleine Partikel zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass hohe Modulatorkonzentrationen durch die Verringerung der Nukleationsgeschwindigkeit zu großen und niedrige Modulatorkonzentrationen durch die Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit zu kleinen Partikeln führen.^[124,129]

Zur Modulation des Kristallwachstums von CAU-1-NH₂ in Richtung kleiner Partikelgrößen wurde Benzoesäure eingesetzt, da diese durch den aromatischen Ring und die Carbonsäuregruppe dem Linker H₂BDC-NH₂ relativ ähnlich ist. Desweiteren löst sie sich gut im verwendeten Lösemittel (Methanol) und wurde bereits erfolgreich zur Modulation von Zirkonium-MOFs eingesetzt.^[124] Die Referenzsynthsevorschrift (s. S. 110) wurde dergestalt variiert, dass zusätzlich zu 58.0 mg (0.32 mmol) H₂BDC-NH₂ und 232 mg (0.96 mmol) AlCl₃·6 H₂O 0–195 mg (0–4.8 mmol) Benzoesäure als weiteres Edukt eingewogen wurde. Es wurden die molaren Verhältnisse Benzoesäure/H₂BDC-NH₂ = 0, 10, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 200, 300, 400 und 500 % gewählt. Im Anschluss an die Reaktion wurde das Produkt mittels Zentrifugation abgetrennt und zweimal in Methanol redispersiert und wieder zentrifugiert, um überschüssige Benzoesäure zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt wie in der Referenzvorschrift beschrieben dreimal mit Wasser gewaschen.

Die Untersuchung der Partikelgröße mit dynamischer Lichtstreuung (Abb. 4.15) zeigt, dass der hydrodynamische Durchmesser im Bereich des Zusatzes von 100–150 % Benzoesäure abzunehmen scheint. Aufgrund hoher Standardabweichungen der Maxima der Anzahlverteilung des hydrodynamischen Durchmessers sowie Polydispersitätsindizes von > 0.2 sind die Ergebnisse jedoch nicht eindeutig.

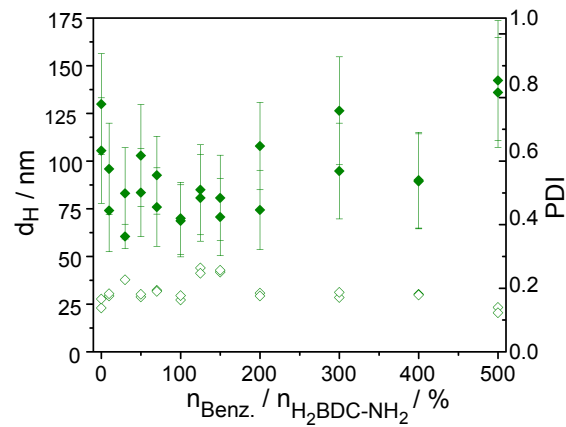


Abb. 4.15.: Hydrodynamischer Durchmesser von CAU-1-NH₂ in Abhängigkeit des Reaktandenverhältnisses Benzoesäure/H₂BDC-NH₂. Aufgetragen sind die Maxima der Anzahlverteilung (gefüllte Symbole) und deren Standardabweichungen sowie der Polydispersitätsindex (offene Symbole). Jede Probe wurde zweimal gemessen.

Gemäß der Reflexverbreiterung, die in Abbildung 4.16 besonders in der Auflösung der 020- und 002-Reflexe zu erkennen ist, sollte eine deutlichere Verkleinerung der Partikel vorherrschen. Ein möglicher Grund dafür, dass dies mit Lichtstreuungsmethoden nicht sichtbar ist, ist, dass es sich nicht um eine wirkliche Verkleinerung der Partikel, sondern um eine Verkleinerung der kristallinen Domänen handelt. Die kleinen Kristallite können entweder zu größeren Partikeln zusammengewachsen oder agglomeriert sein, sodass der hydrodynamische Durchmesser nicht signifikant beeinflusst wurde. Um die Größe der kristallinen Domänen zu bestimmen, wurden Rietveldverfeinerungen mit dem Programm TOPAS^[55] durchgeführt.

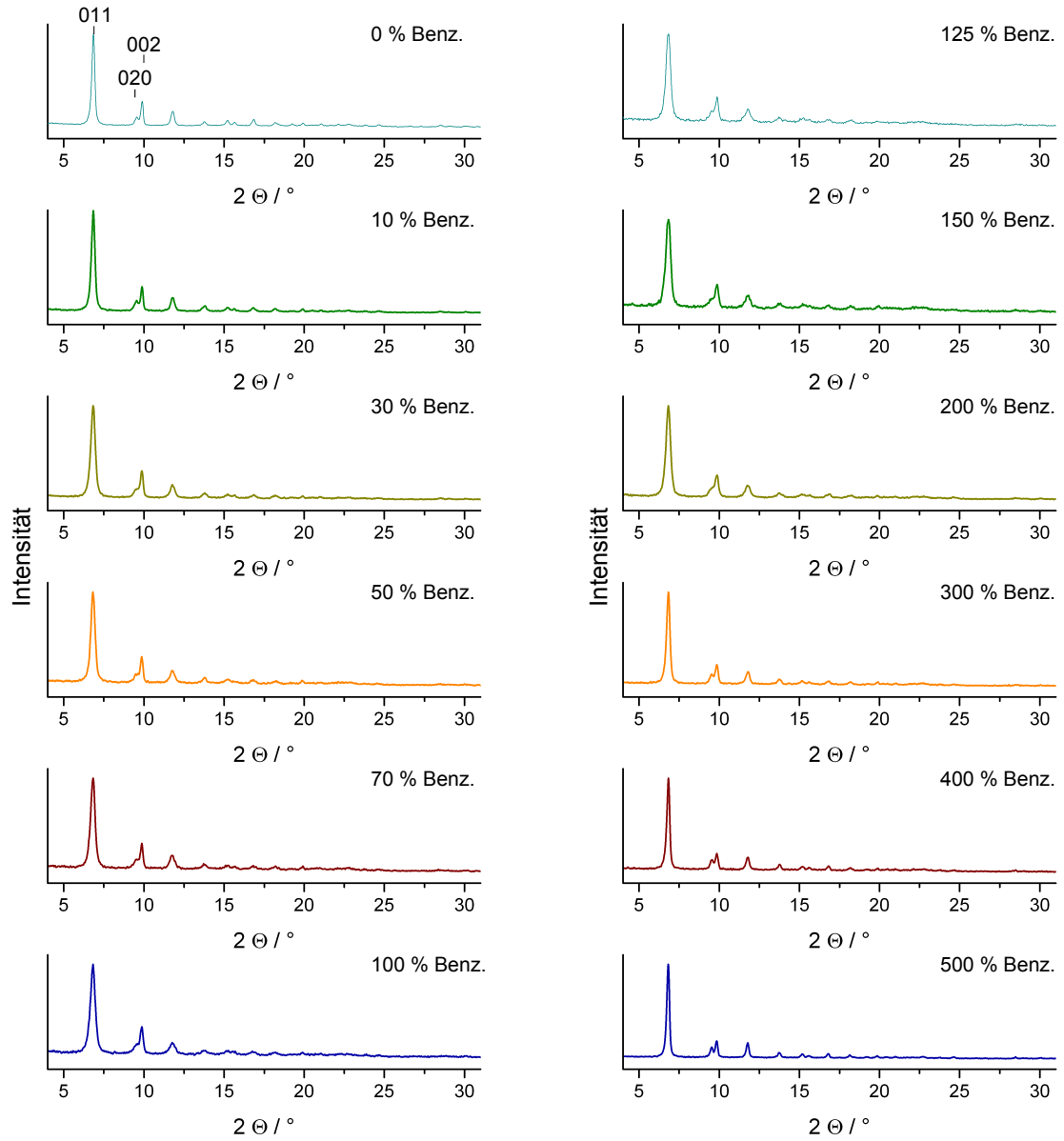


Abb. 4.16.: Pulverdiffraktogramme CAU-1-NH₂ in Abhängigkeit des Reaktandenverhältnisses Benzoesäure/H₂BDC-NH₂.

Bestimmung der Größe der kristallinen Domänen mit Rietveldmethoden Bereits die Scherrer-Gleichung aus dem Jahr 1918^[178] korreliert die Reflexbreite in Pulverdiffraktogrammen mit der Größe der kristallinen Domänen. Da jedoch nicht nur die Größe, sondern auch Spannungen (*stress*, *strain*) in der Probe, Kristallstrukturdefekte sowie instrumentelle Effekte zur Reflexbreite beitragen, ist eine direkte Anwendung der Scherrer-Gleichung zur Bestimmung der Größe der kristallinen Domänen nicht ausreichend. Balzar *et al.* führten im Jahr 2004 einen Ringversuch zur Größenbestimmung der kristallinen Domänen einer CeO₂-Probe mit unterschiedlichen Methoden mit 18 Teilnehmern aus 16 Ländern durch.^[179] Der Rietveldmethode widmeten sie besondere Aufmerksamkeit, da zum einen überlappende Reflexe aufgetrennt und mit in Betracht gezogen werden können und zum anderen, da sie bereits von vielen Anwendern zur Bestimmung nichtstruktureller Parameter wie Größe und Spannungen genutzt wird.

Die Bestimmung der Größe der kristallinen Domänen von CAU-1-NH₂ in Abhängigkeit des Zusatzes von Benzoesäure wurde nach der Anleitung von *J. Evans* durchgeführt. In einem Onlinetutorial erklärt er die Auswertung von Größe und Spannungen in einer Probe unter Berücksichtigung sowohl des Gauß- als auch des Lorentzanteils an der Profilkurve mit Hilfe der Daten, die für den Ringversuch genutzt worden waren.^[180,181] Die Pulverdiffraktogramme von ausgewählten CAU-1-NH₂-Proben wurden von Dr. A. Lieb an der OVGU in Magdeburg mit einem Panalytical Empyrean in Reflektionsgeometrie auf Silizium-Probenhaltern aufgenommen. Der Silizium-Probenhalter ohne aufgebrachte Probe diente als Standard. Es wurde zunächst eine Rietveldverfeinerung am Diffraktogramm des Standards durchgeführt. Unter der Annahme, dass es sich um einen idealen Standard handelt, ist jegliche Linienverbreiterung im Diffraktogramm des Standards auf instrumentelle Effekte zurückzuführen. Abweichungen von dieser Linienverbreiterung in den Diffraktogrammen der Proben sind damit probenbedingt und können mit der Größe der kristallinen Domänen und Spannungen in der Probe korreliert werden. Die am Standard verfeinerte Profilkurve wurde festgesetzt und die Rietveldverfeinerung der eigentlichen Proben durchgeführt. Es wurden 12 Untergrundparameter, die Temperaturfaktoren und der Nullpunktfehler freigegeben. Die Vorzugsorientierung der Partikel wurde mit dem Simple-Axial-Model und einer Spherical-Harmonics-Serie achter Ordnung berücksichtigt. Zur Bestimmung von Größe und Spannungen aus der Linienverbreiterung wurde der von *Evans* beschriebene Ausdruck

```
{LVol\_FWHM\_CS\_G\_L(1, 4489.51014, 0.89, 5424.90744, csgc, 10000,
  cs1c, 10000)
e0\_from\_Strain( 0.00004, sgc, 0.0001, slc, 0.0001)}
```

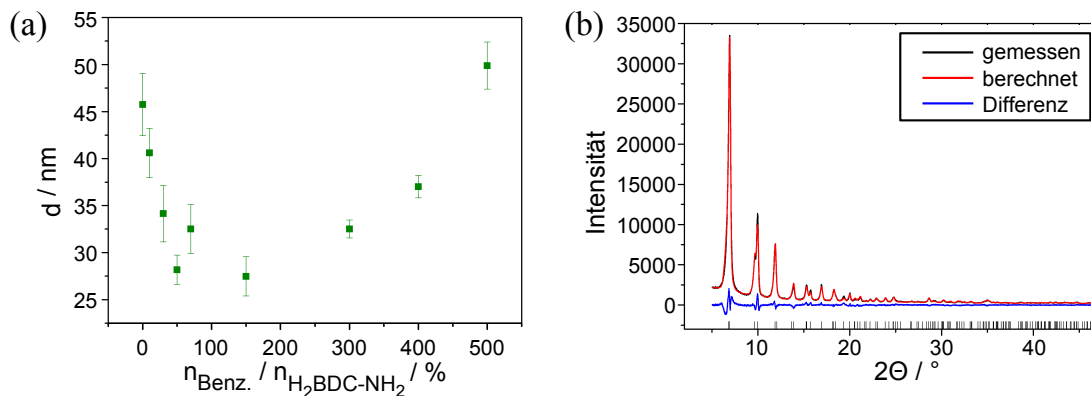


Abb. 4.17.: (a) Auftragung der mit Rietveldmethoden erhaltenen Partikelgrößen gegen das Reaktandenverhältnis Benzoesäure/ $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$; (b) Rietveldauftragung der Auswertung der Probe, die unter Einsatz von 300 % Benzoesäure synthetisiert wurde.

angewandt. Die Werte hinter den Parametern $csgc$ und $cs1c$ beschreiben den Lorentz- bzw. Gauß-Anteil an der Linienverbreiterung durch Größeneffekte, sgc und $s1c$ den Anteil von Spannungen an der Linienverbreiterung. Die erste Zahl im $LVol$ -Macro gibt die mittlere Säulenhöhe der Volumenverteilung wieder. Aus dieser kann der Durchmesser der kristallinen Domänen abgeschätzt werden werden. Der Durchmesser der kristallinen Domänen d ist gleich

$$d = 2(LVol / (1.5(1 + c)^3)) \quad (4.1)$$

Unter Annahme einer (häufigen vorkommenden) lognormalen Verteilung ist $c = 0.2$.^[180]

Es wurden neun der zwölf Proben untersucht. In Abbildung 4.17 (a) sind die erhaltenen Partikeldurchmesser gegen das Reaktandenverhältnis Benzoesäure/ $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ aufgetragen. Die eingetragenen Standardabweichungen sind die Standardabweichungen der Verfeinerung. Dadurch, dass die Atompositionen aufgrund zu geringer Datenqualität nicht freigegeben werden konnten, ist die tatsächliche Abweichung vom erhaltenen Durchmesser größer. In Abbildung 4.17 (b) ist exemplarisch die Rietveldauftragung der Auswertung nach Größe und Spannungen der Probe, die unter Einsatz von 300 % Benzoesäure erhalten wurde, gezeigt. Die anderen Rietveldauftragungen finden sich im Anhang (Abb. S3).

Auffällig ist, dass hier ein deutliches Minimum in der Größe der kristallinen Domänen beim Einsatz von 150 % Benzoesäure erhalten wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der dynamischen Lichtstreuung (Abb. 4.15) und dem visuellen Eindruck der Pulverdiffraktogramme. Die Kristallisation von CAU-1-NH_2 lässt sich durch Benzoesäure modulieren. Der Effekt auf die Kristallisation schlägt sich jedoch nicht in

der Partikelgröße nieder, da es entweder zu Verwachsungen oder zur Agglomeration kommt.

Sorptionseigenschaften Die Sorptionseigenschaften der Produkte, die unter Zusatz verschiedener Mengen Benzoessäure erhalten wurden, wurden mittels Stickstoffsorption bei 77 K an einem Belsorp-Max-Gerät der Firma BEL untersucht. Die aufgearbeiteten und bei Raumtemperatur an Luft getrockneten Proben wurden vor den Messungen für 3 h bei 130 °C im Vakuum ausgeheizt. Es wird für alle Proben eine Typ-I-Isotherme für mikroporöse Substanzen erhalten. Zusätzlich wird im Bereich zwischen $p/p_0 = 0.90$ und 0.98 eine Hysterese beobachtet (Abb. 4.18 und S4 im Anhang). Wie stark die Hysterese ausgeprägt ist, ist abhängig von der Menge an zugesetzter Benzoessäure im Reaktionsgemisch. Hysteresen in der Desorption deuten auf das Vorhandensein von Mesoporen hin, wobei die Art der Mesoporen nach der Form der Hysterese beurteilt werden kann.^[182] Eine relativ breite Hysterese mit einem ausgedehnten Plateau (Typ H2) spricht für das Vorhandensein ungeordneter Poren ohne definierte Form und in einer breiten Porengrößenverteilung.^[183] Die beobachteten Hystereseschleifen können einer Hysterese vom Typ H2 zugeordnet werden. Um die Proben untereinander vergleichen zu können, wurde der Desorptionszweig der Isothermen mittels eines BJH-Plots ausgewertet. Dieser ist auf wohldefinierte, starre Schlitz- oder Zylinderporen beschränkt, ermöglicht in diesem Fall jedoch zumindest einen qualitativen Vergleich. Die Auswertung des BJH-Plots sowie die scheinbaren spezifischen Oberflächen und die Mikroporenvolumina der Proben sind in Tabelle 4.7 gegenübergestellt.

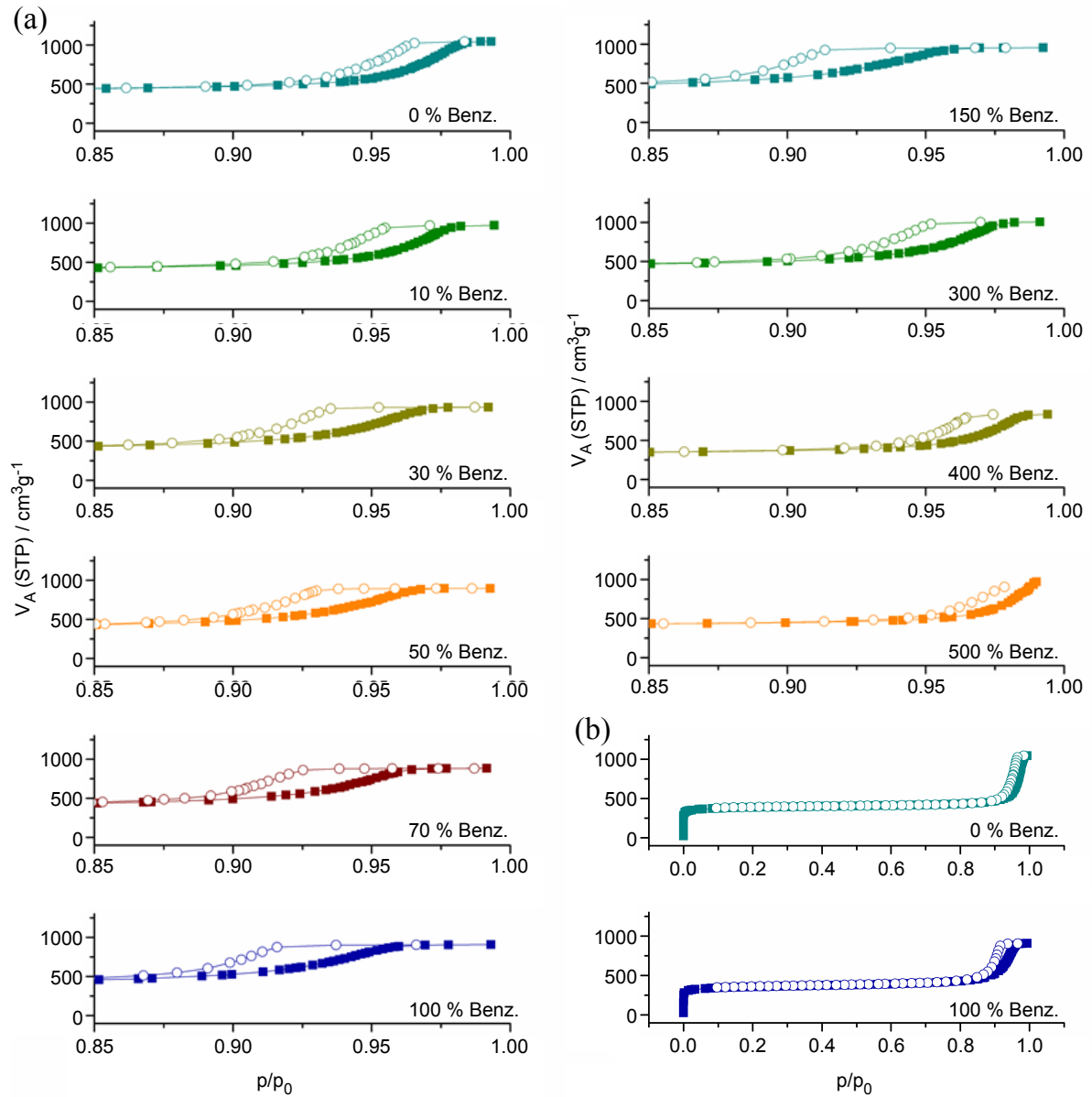


Abb. 4.18.: Stickstoffsorptionsisothermen von CAU-1-NH₂, hergestellt unter Zusatz verschiedener Mengen Benzoesäure. (a) Vergrößerungen zur Verdeutlichung der Hysterese; (b) vollständige Sorptionsisothermen zweier Proben.

Tab. 4.7.: Vergleich der Oberflächen, Mikroporenvolumina und Maxima der Verteilung der Mesoporendurchmesser von CAU-1-NH₂ unter Einsatz verschiedener Mengen Benzoesäure im Reaktionsgemisch. Die spezifische Oberfläche $a_{s,BET}$ wurde gemäß den ISO-Empfehlungen bis zu p/p_0 -Werten, bei denen $V(1 - p/p_0)$ ein Maximum erreicht, ausgewertet.

Benzoessäure- zusatz / %	$a_{s,BET} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro},p/p_0=0.5} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$
0	1526	0.63	38
10	1449	0.61	38
30	1400	0.59	28
50	1384	0.59	25
70	1347	0.58	25
100	1393	0.59	21
150	1469	0.63	21
300	1524	0.65	33
400	1181 ¹	0.49 ¹	51
500	1536	0.63	51

¹Die Werte, die aus der Adsorptionsisotherme der Probe, die unter Zusatz von 400 % Benzoesäure hergestellt wurden, sind als Ausreißer aus dem allgemeinen Trend zu betrachten. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür ist, dass beim Abwiegen der Proben nicht darauf geachtet wurde, ob sich noch Lösemittelreste im Probenröhrchen befanden.

Wie auch bei Kristallitgröße und hydrodynamischem Durchmesser zeigen die Proben, die unter Zusatz von 50–150 % Benzoesäure hergestellt wurden, Eigenschaften, die von denen der anderen Proben abweichen: Die spezifische Oberfläche ist um ca. $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ geringer und die mittels BJH-Auftragung ermittelten Maxima der Mesoporendurchmesserverteilung sind geringer bei einer schärferen Verteilung (Auftragungen im Anhang, Abb. S5). Die ermittelten Mesoporendurchmesser sind mit 21–51 nm im Größenordnungsbereich der kristallinen Domänen. Selbst unter Berücksichtigung des größeren hydrodynamischen Durchmessers der Partikel ist ausgeschlossen, dass die Mesoporen auf Defekten innerhalb der Struktur zurückzuführen sind. Vielmehr ist zu vermuten, dass die verwachsenen Partikel oder Agglomerate interpartikulären Raum im mesoporösen Bereich besitzen. Um dies zu überprüfen, wurden SEM-Aufnahmen an der LMU München von Dr. Stefan Wuttke aufgenommen (Abb. 4.19). Beim Einsatz von 10 % Benzoesäure zum Reaktionsgemisch sind wohldefinierte reiskornförmige Partikel von CAU-1-NH₂ zu beobachten. Unter Einsatz größerer Mengen Benzoesäure werden undefinierte Partikelformen erhalten, die sich aus kleineren Partikeln zusammensetzen. Anhand eines Vergleichs der durch die Partikelform gegebenen Hohlräume mit dem Skalierungsbalken von 30 nm lässt sich schließen, dass diese Hohlräume die Mesoporosität verursachen. Desweiteren stützen die SEM-Aufnahmen die Ergebnisse aus der Kristallitgrößenbestimmung mittels Rietveldmethoden, da eine Verkleinerung der reiskornförmigen Kristallite und ein Verwachsen derselben aus den Bildern abgeleitet werden kann.

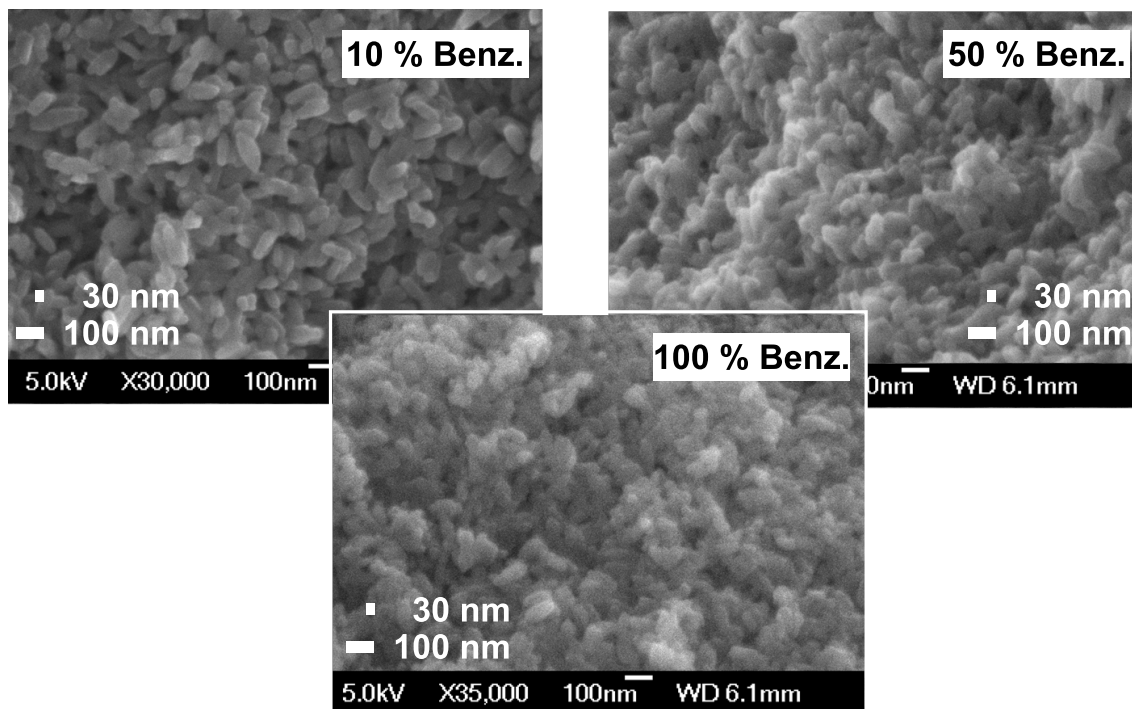


Abb. 4.19.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CAU-1-NH₂ unter Zusatz von 10, 50 und 100 % Benzoesäure.

Zusammenfassung

Die mikrowellengestützte Synthese von CAU-1-NH₂ wurde nach einer Justage des externen Temperatursensors des Mikrowellenreaktors hinsichtlich einer möglichst geringen Methylierung der Aminogruppe optimiert. Es wurde darauf geachtet, dass möglichst viele der vier Methanolatgruppen pro Formeleinheit (Summenformel des Gerüsts: [Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(BDC-X)₃]) in die Struktur eingebaut sind. Aufbauend auf der optimierten Synthesevorschrift wurden unterschiedliche Versuche zur Beeinflussung der Partikelgröße durchgeführt. Auf große Änderungen in der Lösemittelzusammensetzung oder der Eduktkonzentration reagiert das System, indem neben CAU-1-NH₂ eine Nebenphase, vermutlich MIL-53-NH₂(Al), kristallisiert. Die Partikelgröße von CAU-1-NH₂ konnte erfolgreich durch die Erhöhung der Eduktkonzentration auf das 1.5-Fache der Referenzsynthese verringert werden. Der Einfluss von Modulatoren auf die Kristallisation von CAU-1-NH₂ wurde durch den Zusatz von Benzoesäure zum Reaktionsgemisch untersucht. Die Partikelgröße, abgeschätzt über den hydrodynamischen Durchmesser, wird kaum beeinflusst, jedoch nimmt die Größe der kristallinen Domänen im Produkt bei einer Zugabe von 50–150 % Benzoesäure von ungefähr 50 auf 25 nm ab. Bei Zusatz höherer Mengen Benzoesäure (Benzoesäure/H₂BDC-NH₂ = 500 %) kann eine Vergröße-

runge der kristallinen Domänen auf Werte oberhalb der Referenz beobachtet werden. Es bleibt zu untersuchen, was bei noch höheren Benzoesäurezusätzen geschieht. Schaate *et al.* setzten zur Vergrößerung der UiO-66-Partikel bis zu 50 Äquivalente Benzoesäure je Zr^{4+} -Ion ein.^[124] Die unter Zugabe von Benzoesäure synthetisierten Proben zeigten ein verändertes Sorptionsverhalten: Die scheinbare spezifische Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen nahmen ab, jedoch konnte das Vorhandensein von Mesoporen nachgewiesen werden. Die Mesoporosität ist vermutlich durch Hohlräume zwischen Partikeln aus verwachsenen Kristalliten mit undefinierter Morphologie begründet.

Begleitmaterial

Im Anhang ab Seite 250 stehen zur Verfügung: Beschreibung der experimentellen Methoden inkl. konkreter Edukteinwaagen bzw. -volumina, Auswertung der NMR-Spektren und Zuordnung der Signale, tabellarische Übersicht über die hydrodynamischen Durchmesser, zusätzliche Rietveldauftragungen und tabellarische Übersicht über Ergebnisse der Verfeinerungen, Stickstoffsorptionsisothermen und BJH-Auftragungen.

4.3.5. Toward Combinatorial Sensing: MOF-based Multilayers for Enhanced Analyte Specificity

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2014 in der Fachzeitschrift *Journal of the American Chemical Society, ACS* als Artikel zur Begutachtung eingereicht. Der Wiederabdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung der ACS. Reproduced with permission from *Journal of the American Chemical Society*, submitted for publication.

Unpublished work copyright 2014 American Chemical Society.

Die Ergebnisse aus den zuvor beschriebenen Experimenten wurden genutzt, um Dispersionen herzustellen, die sich für den Aufbau von eindimensionalen photonischen Kristallen, sogenannten Bragg-Stacks, eignen. Bragg-Stacks (BSs) sind Materialien, die aus alternierenden Schichten unterschiedlichen Brechungsindex bestehen. Eintreffendes Licht wird an den Schichtgrenzen gebrochen, wodurch charakteristische Reflexionsspektren beobachtet werden können. Durch Veränderung der optischen Schichtdicke (Brechungsindex RI x Schichtdicke l) lassen sich die Reflexionsspektren beeinflussen. Der Einsatz von porösen Materialien in Bragg-Stacks erlaubt eine einfache und reversible Beeinflussung der optischen Schichtdicke durch Variation von RI durch Einlagern von Gastmolekülen in die Poren, wodurch Bragg-Stacks auf Basis poröser Materialien als Sensoren genutzt werden können.

Es wurden Bragg-Stacks aus alternierenden Schichten TiO_2 und einem MOF (ZIF-8, HKUST-1 oder CAU-1-NH₂) hergestellt und es wurde die optische Verschiebung bei der Adsorption von Methanol- und Ethanol-Dämpfen untersucht. Durch die Auftragung der optischen Verschiebung gegen den Partialdruck des Alkoholdampfes wurden optische Isothermen erhalten. Die drei untersuchten BSs zeigten jeweils eine Verschiebung des Reflexionsspektrums bei der Adsorption von Alkoholdämpfen. Im Vergleich der optischen Isothermen fällt auf, dass die die Bragg-Stacks, die auf HKUST-1 und CAU-1-NH₂ basieren, bereits bei geringeren Partialdrücken eine Verschiebung des Reflexionsspektrums zeigen, als der Bragg-Stack, der das vergleichsweise hydrophobe ZIF-8 enthält. Die optische Verschiebung des Spektrums des auf CAU-1-NH₂ basierenden Bragg-Stacks ist am deutlichsten ausgeprägt. Außerdem reagiert dieser BS auch bei geringen Methanol- bzw. Ethanol-Partialdrücken mit einer deutlichen Verschiebung des Reflexionsspektrums. Ein Anstieg der optischen Verschiebung bei hohen Partialdrücken lässt sich insbesondere bei dem TiO_2 /HKUST-1-Bragg-Stack auf textuelle Porosität zurückführen. Die charakteristischen Merkmale der optischen Isothermen finden sich in den ebenfalls untersuchten Tandem-MOF-BSs wieder. Wie stark die Merkmale der Isotherme des jeweiligen

MOFs ausgeprägt sind, ließ sich durch Variation der Schichtdicken beeinflussen. Die Anwendbarkeit als Sensor wurde durch den „Fingerabdruck“ einer Anordnung der drei unterschiedlichen BSs nebeneinander gezeigt. In einer Ethanolkammer zeigt sich ein spezifisches Farbspiel der BSs.

Toward Combinatorial Sensing: MOF-based Multilayers for Enhanced Analyte Specificity

Annekathrin Ranft,^{†,‡,§} Felicitas Niekiel,^{||} I. Pavlichenko,^{†,‡,§} Norbert Stock,^{||} Bettina V. Lotsch^{*,†,‡,§}

[†] Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Germany

[‡] Department of Chemistry, University of Munich (LMU), Butenandtstr. 5-13, 81377 München, Germany

[§] Nanosystems Initiative Munich (NIM) and Center for Nanoscience, Schellingstr. 4, 80779 München, Germany

^{||} Institute for Inorganic Chemistry, Christian Albrechts University of Kiel (CAU), Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany

ABSTRACT: Owing to their exceptional structural variability, metal-organic frameworks (MOFs) lend themselves well as chemical sensing materials by providing both high sensitivity and selectivity. Here we integrate different types of MOF nanoparticles (ZIF-8, HKUST-1, CAU-1-NH₂) into photonic multilayers, yielding color-tunable structures which report adsorption events at the molecular level through changes in the effective refractive index (RI). The fabrication of the multilayers was pursued by spin-coating colloidal suspensions of MOFs and/or high RI-material TiO₂, by which the thickness of each individual layer and, hence, the final optical properties of the Bragg stack (BS) could be controlled in a straightforward fashion. While the incorporation in photonic structures allows for a label-free readout of MOF-guest interactions, thereby suggesting a general route to MOF sensors, the deliberate choice of particular MOF species will determine the final sensing properties of the BSs. We achieved enhanced specificity toward specific analytes by combining two different MOFs in one sensing platform. The sensing performance of our BSs was demonstrated by exposing the systems to various partial pressures of organic vapors and monitoring the change of the optical properties. Time-dependent measurements recorded the adsorption performance of our BSs in terms of response time and recoverability. In an initial approach toward combinatorial sensing, we arranged TiO₂/MOF BSs to form a basic color pattern and recorded the change of the color upon analyte uptake. By supporting the observed color shift with the respective changes in the reflection spectra, the presented results signify the potential of MOF-based multilayers in arrayed sensor devices.

INTRODUCTION

Metal-organic frameworks (MOFs) constitute a class of permanently porous materials featuring high surface areas combined with chemical functionality. Tuning of the framework through the choice of the constituting building blocks¹⁻⁴ as well as through the introduction of functional groups by either direct or post-synthetic approaches⁵⁻⁷ allows for modifying size and chemistry of the pores and, hence, at the same time to control interactions of MOFs and analytes penetrating the MOF structure. Owing to their structural variability and the possibility to control their sorption properties, MOFs lend themselves well for applications where analyte-specific interactions are of interest. Potential application fields range from catalysis,^{8,9} *via* molecular sieving and separation^{10,11} to sensing devices.^{12,13} Along with the possibility to downsize MOFs to the nanoscale and fashion them into various forms suiting the application that is sought,¹⁴⁻¹⁶ the inherent functionality of MOFs can be amplified by increasing external surface areas which may help to improve the sensitivity of sensors or the like.¹⁷ To develop highly selective sensors, decoding of MOF-analyte interactions on a molecular level is of particular importance to understand and control possible signal transduction pathways. Suitable techniques for monitoring sorption

events in MOFs typically rely on optical responses such as luminescence quenching¹⁸ or solvatochromism,¹⁹ gravimetric methods²⁰ and mechanical schemes,²¹ or X-ray diffraction²² and NMR spectroscopy²³ to probe sorptive-induced structural changes in the framework. Despite the availability of numerous properties that can be used for signal detection, the incorporation of an appropriate transduction pathway constitutes one of the key challenges in the design of MOF sensors.¹³ For instance, some MOF structures show photoluminescent behavior which can be modulated through molecular adsorption.¹⁸ However, such “turn-off” sensors often lack sufficient chemical selectivity and may suffer from signal loss caused by phenomena other than analyte capture.¹⁵ According to Kreno *et al.*,¹³ besides signal transduction the integration of MOFs into sensing devices through thin film growth techniques as well as the design of MOFs with desirable properties are considered the most relevant elements in MOF-based chemical sensors.

Sensing performance is generally associated with surface properties and microstructure of the sensing material, i.e. surface area, porosity and film thickness. Consequently, thin layers with thicknesses up to a few 100 nm are commonly preferred as they permit rapid analyte uptake. Along with detection limit and sensitivity, the response time may further be improved by using porous and particulate morphologies.¹⁷

A number of different growth techniques has been developed for the fabrication of thin (MOF) films with differing foci on thickness, microstructure or crystallite orientation.^{14-16,24-30} These techniques include direct or secondary growth methods,^{25,26} gel-layer deposition,²⁷ layer-by-layer (LbL) techniques²⁸ or the use of colloidal suspensions for film deposition by spin- or dip-coating protocols.^{29,30} Some of these methods afford a pre-treatment of the substrate with anchor molecules to provide a linkage for the growing MOF crystal.^{25,27,28} In contrast to these methods, the fabrication of thin films from colloidal suspensions offers the advantage of facile handling, e.g. by adjusting the particle concentration and deposition speed.³¹ In addition, such low temperature solution processing methods are adaptive to any MOF structure that can be stabilized as colloidal suspension, therefore being a generalizable route toward thin MOF films.

Among these routes, the use of quartz crystal microbalances (QCMs) as substrates for MOF thin films constitutes a promising transduction scheme.^{25,28,32,33} Here, the event of molecular adsorption is monitored by guest-dependent mass changes, which can be used, for instance, to determine diffusion constants of small molecules within MOFs.³³ Recently, optical transduction schemes based on interferometry have been successfully implemented into MOF-based sensing platforms, being capable of readily detecting adsorption events in the MOF pores.^{30,34-39} Interference-based schemes benefit from providing a label-free transduction pathway which is independent of the investigated sensing material, and offer real-time decoding of host-guest interactions. Consequently, this route has been extended to photonic multilayer systems,^{35,36} christened 1D photonic crystals (PCs) or Bragg stacks (BSs), as well as to 3D opal structures,³⁷⁻³⁹ harnessing the change in the effective refractive index (RI) as a result of analyte adsorption in the porous MOF structure. We recently demonstrated the adsorption performance of multilayer stacks composed of alternating ZIF-8 layers and the high-RI material TiO₂ toward a range of organic vapors using spectroscopic ellipsometry.³⁵

Besides choosing an appropriate transduction scheme, the rational choice of the MOF used for detection represents a key element in the fabrication of selective sensing systems. According to the application that is sought, the sorption properties of the device can be tailored by choosing a MOF with appropriate characteristic sensing features, such as hydrophilic HKUST-1 for water sensing applications.^{25,40} In this context, the challenge to specifically address one out of a mixture of interfering analytes may be addressed by integrating MOFs in the sensing device showing low cross-responsiveness to other analytes, or through fingerprint approaches⁴¹⁻⁴⁵ utilizing an array of different MOF sensors. Immobilized metalloporphyrin dyes, for instance, have been used to create unique color profiles which allow for the identification of chemically similar vapors by ligation of open coordination metal sites.⁴²

Here, we present a generic analyte detection platform based on MOF nanoparticle multilayer systems, allowing for the specific and label-free detection of molecular adsorption events in real time. This strategy takes advantage of the inherent characteristic sorption properties of the MOF (here ZIF-8, HKUST-1, CAU-1-NH₂), and translates them into an analyte-selective optical readout. To obtain a high level of specificity, we have integrated multiple MOF species into one single

sensing platform (christened "Tandem MOF BS"), which thus simultaneously encodes different types of host-guest interactions. In addition, we have developed an array-based platform utilizing the combinatorial response of multiple MOF films for analyte detection. We demonstrate the arrangement of TiO₂/MOF BSs and their response upon the uptake of different vapors, yielding specific color patterns which can be correlated to changes in the respective reflection spectra.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. All chemicals were obtained from commercial sources and were used without further purification. Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 99%) and aluminium chloride hexahydrate (AlCl₃ · 6H₂O, ≥99%) were purchased from Grüssing. 2-Methylimidazole (C₄H₆N₂, 99%), poly(acrylic acid) (PAA, MW = 1,800) and titanium(IV) ethoxide (Ti(OEt)₄) were purchased from Sigma-Aldrich. Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC, 98%), *N,N*-dimethylformamide (DMF, p.a.), copper acetate monohydrate (Cu(OAc)₂ · H₂O, 98+%) and nitric acid (HNO₃, puriss) were purchased from Acros. Ethanol (99%) was purchased from BfB. 2-Aminoterephthalic acid (H₂BDC-NH₂, ≥98%) was purchased from ABCR. Methanol was purchased from either Sigma-Aldrich (puriss) or BASF (purum).

Preparation of ZIF-8 nanoparticles. ZIF-8 particles were synthesized by a modified literature synthesis.⁴⁶ Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (0.73 g, 2.44 mmol) was dissolved in methanol (50 mL) and rapidly added to a solution of C₄H₆N₂ (1.62 g, 19.6 mmol) in 50 mL methanol. The mixture was stirred constantly throughout the reaction until the solution turned turbid. After 1 h, the product was separated from the reaction mixture by centrifugation and washed in methanol for 3 times. Stable colloidal suspensions of ZIF-8 were obtained by redispersing the washed product in methanol using ultrasound (Elmasonic S100H ultrasonic bath, 550 W).

Preparation of HKUST-1 nanoparticles. HKUST-1 particles were synthesized according to the literature.⁴⁷ H₃BTC (0.738 g, 3.44 mmol) was dissolved in ethanol (14 mL) and DMF (42 mL) and combined with PAA (2.21 g, 1.23 mmol). To this mixture, a solution of Cu(OAc)₂ · H₂O (0.7 g, 3.44 mmol) in 28 mL deionized water was added under vigorous stirring, which rapidly induced the formation of a blue precipitate. After 30 min, the product was separated from the reaction mixture by centrifugation and washed in DMF, ethanol and deionized water for at least 3 times. Stable colloidal suspensions of HKUST-1 were obtained by redispersing the washed product in DMF using ultrasound.

Preparation of CAU-1-NH₂ nanoparticles. CAU-1-NH₂ particles were synthesized by a modified literature protocol.⁴⁸ A mixture of H₂BDC-NH₂ (0.087 g, 0.468 mmol) and AlCl₃ · 6H₂O (0.348 g, 1.44 mmol) was suspended in 3.175 mL methanol in a microwave tube (Biotage, 2-5 mL glass reactor) and sealed with a septum. After a pre-stirring time of 10 s, the reaction mixture was heated under stirring in a microwave oven (Biotage Injector) for 6 min at 145 °C. The reaction mixture was then rapidly cooled to ambient temperature using a forced air cooler, yielding a milky yellow dispersion. The product was separated from the reaction mixture by centrifugation and washed in methanol for 5 times. Stable colloidal

suspensions of CAU-1-NH₂ were obtained by redispersing the washed product in methanol using ultrasound.

Preparation of TiO₂ nanoparticles. TiO₂ particles were synthesized according to the literature.⁴⁹ Ti(OEt)₄ (6.25 mL) was slowly added to HNO₃ (0.1 M, 37.5 mL) under stirring and heated to 80 °C for 8 h. After cooling to room temperature, the opalescent mixture was sonicated for at least 3 h. Stable colloidal suspensions of TiO₂ were obtained by repeated collection of the product by centrifugation, washing and finally redispersing in methanol using ultrasound.

Fabrication of TiO₂/MOF Bragg stacks. Multilayer stacks consisting of thin MOF (MOF = ZIF-8, HKUST-1, CAU-1-NH₂) and TiO₂ layers were obtained analogous to the literature³⁵ by spin-coating the respective colloidal suspensions alternately on silicon substrates, beginning with either TiO₂ (referred to as “TiO₂/MOF BS”) or a MOF layer (referred to as “MOF/TiO₂ BS”). Prior to film deposition, silicon substrates (1x1 cm²) were treated with piranha acid (96% H₂SO₄/30% H₂O₂, 2:1) for 1 h, rinsed intensively with water, dried under nitrogen stream and plasma-cleaned (Femto plasma cleaner, Diener Electronic GmbH, air, 100 W) for 5 min. A rotational speed of 3000-4000 rpm for 30-60 s was used for the deposition of the layers, while the acceleration speed was fixed to 1500 rpm⁻¹. The film thickness was adjusted by the particle concentration in the suspensions and by multiple coating steps. After each deposition, the film was annealed at 40 °C (for BSs containing CAU-1-NH₂) or 200 °C (all other BSs), respectively, for 15 min.

Fabrication of Tandem MOF Bragg stacks. Multilayer stacks consisting of thin layers of two different MOFs (christened ZIF-8/HKUST-1 BS and ZIF-8/CAU-1-NH₂ BS, respectively) were obtained by spin-coating the respective colloidal suspensions alternately on silicon substrates, beginning with ZIF-8. The cleaning process of the substrates and the fabrication of the Tandem MOF BSs were conducted similarly to the fabrication of TiO₂/MOF BSs.

Characterization. X-ray diffraction (XRD) patterns of powders were collected using either a Huber G670 diffractometer in Guinier geometry or a Stoe Stadi P diffractometer with an image plate detector system in transmission with Ge(111)-monochromated Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Data were collected between 5° and 45°. Infrared (IR) spectroscopy for bulk material was carried out with the help of either a Perkin Elmer Spektrum BX II spectrometer including an attenuated total reflectance unit or a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range of 4000-650 cm⁻¹. IR spectra of BSs were detected with a Nicolet iN10 IR microscope (Thermo Scientific) in the spectral range of 4000-675 cm⁻¹. Scanning electron (SE) micrographs were recorded either with a Merlin (Zeiss) FE-SEM or a JEOL JSM-6500F SEM equipped with an Oxford EDX (energy dispersive X-ray) analysis system. EDX analysis was performed using either the Oxford EDX system or a Philips ESEM XL 30 with an EDAX NEW XL-30 detection unit. Argon (nitrogen) adsorption/desorption isotherms of the bulk material were recorded at 87 K (77 K) with either an Autosorb iQ instrument (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida, USA) or with a BELSORP-max apparatus (BEL JAPAN INC.) Samples were outgassed in vacuum at 100 °C for 12 h (ZIF-8, HKUST-1, TiO₂) or at 130 °C for 3 h (CAU-1-NH₂). Apparent specific surface areas

were calculated by using the BET method as described in the literature.⁵⁰ Micropore volumes were calculated from the adsorption branch at $p/p_0 = 0.5$. For liquid state ¹H-NMR (nuclear magnetic resonance) investigations, the samples were dissolved in a solution of 5% NaOD in D₂O. The NMR spectra were recorded on a Bruker DRX500 NMR spectrometer operating at 500 MHz. Elemental analysis was carried out on a Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. Ellipsometric measurements were carried out using a Woollam M2000D at angles of 65°, 70° and 75° in the spectral range of 190-1000 nm. The data were fitted between 300 nm and 1000 nm. Further fitting details are provided in the Supporting Information. Sorption reflectance measurements were recorded with the same instrument using *s*-polarized light at an incident angle of 75°, whereas a fiber optic spectrometer (USB2000+, Ocean Optics) integrated with an optical light microscope (DM2500 M, Leica) was used for time-dependent reflection measurements. Further sorption measurement details are provided in the Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of TiO₂/MOF Bragg stacks and Tandem MOF Bragg stacks. The fabrication of MOF-based BSs was pursued by alternately spin-coating colloidal suspensions of the MOFs ZIF-8, HKUST-1 and CAU-1-NH₂ and/or the high-RI material TiO₂, yielding either BSs consisting of a single MOF species periodically stacked with TiO₂, or purely MOF-based BSs (denoted as “Tandem MOF BSs”) in the following). For the fabrication of the Tandem MOF BSs, we used the combinations ZIF-8/HKUST-1 and ZIF-8/CAU-1-NH₂, each starting with ZIF-8 as the first layer. XRD patterns of the MOF particles gained before film deposition are depicted in Figure 1a-c. Apart from peak broadening, which we attribute to the small particle size of the MOFs, the patterns show good agreement with the respective simulated patterns of the MOFs.

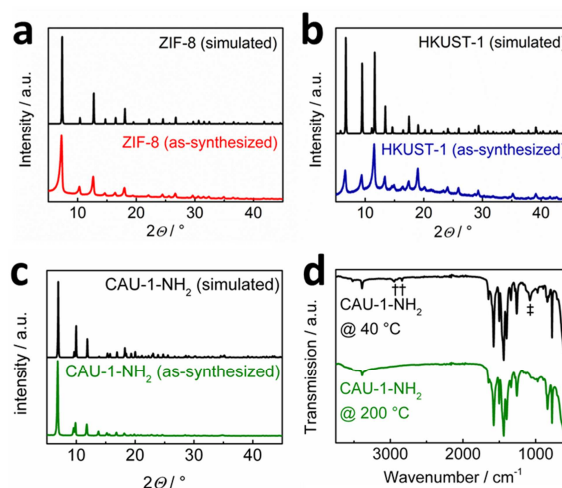


Figure 1. Powder XRD patterns of (a) ZIF-8 nanoparticles (red), (b) HKUST-1 nanoparticles (blue), (c) CAU-1-NH₂ nanoparticles (green) and respective simulated XRD patterns (black). (d) IR spectra of CAU-1-NH₂ after different thermal treatments. IR bands corresponding to CH- and CO stretching vibrations of methoxy groups are marked by † and ‡, respectively.

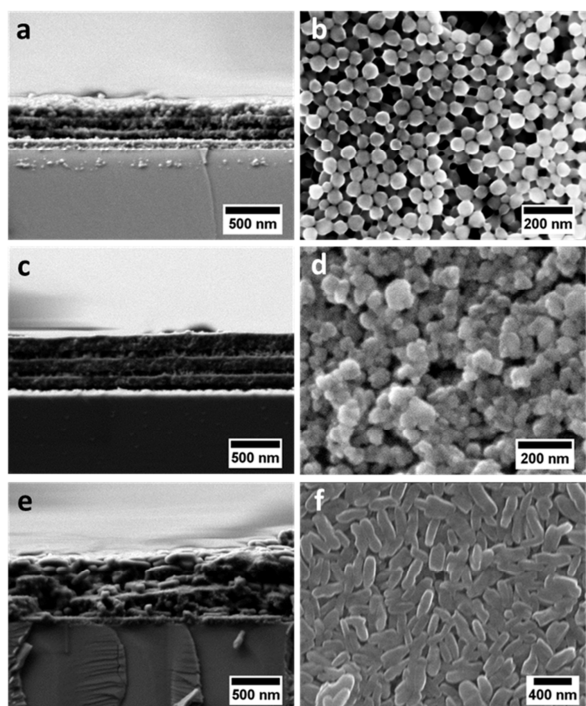


Figure 2. Cross-sectional SEM images of TiO₂/MOF BSs and topviews of MOF nanoparticles on silicon substrates. (a) TiO₂/ZIF-8, (b) ZIF-8, (c) TiO₂/HKUST-1, (d) HKUST-1, (e) TiO₂/CAU-1-NH₂, (f) CAU-1-NH₂.

The BSs were annealed at 200 °C, except for CAU-1-NH₂ based BSs, in order to remove residual solvent molecules from the porous structures as well as to enhance their mechanical stability. In contrast to HKUST-1 and ZIF-8 based BSs, the respective CAU-1-NH₂ multilayers were dried at 40 °C to retain their composition, as CAU-1-NH₂ was shown to undergo a post-synthetic transformation from [Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(BDC-NH₂)₃] to [Al₄(OH)₆(BDC-NH₂)₃] in air at elevated temperatures.⁴⁸ We observed the reported post-synthetic exchange of methoxy by hydroxy groups upon heating at 200 °C, as evidenced by the reduction of the IR bands for the aliphatic C-H stretching vibrations at 2950 and 2840 cm⁻¹ as well as for the C-O stretching vibration at 1080 cm⁻¹ (see Figure 1d). The respective IR spectra for ZIF-8 and HKUST-1, confirming the retention of these structures after heating at 200 °C, are shown in Figure S4 (Supporting Information). Besides IR spectroscopy, argon and nitrogen sorption experiments were conducted for further characterization of the bulk material (MOFs and TiO₂). The respective isotherms and derived specific surface areas and micropore volumes are provided in the Supporting Information (Figure S5 and Table S3). Bulk CAU-1-NH₂ was also characterized by CHNS and EDX analysis as well as NMR spectroscopy to obtain the detailed composition of the material. As-obtained CAU-1-NH₂ was washed in methanol instead of water to keep the dispersion stable for the spin-coating process. Therefore, some of the amino groups are still protonated with Cl⁻ acting as a counter ion.⁴⁸ According to the analytical data, the precise formula sum of the product washed in methanol and dried in air is [Al₄(OH)_{2.34}(CH₃O)_{3.66}(BDC-NH₂)_{1.68}(BDC-

NH₃)_{1.19}(BDC-NHCH₃)_{0.13}]·1.19Cl·H₂O. Despite the large counter ions, the pores are still accessible, which was demonstrated by the nitrogen sorption experiments. The results of NMR spectroscopic measurements, elemental analysis and EDX analysis are presented in the Supporting Information (Figure S6, Tables S4 and S5).

The realization of the multilayered structures is illustrated by cross-sectional SEM. Representative three-bilayer stacks for each investigated TiO₂/MOF combination as well as top-view images of MOF single layers are shown in Figure 2, while the respective Tandem MOF BSs are presented in Figure 3 (see also Figures S1 and S2, Supporting Information).

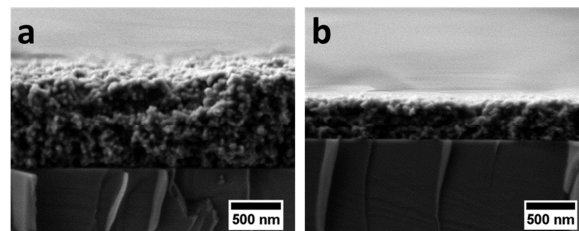


Figure 3. Cross-sectional SEM images of a (a) ZIF-8/HKUST-1 BS and a (b) ZIF-8/CAU-1-NH₂ BS on silicon substrates.

The successful integration of the different MOF species is demonstrated by the particulate appearance of the films, reflecting the characteristic morphology of the MOFs. For the ZIF-8/HKUST-1 BS, the discrimination of the individual layers is impeded, as both types of MOF nanoparticles exhibit similar sizes and the scattering contrast is low due to only marginal differences in electron density. To confirm the presence of all MOFs, we used EDX analysis and recorded IR spectra for all BSs on Si substrates which ascertain the successful integration and retention of the MOF structures (Figure S3 and Table S1, Supporting Information). Besides, we determined the effective RI and thickness of single MOF layers using spectroscopic ellipsometry (Table S2, Supporting Information).

Vapor sorption and optical sensing with MOF based Bragg stacks. The combination of high- and low-RI materials in a multilayer, such as TiO₂ and a MOF, creates a periodic lattice in one dimension which strongly scatters photons with wavelengths commensurate with the lattice period. The periodic potential thus gives rise to the formation of a photonic bandgap preventing light with particular frequencies from travelling through the BS. According to the Bragg-Snell law for normal incidence, the position of the diffraction maximum λ can be modulated by varying the optical thickness of the layers, i.e. the product of the effective RI (n) and the physical thickness h of the layers, in response to external stimuli such as adsorption of analytes, according to⁵¹

$$m\lambda_{max} = 2(n_L h_L + n_H h_H)$$

Here, the parameters for the low- and high-RI-material are marked with L and H , respectively, and m is the diffraction order. Due to a change in the RI contrast caused by infiltration with an analyte, the response to a stimulus can be detected by changes in the reflectance spectrum or even by the naked eye through a color change of the BS.

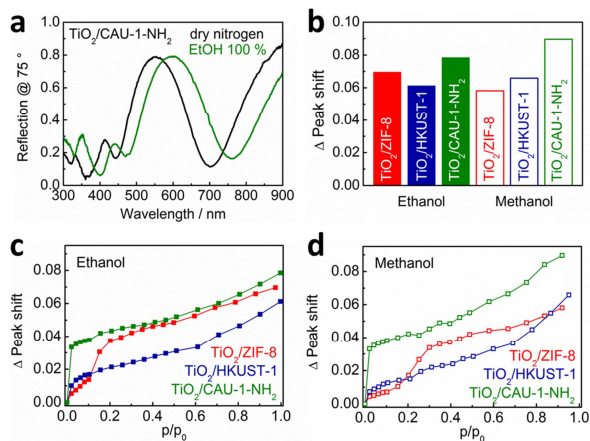


Figure 4. (a) Reflectance spectra for a $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$ BS kept in dry nitrogen and upon the adsorption of ethanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$). (b) Normalized peak shifts for TiO_2/MOF BSs upon the adsorption of ethanol and methanol, respectively, at the highest partial pressure. (c) and (d) Optical adsorption isotherms for TiO_2/MOF BSs for ethanol and methanol vapor, respectively, at various partial pressures.

In order to evaluate whether our hybrid structures are suitable as sensing systems combining both sensitivity and selectivity, we exposed our TiO_2/MOF BSs to different organic vapors and monitored the response with the help of spectroscopic ellipsometry. In Figure 4a, exemplary reflectance spectra of a $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$ BS show a significant optical shift upon exposure to ethanol at saturation pressure ($p/p_0 \approx 1$). The respective spectra of $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ and $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$ BSs as well as the response of all TiO_2/MOF BSs to methanol are presented in Figures S7 and S8 (Supporting Information). The structures show pronounced shifts upon exposure to both ethanol and methanol, which illustrates the sensitivity of all three TiO_2/MOF BSs toward the investigated analytes. It should be noted that the shift of the Bragg maximum positioned at higher wavelengths is generally larger compared to Bragg maxima at lower wavelengths owing to the larger thickness of the layers. We thus calculated the normalized shifts to make the responses more comparable, and these are presented in Figure 4b (for calculation details see Supporting Information). The calculated values for the adsorption of ethanol, for instance, are 0.070 for $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$, corresponding to a shift of 53.5 nm, 0.061 (41.3 nm) for $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$ and 0.079 (53.8 nm) for $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$. According to this chart, $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$ and $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ show opposite trends in the shifts and, hence, sensitivities toward ethanol and methanol, respectively, whereas $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$ outperforms the other BSs for both sorptives. The difference in sensitivity of HKUST-1 based PCs for ethanol and methanol is in agreement with the findings reported by Wu *et al.*,³⁹ where HKUST-1 opal structures show a slightly larger shift upon the adsorption of methanol than for ethanol. According to Wu,³⁸ the sensitivity of HKUST-1 based PCs appears to be significantly lower in general in comparison to ZIF-8 based structures, which seems to be in contrast to our observations. A reason for the apparent discrepancy in sensitivity for different sorption studies may be the difference in the thickness of the investigated films (e.g. 20 μm for HKUST-1 opals,³⁸ $< 1 \mu\text{m}$ for our TiO_2/MOF BSs)

as well as different textural properties and porosities. Another reason could be the presence or absence of residual water contents during the sensing experiments, as the degree of humidity greatly influences the sorption capacity of HKUST-1 toward other analytes.⁵² The high sensitivity of CAU-1- NH_2 based BSs toward the investigated alcohols, nevertheless, is in good agreement with the response demonstrated for CAU-1 coated QCM electrodes.^{53,54}

By plotting the peak shift of TiO_2/MOF BSs as a function of vapor pressure, optical vapor adsorption isotherms are obtained which demonstrate the adsorption performance of the different MOF BSs in the presence of ethanol (Figure 4c) and methanol (Figure 4d). Hence, the sensing performance may be evaluated, i.e. adsorption capacity and selectivity of the individual MOFs. The ZIF-8 based BS shows an S-type isotherm at lower pressures, which is in agreement with the literature for ZIF-8 adsorption studies.^{35,55,56} This particular shape is often associated with a certain flexibility of the framework induced by the interaction with analytes, which may result in the uptake of molecules with even larger diameters than the pore entrances of ZIF-8.⁵⁷ According to Zhang⁵⁵ and Remi,⁵⁶ the adsorption isotherms of various alcohols are shifted to lower pressures with increasing chain length. Here, the uptake for ethanol is shifted to $p/p_0 \approx 0.1$. For methanol, despite its smaller diameter, the isotherm shifts to $p/p_0 \approx 0.2$ which may originate from its larger polarity in comparison to ethanol.⁵⁵ The slow, but continuous increase of the curve at even higher partial pressures is attributed to the textural porosity of both TiO_2 and ZIF-8 layers.³⁵ HKUST-1 and CAU-1- NH_2 BSs both

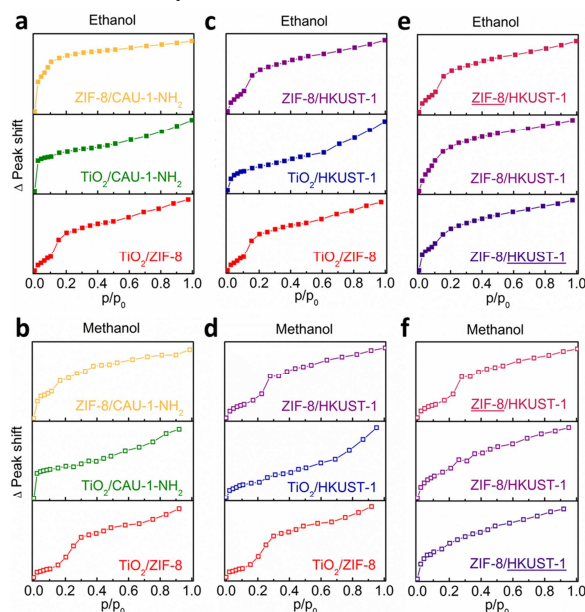


Figure 5. (a) Ethanol and (b) methanol sorption isotherms of a ZIF-8/CAU-1- NH_2 BS in comparison to the respective isotherms of $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ BSs. (c) Ethanol and (d) methanol sorption isotherms of a ZIF-8/HKUST-1 BS in comparison to the respective isotherms of $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$ and $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ BSs. (e) Ethanol and (f) methanol sorption isotherms of three ZIF-8/HKUST-1 BSs with different layer thicknesses. The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from top to bottom, while the HKUST-1 content is increased (highlighted by underlines).

show a steep increase at very low vapor pressures associated with the instant uptake of the analytes in the micropores and in agreement with the rather hydrophilic nature of both MOF structures, as well as a continuous increase at higher pressures owing to textural porosity. Compared to the HKUST-1 BS, the CAU-1-NH₂ BS shows a significantly larger shift at low vapor pressures for both sorptives. The shape of the ethanol sorption isotherm for TiO₂/CAU-1-NH₂ is in good agreement with the isotherm of CAU-1 thin films on QCM gold electrodes,⁵⁴ which is indicative of a MOF-dominated sensing performance of the BS. On the contrary, the continuously increasing curve of the isotherms of TiO₂/HKUST-1 at $p/p_0 > 0.1$ indicates the presence of a comparatively high fraction of textural porosity. This finding may be explained by the small particle size and at the same time broad size distribution of HKUST-1 (≤ 50 nm), in contrast to the rice-grain like appearance of CAU-1-NH₂ particles (up to 400 nm in length) which may form more densely packed layers. Referring to the apparent discrepancy in sensitivity for different HKUST-1-based sensing PCs as discussed above, the sorption isotherms presented here confirm the lower adsorption capacity of HKUST-1 in comparison to the other MOFs ZIF-8 and CAU-1-NH₂.

With regard to the fabrication of highly selective sensing systems and to in order to implement an analyte-specific “fingerprinting” approach, we extended our library of MOF-based BSs by combining different MOF species within one multi-layer platform. In order to evaluate the sensing performance of our Tandem MOF BSs, we conducted similar sorption measurements as for the TiO₂/MOF BSs (see Figures S9-S12 for reflectance spectra, Supporting Information). In Figure 5, the ethanol and methanol sorption isotherms of TiO₂/MOF BSs (MOF = ZIF-8, CAU-1-NH₂) are presented in comparison to ZIF-8/CAU-1-NH₂. The ethanol sorption isotherm (Figure 5a) for the Tandem MOF BS shows characteristic features of the isotherms for the respective TiO₂/MOF BSs: At very low partial pressures (< 0.1) a steep increase is observed similarly to the increase for TiO₂/CAU-1-NH₂, whereas at $p/p_0 = 0.1$ another step is observed comparable to the step for TiO₂/ZIF-8. This finding suggests an enhancement in analyte specificity *via* the combination of two different MOFs, which is corroborated by the methanol sorption isotherm of the Tandem MOF BS (Figure 5b). Here, a shift of the second step from $p/p_0 = 0.1$ to $p/p_0 = 0.2$ in comparison to the ethanol sorption isotherm is observed, which matches well with the sorption data obtained for TiO₂/ZIF-8. Besides, we observe another step at $p/p_0 < 0.1$, matching with the response of TiO₂/CAU-1-NH₂ toward methanol at very low partial pressures. In order to probe the versatility of our MOF systems, we conducted similar adsorption experiments with another hetero-structure (ZIF-8/HKUST-1) and compared them to the adsorption isotherms measured for TiO₂/ZIF-8 and TiO₂/HKUST-1 (Figure 5c and 5d). The isotherms for ZIF-8/HKUST-1 show the characteristic features of the respective single component BSs which are, however, less pronounced than in the case of ZIF-8/CAU-1-NH₂. We rationalize this observation with the different adsorption capacities of the MOFs: By taking into account the low adsorption capacity of HKUST-1 which we deduce from the sorption data of the bulk material (Figure S5 and Table S3, Supporting Information), the signal for the uptake in the pores of HKUST-1 is likely overlapped by the comparatively larger signal caused by the interaction of the

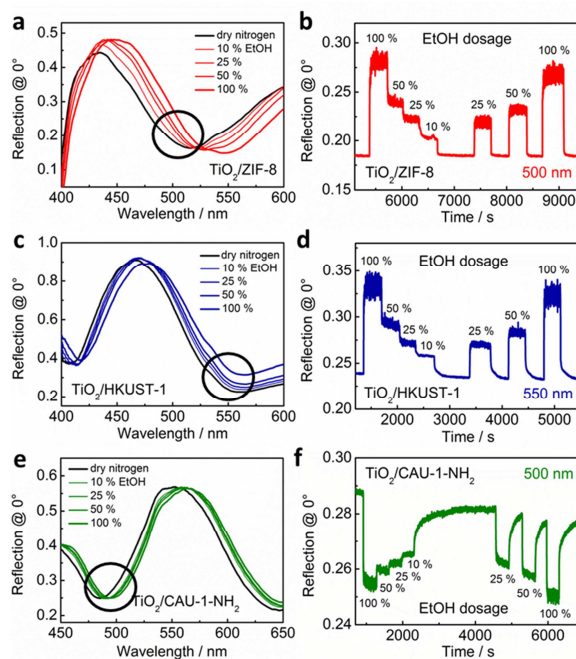


Figure 6. Reflectance spectra of TiO₂/MOF BSs and time-dependent responses of the BSs upon exposure to varying concentrations of ethanol vapor. (a) and (b) TiO₂/ZIF-8, (c) and (d) TiO₂/HKUST-1 and (e) and (f) TiO₂/CAU-1-NH₂. The response was monitored by recording the change in reflection at distinct wavelength positions (marked in the respective spectra).

sorptive with ZIF-8. By increasing the thickness of HKUST-1 layers which can be facily done through multiple spin-coating steps, the magnitude of the HKUST-1 response may increase as well. In order to test this assumption, we prepared a series of Tandem MOF BSs with different layer thicknesses of the individual MOFs and repeated the adsorption experiments. The realization of the multilayers and the integration of differing amounts of MOFs are confirmed by SEM and EDX analysis (Figure S13 and Table S1, Supporting Information). In Figure 5e, we depict exemplarily the adsorption performance of three ZIF-8/HKUST-1 BSs toward ethanol vapor with gradually increasing layer thicknesses of HKUST-1. At high ZIF-8 contents, two clearly distinguishable steps ($p/p_0 \leq 0.1$ and $p/p_0 \approx 0.1$) in the ethanol sorption isotherm are observed. When the thickness of the HKUST-1 layers is increased, however, the step height at $p/p_0 < 0.1$ seems to increase as well which is consistent with the larger amount of available HKUST-1 pores. We observed a similar trend when subjecting the BSs to methanol vapor (Figure 5f) as well as for ZIF-8/CAU-1-NH₂ BSs (see Figures S14 and S15, Supporting Information, for spectra and SEM images, respectively). These results point to the versatility of such MOF-based multilayers by tailoring the sorption properties toward a particular analyte through the judicious choice of the constituting MOF structures (“inner setting”) as well as by fine-tuning the dimensions of the individual layers (“outer setting”). The presence of multiple steps in the Tandem MOF BS isotherm occurring at similar partial pressures as for the individual TiO₂/MOF BSs suggests the combined, yet independent response of these MOFs.

Besides selectivity and sensitivity, a key issue of sensing devices is the recoverability of such systems including ease of sorptive removal within a reasonable amount of time, as well as preferably low response times toward small concentration changes. To probe the response time of our platforms, we exposed TiO₂/MOF BSs to different ethanol concentrations which were varied within short time intervals, and monitored the change in reflectivity at certain wavelength positions (Figure 6). According to the measurements presented in Figure 6, the reflectivity of all BSs changes within seconds when the concentration is altered in increments of $\geq 10\%$ and occurs reversibly with no apparent delay after concentration change. Depending on the MOF type, it takes a few seconds to reach at least 90 % of the final response, as can be deduced from the graphs (e.g. ~ 4.5 s, 7.7 s and 10.1 s from 0 % to 25 % ethanol dosage for TiO₂/ZIF-8, TiO₂/HKUST-1 and TiO₂/CAU-1-NH₂, respectively; see also Figure S16, Supporting Information). The initial response upon small concentration changes is hence fast (on the order of seconds) and produces clearly distinguishable signals.

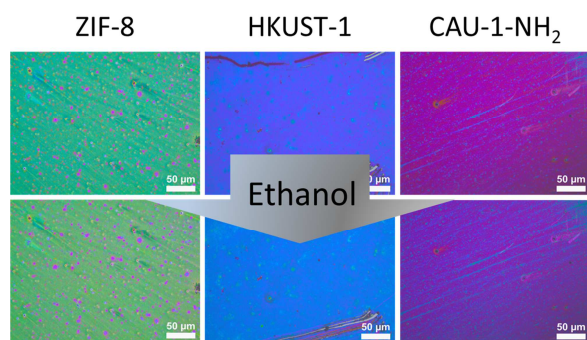


Figure 7. Photographic images of an array assembled from ZIF-8/TiO₂, TiO₂/HKUST-1 and TiO₂/CAU-1-NH₂ BSs, illustrating the color change of the array upon exposure to ethanol vapor (lower row) in comparison to pure nitrogen (upper row).

Building on the above observations concerning the sensing performance, i.e. selectivity, sensitivity and response time of our BSs, we pursued the fabrication of an arrayed setup assembled from multiple MOF-based multilayers. In general, arrayed sensing devices are built up of different sensing films arranged in a specific pattern. Depending on the transduction scheme, the sensor-analyte interaction generates a unique signature with enhanced analyte-specificity in comparison to the individual sensors, owing to the combinatorial response. As a first step toward such an array derived from photonic MOF multilayer structures, we arranged all three MOF-based BSs on a glass substrate in a home-built chamber (Figure S17, Supporting Information). In this chamber, a stream of nitrogen saturated with the analyte was injected, and the evolution of the color profile upon analyte uptake was monitored with a camera attached to the microscope. As illustrated in Figure 7, the PC array exposed to ethanol vapor shows a clearly visible color change in comparison to the array subjected to pure nitrogen. The response, i.e. color signature of a similar arrayed setup to a range of different analytes including water, 2-propanol and 1-hexanol is shown in Figure S18 (Supporting Information). We confirmed these changes by recording simultaneously the evolution of the reflection spectra for each BS (Figures S19-S21, Supporting Information), and determined

Table 1. Peak shifts for a PC array assembled from three TiO₂/MOF BSs upon exposure to different sorptives

Sorptive	Peak shifts ^a [nm]		
	TiO ₂ /ZIF-8	TiO ₂ /HKUST-1	TiO ₂ /CAU-1-NH ₂
Water	11	10	7
Ethanol	27	18	5
2-Propanol	25	21	6
1-Hexanol	9	6	0

^aValues derive from the respective reflection spectra shown in Figures S19-S21 (Supporting Information)

the respective spectral shifts for each sorptive. By assigning these values to the respective TiO₂/MOF BSs (Table 1), we obtain unique numerical codes being specific for each investigated analyte (see also Table S6, Supporting Information, for normalized shifts).

Our prototypic arrays hence show clearly visible color changes upon analyte exposure, and allow for the detection of different guest species by monitoring both the color profile and the respective reflectance spectra. Coupling of these two detection routes (i.e. color signature and reflection spectra) thus provides an effective tool to monitor adsorption events at low concentrations while the precision of the generated analyte-decoded signatures is enhanced owing to the dual readout. Our results thus demonstrate – in accordance with other transduction methods such as surface acoustic wave sensors⁴⁰ or workfunction based detection⁵⁸ – that MOF coatings possess excellent sensitivity in general. Moreover, coming along with the large variety of MOF structures, the use of MOFs as active components in PC sensors provides a convenient means to address general sensing issues such as mutually interfering analytes. This challenge could be met by choosing particular MOF types having the desired properties for low cross-responsivity such as gradually differing polarities. As an example, the terephthalic backbone of CAU-1-NH₂ offers the opportunity of post-synthetic and *in situ* modification⁴⁸ which can be used to tailor the affinity of the MOF BS toward particular target analytes.

CONCLUSION

In summary, we have presented the fabrication of photonic multilayers based on three prototypic MOFs (ZIF-8, HKUST-1, CAU-1-NH₂), which allow for the macroscopic optical detection of analyte-selective host-guest interactions occurring on the molecular level. Our fabrication strategy involves the alternate deposition of thin MOF or TiO₂ layers by spin-coating stabilized colloidal suspensions, yielding a number of different photonic heterostructures in terms of type and thickness of the individual layers. The sensing performance of our systems was analyzed by vapor sorption experiments at ambient conditions, which allow for both identifying and quantifying the analyte. While the shape of the optical adsorption isotherms of TiO₂/MOF BSs show the signature of the active MOF species, pointing to a MOF-dominated response, the isotherms of Tandem MOF BSs show enhanced complexity and, thus, increased analyte specificity. By simultaneously encoding multiple host-guest interactions in a single Bragg stack, we demonstrate the potential for MOF-based analyte

detection *via* multiplexing schemes. The influence of direct interfaces between two MOFs on their individual sorption behavior, along with the sequence of the multilayer, may however affect the sorption properties of the BS by leading to synergistic behavior or a slowdown in uptake. The sensing performance of our systems in terms of response time and recoverability was investigated by exposing an array of TiO₂/MOF BSs to different concentrations of ethanol, and response times on the order of 5-10 s (~90 %) were obtained. Furthermore, we have developed a MOF-based BS array to enhance the analyte-specific readout, similar to the color coding principles used in a biochip. The color pattern obtained after analyte exposure can then be used as an analyte-specific fingerprint. Future studies will focus on signal enhancement strategies and the identification and quantification of a target analyte out of analyte mixtures.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Characterization details for sorption measurements, evaluation of ellipsometric data, spectral shifts and response time; cross-sectional SEM images and EDX analysis of Bragg stacks; IR spectra of Bragg stacks and bulk MOFs; ellipsometric data of thin MOF layers; sorption data of bulk material; NMR data, elemental and EDX analysis of bulk CAU-1-NH₂; reflection spectra of Bragg stacks; photographic images of the array and sensing setup.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* b.lotsch@mpg.fkf.de

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. / All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding Sources

Financial support by the Max Planck Society, Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP-1362), the Fond der Chemischen Industrie (FCI), the cluster of excellence "Nanosystems Initiative Munich" (NIM), and the Center for NanoScience (CeNS) is gratefully acknowledged.

ACKNOWLEDGMENT

We thank Prof. T. Bein for granting access to the ellipsometer and V. Duppel, C. Minke, S. Hug and C. Argyo for their assistance with the material analysis.

REFERENCES

- (1) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Accounts Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- (2) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (3) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- (4) Haldar, R.; Maji, T. K. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9276.
- (5) Mohideen, M. I. H.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; McKinlay, A. C.; Li, Y.; Slawin, A. M. Z.; Aldous, D. W.; Cessford, N. F.; Düren, T.; Zhao, X.; Gill, R.; Thomas, K. M.; Griffin, J. M.; Ashbrook, S. E.; Morris, R. E. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 304.
- (6) Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- (7) Lammert, M.; Bernt, S.; Vermoortele, F.; De Vos, D. E.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8521.

- (8) Lee, J.-Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S.-B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- (9) Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6388.
- (10) First, E. L.; Gounaris, C. E.; Floudas, C. A. *Langmuir* **2013**, *29*, 5599.
- (11) Yang, Q.; Liu, D.; Zhong, C.; Li, J.-R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8261.
- (12) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042.
- (13) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- (14) Carné, A.; Carbonell, C.; Imaz, I.; MasPOCH, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 291.
- (15) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- (16) Flügel, E. A.; Ranft, A.; Haase, F.; Lotsch, B. V. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10119.
- (17) Cao, S.; Gody, G.; Zhao, W.; Perrier, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Zhao, D.; Cheetham, A. K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3573.
- (18) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- (19) Lu, Z.-Z.; Zhang, R.; Li, Y.-Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172.
- (20) Fletcher, A. J.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J.; Kepert, C. J.; Thomas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001.
- (21) Allendorf, M. D.; Houk, R. J.; Andruszkiewicz, L.; Talin, A. A.; Pikarsky, J.; Choudhury, A.; Gall, K. A.; Hesketh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404.
- (22) Henke, S.; Wieland, D. C. F.; Meilikhov, M.; Paulus, M.; Sternemann, C.; Yussenko, K.; Fischer, R. A. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6399.
- (23) Jiang, Y.; Huang, J.; Kasumaj, B.; Jeschke, G.; Hunger, M.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2058.
- (24) Zacher, D.; Schmid, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 176.
- (25) Biemmi, E.; Darga, A.; Stock, N.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 380.
- (26) Liu, J.; Zhang, F.; Zou, X.; Zhou, S.; Li, L.; Sun, F.; Qiu, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5784.
- (27) Schoedel, A.; Scherb, C.; Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7225.
- (28) Gliemann, H.; Wöll, C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 110.
- (29) Guo, H.; Zhu, Y.; Qiu, S.; Lercher, J. A.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4190.
- (30) Demessence, A.; Boissière, C.; Grosso, D.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7676.
- (31) Kobler, J.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A.; Bein, T. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1669.
- (32) Huang, C.-Y.; Song, M.; Gu, Z.-Y.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 4490.
- (33) Zybaylo, O.; Shekhan, O.; Wang, H.; Tafipolsky, M.; Schmid, R.; Johannsmann, D.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8093.
- (34) Lu, G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832.
- (35) Hinterholzinger, F. M.; Ranft, A.; Feckl, J. M.; Rühle, B.; Bein, T.; Lotsch, B. V. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10356.
- (36) Lu, G.; Farha, O. K.; Zhang, W.; Huo, F.; Hupp, J. T. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3970.
- (37) Lu, G.; Farha, O. K.; Kreno, L. E.; Schoenecker, P. M.; Walton, K. S.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4449.
- (38) Wu, Y.-N.; Li, F.; Zhu, W.; Cui, J.; Tao, C.-A.; Lin, C.; Han-nam, P. M.; Li, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12518.
- (39) Wu, Y.-N.; Li, F.; Xu, Y.; Zhu, W.; Tao, C.-A.; Cui, J.; Li, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10094.
- (40) Robinson, A. L.; Stavila, V.; Zeitler, T. R.; White, M. I.; Thornberg, S. M.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 7043.

- (41) Dickinson, T. A.; White, J.; Kauer, J. S.; Walt, D. R. *Nature* **1996**, *382*, 697.
- (42) Rakow, N. A.; Suslick, K. S. *Nature* **2000**, *406*, 710.
- (43) Hierlemann, A.; Gutierrez-Osuna, R. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 563.
- (44) Bonifacio, L. D.; Ozin, G. A.; Arsenaault, A. C. *Small* **2011**, *7*, 3153.
- (45) Yildirim, A.; Ozturk, F. E.; Bayindir, M. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 6384.
- (46) Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410.
- (47) Ranft, A.; Betzler, B. B.; Haase, F.; Lotsch, B. V. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9296.
- (48) Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Wack, J.; Senker, J.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4126.
- (49) Lotsch, B. V.; Scotognella, F.; Moeller, K.; Bein, T.; Ozin, G. A. *Proc. SPIE* **2010**, *7713*, 77130V.
- (50) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49.
- (51) Bonifacio, L. D.; Lotsch, B. V.; Puzzo, D. P.; Scotognella, F.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1641.
- (52) Van Assche, T. R. C.; Duerinck, T.; Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Calero, S.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18100.
- (53) Si, X.; Jiao, C.; Li, F.; Zhang, J.; Wang, S.; Liu, S.; Li, Z.; Sun, L.; Xu, F.; Gabelica, Z.; Schick, C. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4522.
- (54) Hinterholzinger, F.; Scherb, C.; Ahnfeldt, T.; Stock, N.; Bein, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4515.
- (55) Zhang, K.; Zhang, L.; Jiang, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25628.
- (56) Remi, J. C. S.; Rémy, T.; Van Hunskerken, V.; van de Perre, S.; Duerinck, T.; Maes, M.; De Vos, D.; Gobechiya, E.; Kirschhock, C. E. A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1074.
- (57) Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900.
- (58) Davydovskaya, P.; Pohle, R.; Tawil, A.; Fleischer, M. *Sens. Actuators B* **2013**, *187*, 142.

5 | Synthese neuer Metall-Bisphosphonate

Im Vergleich zu Carboxylatlinkern bieten Phosphonatlinker wegen der größeren Anzahl an Sauerstoffatomen und der Möglichkeit, die Deprotonierung und damit die Koordinationseigenschaften der Phosphonatgruppen durch den pH-Wert zu beeinflussen eine größere Vielfalt im Aufbau von Anorganisch-Organischen Hybridverbindungen. Diese reichen von unporösen Gerüsten^[184,185] über Schichtverbindungen^[46,186] bis hin zu porösen phosphonatbasierten MOFs.^[83,101,187]

Die kleinste anorganische Verbindung, die über zwei Phosphatgruppen verfügt und damit zum Aufbau von Gerüststrukturen geeignet wäre, ist die Diphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Die Salze der Diphosphorsäure werden auch Pyrophosphate genannt. Die P-O-P-Bindung der Pyrophosphate ist u. a. aus dem Energieträger der Natur, ATP (Adenosintriphosphat) bekannt. Methylenbisphosphonate (MBPs) sind organische Analoga der Pyrophosphate. Anstelle einer P-O-P-Bindung verfügen die MBPs über eine P-C-P-Bindung. Durch das Vorhandensein eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms können die Eigenschaften der MBPs durch den Einbau von bis zu zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen gesteuert werden. Die strukturelle Verwandtschaft von Pyrophosphat und Methylenbisphosphonat ist in Abbildung 5.1 herausgestellt.

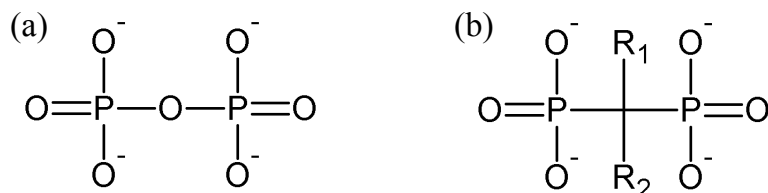


Abb. 5.1.: Strukturformeln von (a) Pyrophosphat; (b)Methylenbisphosphonat.

MBPs sind schon seit über 100 Jahren bekannt und finden aufgrund ihrer guten Koordinationsfähigkeit an Ca^{2+} -Ionen Anwendung als Wasserenthärter in industriellen Prozessen. Sie werden aber auch in der Kosmetik als Additive zur Hautpflege oder zur Verhinderung von sich festsetzenden Schaumrändern verwendet.^[188]

In der Medizin werden MBPs als Hemmer der Verkalkung von Haut, Nieren und Arterien einerseits und als Knochenresorptionsinhibitor andererseits eingesetzt. Die Wirkung als Verkalkungshemmer beruht vermutlich darauf, dass die Phosphonatgruppen an bestehende Calciumphosphatkristalle koordinieren, damit die Oberfläche absättigen und so das Kristallwachstum und die Agglomeration von Calciumphosphatkristallen verhindern. Die Wirkung in der Unterbindung der Knochenresorption ist komplexer. Wegen der Ähnlichkeit zu Pyrophosphaten können nicht-stickstoffhaltige MBPs wie z.B. Etidronat oder Clodronat (vgl. Abb. 5.2) vom Körper in die Phosphatkette ATP-haltiger Metabolite eingebaut werden. Diese ATP-Analoga sind zelltoxisch und wirken unter anderem auf die Osteoklasten, welche die Knochenresorption ausführen. Stickstoffhaltige MBPs wie Zoledronat wirken auf den Zellstoffwechsel und tragen so zur Apoptose der Osteoklasten bei.^[189] Etidronat, das Anion der Etidronsäure (1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$, HEDP) gilt als das am längsten bekannte Methylenbisphosphonat und wird seit den 1960er Jahren in der Medizin eingesetzt.^[190] Mit der Hydroxygruppe bietet es im Vergleich zu anderen MBPs eine zusätzliche Koordinationsstelle an. In einer CSD-Recherche wurden 43 Veröffentlichungen mit Strukturen, die ein oder mehrere Metallkationen bzw. NH_4^+ und ein oder mehrere Anionen der Etidronsäure beinhalten, gefunden. Erstaunlicherweise ist trotz des Einsatzes als Wasserenthärter oder medizinischem Verkalkungsinhibitor bisher nur eine Kristallstruktur basierend auf Ca^{2+} -Ionen und Etidronat bekannt. In den meisten der in Tabelle 5.1 aufgeführten Verbindungen ist die Etidronsäure als ein- bis vierfach deprotoniertes Anion in die Kristallstruktur eingebaut. Aus diesem Grund wird die Etidronsäure in der Tabelle als H_4L abgekürzt. In den Fällen, in denen auch die Hydroxygruppe deprotoniert vorliegt, wird das Anion mit L^{*5-} benannt.

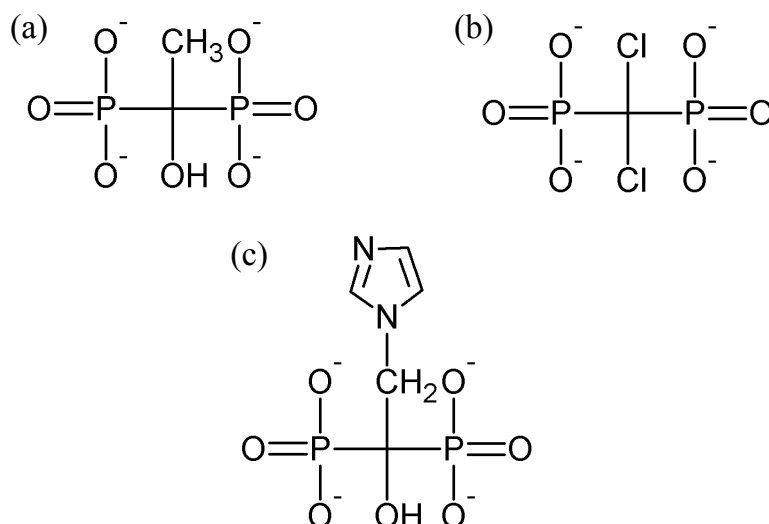


Abb. 5.2.: Strukturformeln von (a) Etidronat; (b) Clodronat; (c) Zoledronat.

Tab. 5.1.: CSD-Recherche zu Strukturen, die sowohl ein Anion der Etidronsäure als auch mindestens ein Metallkation enthalten. Strukturen mit Coliganden wie z. B. Aminen sind nicht aufgeführt (Stand: 20.08.2013). Um den Protonierungsgrad zu verdeutlichen, wird $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$ als H_4L beschrieben. Die Abkürzung L^{*5-} bezeichnet die Form von H_4L , bei der neben den Phosphonatgruppen auch die $-\text{OH}$ -Gruppe deprotoniert vorliegt ($(\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)^{5-}$).

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$P\bar{1}$	$a = 6.961(3) \text{ \AA}$ $b = 8.085(4) \text{ \AA}$ $c = 9.729(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.26(7)^\circ$ $\beta = 106.08(7)^\circ$ $\gamma = 60.33(5)^\circ$	Dimere aus CaO_8 - Polyedern zu Ketten verknüpft	[191], [192]
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}_6(\text{OH})_6(\text{L})_4(\text{HL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	$a = 19.543(2) \text{ \AA}$ $b = 16.606(2) \text{ \AA}$ $c = 14.491(2) \text{ \AA}$ $\beta = 116.156(4)^\circ$	Sechseringe aus GeO_6 - Oktaedern sowie isolier- te MgO_6 -Oktaeder	[193]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
Reihe isostruktureller Aluminiumphosphonate: $C_2H_{19}Al_{0.33}Na_{2.33}O_{14.16}P_2$; $C_2H_{19.05}Al_{0.33}Na_{2.33}O_{14.19}P_2$ $C_2H_{16.50}Al_{0.33}Na_3O_{13.25}P_2$; $C_2H_{19.67}Al_{0.33}Na_{2.33}O_{14}P_2$	$P\bar{3}$	$a = 17.776(4)$ - $17.981(6)$ Å $c = 8.823(4)$ - $8.876(4)$ Å	netzartige Schichten aus NaO_6 - und AlO_6 - Oktaedern	[194]
$[Sr(H_3L)_2] \cdot 4H_2O$	$C2/c$	$a = 18.411(9)$ Å $b = 12.769(6)$ Å $c = 8.323(5)$ Å $\beta = 100.72(6)^\circ$	Ketten kantenverknüpf- ter SrO_8 -Polyeder	[195]
$[K(H_3L)] \cdot 2H_2O$	$P\bar{1}$	$a = 7.499(1)$ Å $b = 11.015(2)$ Å $c = 6.679(3)$ Å $\alpha = 101.92(3)^\circ$ $\beta = 109.92(3)^\circ$ $\gamma = 78.03(1)^\circ$	Ketten aus KO_7 - Polyedern	[196]
$(NH_4)_2[Cu_3(HL)_2(H_2O)_4]$	$P2_1/n$	$a = 6.2137(13)$ Å $b = 14.7472(15)$ Å $c = 11.1802(12)$ Å $\beta = 105.834(15)^\circ$	Ketten aus quadratisch- planaren CuO_4 - und quadratisch-bipyrami- dalen CuO_5 -Einheiten	[197]
$[M(H_3L)(H_2L)] \cdot 5H_2O$ $M^{3+} = Y^{3+}, Tb^{3+} - Lu^{3+}$	$P2_1/n$	$a = 10.461(3)$ Å $b = 11.416(4)$ Å $c = 17.197(5)$ Å	Ketten aus isolierten MO_7 -Polyedern	[198]
$[Eu(H_2L)] \cdot 12H_2O \cdot H_3O$	$P\bar{1}$	$a = 10.0988(2)$ Å $b = 11.4846(1)$ Å $c = 11.9303(1)$ Å $\alpha = 99.637(1)^\circ$ $\beta = 91.277(1)^\circ$ $\gamma = 95.828(1)^\circ$	Ketten aus isolierten EuO_8 -Polyedern	[198]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{Nd}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 9.318(6) \text{ \AA}$ $b = 10.272(3) \text{ \AA}$ $c = 11.766(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.09(7)^\circ$ $\beta = 111.24(5)^\circ$ $\gamma = 98.50(4)^\circ$	Ketten aus isolierten NdO ₈ -Polyedern	[198]
$\text{Na}_4[\text{Ru}_2(\text{L})_2\text{Cl}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4[\text{Ru}_2(\text{L})_2\text{Br}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 7.5019(15) \text{ \AA}$ $b = 10.996(2) \text{ \AA}$ $c = 11.585(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 61.872(3)^\circ$ $\beta = 88.680(4)^\circ$ $\gamma = 77.460(4)^\circ$	Ketten aus gemischt-valen- [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ - Schaufelradeinheiten, verknüpft durch Cl ⁻ oder Br ⁻	[199]
$\text{K}_3[\text{Ru}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$P2_1/n$	$a = 9.4925(16) \text{ \AA}$ $b = 14.476(3) \text{ \AA}$ $c = 9.7163(16) \text{ \AA}$ $\beta = 113.348(3)^\circ$	isolierte gemischt-valen- te [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ -Schaufel- radeinheiten	[199]
$\text{Na}_7[\text{Ru}_2(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 11.4854(18) \text{ \AA}$ $b = 11.7200(18) \text{ \AA}$ $c = 11.7770(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 67.254(3)^\circ$ $\beta = 61.284(3)^\circ$ $\gamma = 64.113(3)^\circ$	Ketten aus gemischt-valen- [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ - Schaufelradeinheiten, a- nalog zu Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Cl] und Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Br] verknüpft durch [Fe(CN) ₆]	[199]
$[\text{K}_4\text{Na}_2\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$	$P\bar{1}$	$a = 11.951(3) \text{ \AA}$ $b = 6.220(1) \text{ \AA}$ $c = 11.789(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.166(11)^\circ$ $\beta = 108.944(15)^\circ$ $\gamma = 97.563(14)^\circ$	dichte Struktur	[200]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 23.3415(11) \text{ \AA}$ $b = 8.9555(4) \text{ \AA}$ $c = 9.2110(4) \text{ \AA}$ $\beta = 111.905(1)^\circ$	Ketten kanten- und eckenverknüpfter CuO_6 -Oktaeder	[201]
$[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	$P2_1/n$	$a = 10.451(2) \text{ \AA}$ $b = 11.395(3) \text{ \AA}$ $c = 17.173(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.28(1)^\circ$	Ketten aus LnO_7 -Polyedern, verknüpft durch Phosphonat-Gruppen	[202]
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$P2_1/c$	$a = 14.904(3) \text{ \AA}$ $b = 13.293(3) \text{ \AA}$ $c = 13.461(3) \text{ \AA}$ $\beta = 104.39(2)^\circ$	isolierte $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Cluster	[203]
$(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6\text{L}^*)_2]$	$Pnmm$	$a = 9.0500(3) \text{ \AA}$ $b = 19.4931(7) \text{ \AA}$ $c = 12.0533(4) \text{ \AA}$	je zwei Dimere kantenverknüpfter MoO_6 -Oktaeder eckenverknüpft über ein FeO_6 -Oktaeder	[204]
$(\text{NH}_4)_4(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6\text{L})_2] \cdot 7.67 \text{ H}_2\text{O}$	$Pnmm$	$a = 19.340(3) \text{ \AA}$ $b = 8.9709(15) \text{ \AA}$ $c = 12.180(2) \text{ \AA}$	je zwei Dimere kantenverknüpfter MoO_6 -Oktaeder eckenverknüpft über ein CrO_6 -Oktaeder	[204]
$(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_2\text{VO}_4(\text{L}^*)_2] \cdot 6.65 \text{ H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	$a = 17.531(3) \text{ \AA}$ $b = 19.863(3) \text{ \AA}$ $c = 12.896(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.480(3)^\circ$	drei kantenverknüpfte Dimere kantenverknüpfter MoO_6 -Oktaeder	[204]
$[\text{Na}_6\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{21}(\text{H}_3\text{O})_3$	$P\bar{3}$	$a = 17.974(4) \text{ \AA}$ $b = 17.974(4) \text{ \AA}$ $c = 8.853(4) \text{ \AA}$	netzartige Schichten aus NaO_6 und CrO_6 -Oktaedern	[205]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{CuRb}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 5.324(1) \text{ \AA}$ $b = 7.826(2) \text{ \AA}$ $c = 11.877(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.15(2)^\circ$ $\beta = 98.45(2)^\circ$ $\gamma = 91.47(2)^\circ$	Ketten eckenverknüpfter RbO_8 - und CuO_6 -Polyeder	[206]
$(\text{NH}_4)_8\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4[(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6)(\text{L}^*)_2]$	$P\bar{1}$	$a = 11.063(2) \text{ \AA}$ $b = 14.309(3) \text{ \AA}$ $c = 16.467(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.34(3)^\circ$ $\beta = 105.32(3)^\circ$ $\gamma = 101.98(3)^\circ$	Trimere kantenverknüpfter MoO_6 -Oktaeder	[207]
$[\text{Na}_6\text{Co}_7(\text{L})_2(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 10.712(2) \text{ \AA}$ $b = 11.203(2) \text{ \AA}$ $c = 12.311(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.62(3)^\circ$ $\beta = 86.29(3)^\circ$ $\gamma = 86.74(3)^\circ$	netzartige Schichten aus NaO_6 - und CoO_6 -Oktaedern	[208]
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 5.303(1) \text{ \AA}$ $b = 8.665(2) \text{ \AA}$ $c = 10.685(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.65(3)^\circ$ $\beta = 97.66(3)^\circ$ $\gamma = 100.50(3)^\circ$	Ketten aus CuO_6 -Oktaedern, verknüpft durch H_2L^{2-}	[209]
$[\text{K}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$P2_1/c$	$a = 12.530(1) \text{ \AA}$ $b = 12.143(1) \text{ \AA}$ $c = 12.787(1) \text{ \AA}$ $\beta = 108.95(1)^\circ$	Schichtverbindung mit trimeren Einheiten aus CuO_6 - und KO_8 bzw. CsO_8 -Polyedern	[210]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$\text{Na}_8[\text{CoMo}_4\text{O}_{12}(\text{L}^*)_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	$a = 9.660(3) \text{ \AA}$ $b = 22.381(8) \text{ \AA}$ $c = 10.441(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.049(5)^\circ$	dichte Struktur	[211]
$(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2(\text{L})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	$a = 10.0371(19) \text{ \AA}$ $b = 8.7358(16) \text{ \AA}$ $c = 10.6706(19) \text{ \AA}$ $\beta = 95.364(4)^\circ$	Schichtverbindung mit gemischt-valenten $[\text{Ru}_2(\text{L})_4]^{5-}$ -Schaufel- radeinheiten	[212]
$(\text{NH}_4)\text{Na}_4[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{HL})] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 11.980(4) \text{ \AA}$ $b = 13.876(3) \text{ \AA}$ $c = 19.410(6) \text{ \AA}$ $\beta = 106.03(2)^\circ$	dichte Struktur aus ecken- und kantenver- knüpften MoO_6 - und NaO_6 -Oktaedern	[213]
$\text{Na}_3[\text{Ru}_2(\text{L})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 19.285(5) \text{ \AA}$ $b = 9.528(3) \text{ \AA}$ $c = 10.050(3) \text{ \AA}$ $\beta = 96.499(5)^\circ$	Schichten aus $[\text{Ru}_2$ $(\text{L})_2]^{3-}$ -Schaufelradein- heiten, dreidimensional verknüpft durch NaO_6 - Oktaeder	[214]
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 16.650(9) \text{ \AA}$ $b = 9.229(5) \text{ \AA}$ $c = 17.650(9) \text{ \AA}$ $\beta = 114.98(4)^\circ$	Ketten aus quadratisch- pyramidalen CuO_5 -Ein- heiten, verknüpft durch H_2L^{2-}	[215], [216]
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 14.981(9) \text{ \AA}$ $b = 11.332(6) \text{ \AA}$ $c = 12.553(8) \text{ \AA}$ $\beta = 118.68(4)^\circ$	isolierte CuO_6 -Oktaeder	[217], [218]
$\text{Zn}_4[\text{Ge}_6(\text{OH})_4(\text{O})_2(\text{L})_6]$	$P2_1/c$	$a = 11.3999(6) \text{ \AA}$ $b = 17.1720(9) \text{ \AA}$ $c = 23.5338(12) \text{ \AA}$ $\beta = 99.288(1)^\circ$	Sechseringe aus ecken- verknüpften GeO_6 -Ok- taedern; je ein L^{4-} -Ion verbindet zwei der Ok- taeder	[219]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{L})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$	$P\bar{3}$	$a = 11.72(2) \text{ \AA}$ $b = 11.72(2) \text{ \AA}$ $c = 9.5309(10)^\circ$	achtzehngliedrige Ringe aus $(\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{O})\text{O}_3$ -Einheiten und kantenverknüpften NaO_6 -Oktaedern bzw. quadratisch-planaren $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Einheiten	[220]
$\text{Na}_8[\text{W}_6\text{O}_{17}(\text{L}^*)_2]$	$P2_1/n$	$a = 9.034(4) \text{ \AA}$ $b = 9.488(3) \text{ \AA}$ $c = 33.300(8) \text{ \AA}$ $\beta = 94.68(3)^\circ$	Ketten aus NaO_6 -Oktaedern, verknüpft durch WO_6 -Oktaederketten	[221]
$\text{M}_4[\text{M}_{12}\text{V}_{24}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{HL})(\text{L})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{64+n}] \cdot (88+y)\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	$P4_2/mbc$	$a = 23.9796(4) \text{ \AA}$ $b = 23.9796(4) \text{ \AA}$ $c = 16.0716(5) \text{ \AA}$	cyclische dreikernige $[\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})(\text{HL})(\text{L})_2]^{6-}$ -Anionen	[222]
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{L})_2] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	$a = 8.636(2) \text{ \AA}$ $b = 31.255(4) \text{ \AA}$ $c = 16.619(5) \text{ \AA}$ $\beta = 96.82(2)^\circ$	Schichtverbindung mit Kettenfragmenten aus sechskanten- und eckenverknüpften MoO_6 -Oktaedern	[223]
$(\text{NH}_4)_5[\text{MoO}_2(\text{L})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	$a = 9.232(1) \text{ \AA}$ $b = 15.375(3) \text{ \AA}$ $c = 9.260(1) \text{ \AA}$ $\beta = 98.23(1)^\circ$	isolierte MoO_6 -Oktaeder	[224]
$(\text{NH}_4)_{18}[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_6(\text{L})_6] \cdot 35 \text{ H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 31.040(5) \text{ \AA}$ $b = 17.1296(19) \text{ \AA}$ $c = 23.651(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.017(4)^\circ$	Zwölferringe aus MoO_6 -Oktaedern	[225]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[\text{K}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	$a = 14.8763(10) \text{ \AA}$ $b = 12.9487(8) \text{ \AA}$ $c = 13.3648(10) \text{ \AA}$ $\beta = 105.007(4)^\circ$	Schichten mit trimeren Baueinheiten aus ZnO_6 -, KO_7 - und KO_8 -Polyedern	[226]
$(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 9.916(4) \text{ \AA}$ $b = 8.785(3) \text{ \AA}$ $c = 6.264(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 103.80(3)^\circ$ $\beta = 99.22(3)^\circ$ $\gamma = 105.78(3)^\circ$	isolierte MoO_6 -Oktaeder	[227]
$[\text{Cu}_3(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 6.265(2) \text{ \AA}$ $b = 8.792(3) \text{ \AA}$ $c = 9.915(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.78(3)^\circ$ $\beta = 99.14(3)^\circ$ $\gamma = 103.81(3)^\circ$	Ketten aus CuO_6 -Oktaedern und quadratisch-pyramidalen CuO_5 -Einheiten	[228], [229]
$\text{Na}_5(\text{NH}_4)\text{V}[(\text{Mo}_2\text{O}_6)(\text{L}^*)_2]_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	$Pn\bar{m}$	$a = 8.964(3) \text{ \AA}$ $b = 19.451(4) \text{ \AA}$ $c = 12.282(3) \text{ \AA}$	dichte Struktur basierend auf Polyoxometallaten	[230]
$[\text{K}_6\text{MoO}_2(\text{L})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 9.189(2) \text{ \AA}$ $b = 9.681(2) \text{ \AA}$ $c = 13.750(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.899(4)^\circ$ $\beta = 71.041(4)^\circ$ $\gamma = 89.750(3)^\circ$	dichte Struktur	[231]

Fortsetzung auf nächster Seite

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterparameter	strukturelle Besonderheiten	Lit.
$[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 9.556(2) \text{ \AA}$ $b = 17.9278(13) \text{ \AA}$ $c = 9.5221(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.899(4)^\circ$ $\beta = 71.041(4)^\circ$ $\gamma = 89.750(3)^\circ$	Doppelschichten aus UO_7 -Polyedern, verknüpft über H_2L^{2-} -Anionen	[232]
$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{L})_2$ H_3O^+ kann ersetzt werden durch Na^+ , K^+ , Cs^+ oder Ag^+ -Ionen	$Cmc2_1$	$a = 18.5715(14) \text{ \AA}$ $b = 17.9278(13) \text{ \AA}$ $c = 9.5221(7) \text{ \AA}$	Kanäle aufgespannt aus UO_7 -Polyederringen; die Kationen befinden sich in den Kanälen	[232]
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Ru}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $(\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+})$	$P2_1/n$	$a = 12.8719(19) \text{ \AA}$ $b = 12.783(2) \text{ \AA}$ $c = 15.692(2) \text{ \AA}$ $\beta = 108.219(3)^\circ$	$[\text{Ru}_2(\text{L})_2]^{3-}$ -Schaufelrad-einheiten verknüpft durch LnO_8 -Polyeder	[233]
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Ru}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+},$ $\text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+},$ $\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	$C2/c$	$a = 12.376(4) \text{ \AA}$ $b = 14.501(5) \text{ \AA}$ $c = 15.451(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.416(3)^\circ$	Zickzackketten aus $[\text{Ru}_2(\text{L})_2]^{3-}$ -Schaufelrad-einheiten	[233]

5.1. Ergebnisse der Synthese neuer Metall-Bisphosphonate

5.1.1. Discovery of New Calcium Etidronates Employing Ultrasound Adapted High-Throughput Methods

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2014 in der Fachzeitschrift *Crystal Growth & Design*, ACS angenommen.^[234] Der Wiederabdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung der ACS. Reproduced with permission from

F. Niekel, N. Stock, *Crystal Growth & Design* **2013**, **2014**, *14*, 599-606. Copyright 2014 American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/cg401459a>

Diese Arbeit stellt eine Verknüpfung der im Arbeitskreis Stock etablierten Hochdurchsatzmethoden mit dem modernen Konzept der ultraschallgestützten Synthesen her. Mit dem experimentellen Aufbau basierend auf dem Ultraschallprozessor Hielscher UIP250-MTP mit Wasserbad wurde exemplarisch das System $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$ (HEDP)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ untersucht.

Zur erfolgreichen Anwendung kommerziell erhältlicher Zellkulturplatten im 24-Well-Format im Wasserbad des Ultraschallprozessors wurde der Boden der Platten mehrfach durchbohrt. So konnte ein gleichmäßiges Umfließen der Reaktionsgefäße mit dem Energietransmitter Wasser gewährleistet werden, um das Prinzip der Parallelisierung in der Hochdurchsatzsynthese sicherzustellen. Es wurden drei neue Verbindungen in Abhängigkeit des pH-Werts entdeckt. Die Strukturen zweier Verbindungen wurden aus Röntgenpulverbeugungsdaten gelöst und verfeinert. Das Pulverdiffraktogramm der dritten Verbindung wurde erfolgreich indiziert und die Gitterparameter verfeinert. Verbindung **1** ($[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) kristallisiert in einem weiten Bereich des Parameterraums im Sauren. Verbindung **2** ($[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$) entsteht bei neutralem pH und **3** ($[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$) im Basischen. Die ultraschallgestützten Synthesen wurden mit Synthesen unter statischen Bedingungen bei Raumtemperatur und bei 32 °C sowie mit Synthesen unter Bewegung des Reaktors bei Raumtemperatur verglichen. Es wurde beobachtet, dass die Synthesen unter Ultraschalleinfluss schneller ablaufen als die Vergleichssynthesen. Dieser Effekt konnte zum einen auf eine bessere Durchmischung der Edukte unter Ultraschalleinfluss und zum anderen auf das beschleunigte Auflösen fester Zwischenprodukte, welche nach Basenzugabe ausfielen, zurückgeführt werden.

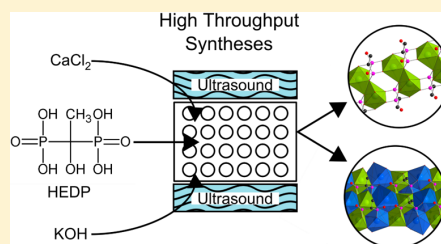
Discovery of New Calcium Etidronates Employing Ultrasound Adapted High-Throughput Methods

Felicita Niekel and Norbert Stock*

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

Supporting Information

ABSTRACT: The formation of calcium etidronates was investigated employing high-throughput ultrasonic synthesis. In the study of the system $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}_2/\text{H}_2\text{O/KOH}$ three new crystalline products were obtained in dependence of the deprotonation degree of the bisphosphonic acid HEDP (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}_2$) and the sonication time. In a large region of the parameter space and at short reaction times $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) forms. At higher pH $[\text{KCa}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) containing the asymmetrically deprotonated $\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3^{3-}$ ion and $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**3**) with the fully deprotonated ligand are obtained. The crystal structures of **1** and **2** were solved and refined from X-ray powder diffraction data. The thermal decomposition of the compounds was investigated. If exposed to moderate temperatures 1.5 water molecules per formula unit are removed from the crystal structure of **1** and the pseudopolymorphic compound $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]$ is formed [Uchtman *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1304–1310].



INTRODUCTION

Inorganic–organic hybrid compounds fascinate researchers due to their structural variety and their potential applications for example in catalysis,^{2–5} gas storage and gas separation.^{6–9} They are usually built up from an inorganic part, that is, metal ions or metal oxygen clusters, linked by a di- or polyfunctional organic ligand such as polycarboxylates,¹⁰ -phosphonates,^{11–13} -sulfonates,² -amines¹⁴ or ligands bearing more than one functional group capable of coordinating.^{15,16} Given the same combination of metal ion and linker molecule, metal phosphonates show a larger structural variety compared to metal carboxylates. Depending on the pH of the reaction mixture the phosphonate ligand's degree of deprotonation and therefore the coordination properties are strongly influenced.

With their P–C–P connection methylene bisphosphonates feature the shortest linkage between the two phosphonate functionalities of a bisphosphonic ligand, but they still offer a variety of possible organic functionalizations.¹⁷ Bisphosphonates are applied in clinical medicine for example as calcification inhibitors,^{18,19} in radio nuclide imaging of bones, or in therapy for diseases affecting the bone like Paget's disease and bone cancer.^{20,21} Etidronic acid (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}_2$, HEDP) is one of the oldest known bisphosphonic acids, and it has already been synthesized in the 19th century. It was first used for water softening and as soap scum preventer or for skin care in cosmetics.²² Due to the presence of the hydroxy functionality HEDP offers one additional coordination side which increases the structural variety over nonhydroxy functionalized methylene bisphosphonates. In a CSD database search 43 publications containing crystal structures with metal ions (M) and HEDP in

different degrees of deprotonation were found (Table S1). The crystal structures of the reported compounds are built up from different structural motifs ranging from isolated MO_x polyhedra to chains and layers and to densely packed structures. So far, only one calcium etidronate has been published ($[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]$).¹ In this compound, obtained by reaction of CaHPO_4 and $\text{Na}_2(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})$ or, as recently reported, by slow diffusion of HEDP through a Ca^{2+} containing alginate gel,²³ one phosphonate group of the linker coordinates to Ca^{2+} by two and the other phosphonate group by one oxygen atom. The hydroxy group also coordinates to the Ca^{2+} ions (Figure S1).

For the fast and efficient discovery of new compounds and the systematic investigation of large parameter spaces high-throughput methods have become a valuable tool.²⁴ They allow one to carry out several reactions in parallel with systematic changes of certain reaction parameters, while only small amounts of starting materials are necessary. In the syntheses of inorganic–organic hybrid compounds various parameters have been systematically investigated for example reactant concentrations,²⁵ pH,²⁶ ionic radii of the metal ions,²⁷ or the length or functionality of the organic moiety.^{15,28,29} The synthesis of inorganic–organic hybrid compounds has been explored with high-throughput methods in solvothermal reactions using conventional electric, and recently microwave assisted dielectric heating has also been employed.^{14,27,30}

Received: October 1, 2013

Revised: November 27, 2013

Syntheses applying ultrasound (US) make often use of the high temperatures (5000 K) and high pressures (>1000 atm) that occur in local “hot spots” which are due to cavitation. With fast heating and cooling rates ($>10^{10}$ K s⁻¹) the energy is rapidly transferred to the reaction mixture.³¹ These ultrasound effects make US assisted syntheses to an upcoming field in the syntheses of inorganic and inorganic–organic hybrid compounds due to accelerated reaction rates. The short duration of the high temperatures and pressures gives access to reactions requiring high activation energy but are not stable to high temperatures for long periods.^{32–37} Very recently the first results on the ultrasound-assisted high-throughput syntheses of metal phosphonocarboxylates were published.³⁸ In this work two compounds were discovered by screening different metal ions. Nevertheless, this work does not report a systematic investigation on the influence of pH and reaction time.

In this contribution, we focus on the detailed investigation of the pure phosphonate-based system CaCl₂/H₂O₃P-C(OH)-(CH₃)-PO₃H₂(HEDP)/H₂O/KOH applying the ultrasound adapted high-throughput methods. Of special interest are the influence of reaction time and the pH. Due to different degrees of deprotonation the latter should lead to different reaction products.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Etidronic acid (HEDP, 60% aqueous solution) was purchased from Aldrich, and calcium chloride hexahydrate (CaCl₂·6H₂O, p.a.) and potassium hydroxide (KOH, p.a.) were purchased from Grüssing. The chemicals were used without further purification. The high-throughput syntheses were performed employing a Hielscher UIP250MTP ultrasonic processor (200 W, 20 kHz) using 24 well cell culture plates (Greiner Bio-One) sealed with Greiner Bio-One viewseal. The ultrasound is evenly distributed through each well by the Hielscher UIP250MTP by using a water bath. To ensure the necessary even water flow around the individual reaction chambers the culture plates were modified by drilling holes of 3 mm diameter in the plates. Images of the modified 24 well plate and the employed Hielscher UIP250MTP ultrasonic processor can be found in the Supporting Information (Figure S2). The ultrasonic processor operated at an oscillation amplitude of 80% of the device's maximum output. The temperature of the water bath was checked before and after the syntheses. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were carried out on a Stoe Stadi P High-Throughput diffractometer equipped with an image plate detector operating in transmission geometry with Cu K α radiation. High resolution PXRD patterns were measured at beamline P08 at PETRA III, DESY, Hamburg. MIR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹. For the thermogravimetric analyses under air a NETSCH STA 409 CD analyzer was used with a heating rate of 4 K/min and an air flow rate of 75 mL/min. Elemental analyses were carried out with an Eurovektor EuroEA elemental analyzer. EDX analysis was performed applying a Philips ESEM XL 30 with an EDAX NEW XL-30 detection unit.

HT Experiments. The system CaCl₂/H₂O₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃H₂/H₂O/KOH was investigated with high-throughput methods under ultrasonic irradiation varying molar ratios of the reactants and the reaction time. For clarification of the different degrees of protonation HEDP will be in the following referred to as H₄L (H₂O₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃H₂). The starting materials were applied as aqueous solutions with the concentrations being [H₄L] = 1 mol/L, [CaCl₂] (obtained by dissolution of CaCl₂·6H₂O) = 2 mol/L and [KOH] = 2 mol/L. The reactant solutions were pipetted into the reaction chambers of the 24 well culture plates in the order 1. H₄L, 2. H₂O, 3. CaCl₂, 4. KOH. In all reactions the reaction volume was kept constant at 1.0 mL, and the concentration of H₄L was maintained at 0.2 mol/L. The culture plate was then sealed with Greiner Bio-One viewseal to prevent evaporation and spilling and covered with the

culture plates' lid. The culture plate was placed at room temperature in the water bath of the ultrasonic processor, and the air below the culture plate was removed. Ultrasonication was performed in continuous mode at an oscillating amplitude of 80% of the device's maximum output for different time periods (5, 10, 15, and 30 min). The temperature of the water bath rose from 18 to 21 °C ($t = 5$ min) and up to 32 °C ($t = 30$ min). Product recovery was performed via filtration. The products were dried in air at ambient temperature and subsequently identified by PXRD measurements. Details of the reactions are listed in the Supporting Information (Table S2).

For comparison of the experiments employing ultrasound with conventional reaction methods 24 well HT experiments were performed without sonication. Three different reaction conditions were investigated: The same reactant amounts as applied in the experiments under ultrasound irradiation were pipetted into the reaction wells of the culture plates. In one experiment the sealed culture plate was agitated using a IKA KS 260 shaker (300 rpm) for 0.5, 5, and 24 h at 19 °C. In two other experiments the respective culture plates were gently shaken before letting them stand undisturbed at 19 °C for 0.5, 5, and 24 h or at 32 °C for 5 and 24 h using a thermostatic water bath.

Product discovery and identification were performed as described for the experiments under ultrasound irradiation. Details of the reactions are listed in Table S3.

Optimum Reaction Conditions for Compound 1. The starting materials were used in equimolar amounts. By pipetting, 200 μ L of 1 mol/L H₄L, 600 μ L of H₂O, 100 μ L of 2 mol/L CaCl₂ and 100 μ L of 2 mol/L KOH (each 0.2 mmol) were introduced into the well of the culture plate. The pH of the reaction mixture was 1. Ultrasonication was performed for 30 min. The reaction can also be scaled up to a volume of 2 mL and performed without ultrasonication at room temperature overnight. Product purity was confirmed by elemental analyses (Anal. Calcd for [Ca(HO₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃H)(H₂O)]·2.5H₂O: C, 7.82; H, 4.27. Found: C, 7.87; H, 4.52) and EDX analysis (ratio Ca/K/P Calcd: 1/0/2. Found: 1.0/0/1.8). Yield (US), 26 mg (42%).

Optimum Reaction Conditions for Compound 2. The starting materials were applied in the molar ratios 2:1:6 (H₄L:CaCl₂:KOH). By pipetting, 200 μ L of 1 mol/L H₄L (0.2 mmol), 450 μ L of H₂O, 50 μ L of 2 mol/L CaCl₂ (0.1 mmol), and 300 μ L of 2 mol/L KOH (0.6 mmol) were introduced into the well of the culture plate. The pH of the reaction mixture was 7. Ultrasonication was performed for 30 min. The reaction can also be performed without ultrasonication at room temperature for 24 h. Product purity was confirmed by elemental analyses (Anal. Calcd for [KCa(HO₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃H)(H₂O)]·H₂O: C, 7.55; H, 2.85. Found: C, 7.65; H, 1.76) and EDX analysis (ratio Ca/K/P Calcd: 1/1/2. Found: 1.0/1.0/1.7). Yield (US), 27.8 mg (32%).

Optimum Reaction Conditions for Compound 3. The starting materials were applied in the molar ratios 1:1:6 (H₄L:CaCl₂:KOH). By pipetting, 200 μ L of 1 mol/L H₄L (0.2 mmol), 100 μ L of H₂O, 100 μ L of 2 mol/L CaCl₂ (0.2 mmol), and 600 μ L of 2 mol/L KOH (1.2 mmol) were introduced into the well of the culture plate. The pH of the reaction mixture was 13. Ultrasonication was performed for 30 min. Product purity was confirmed by elemental analysis (Anal. Calcd for [K₂Ca(O₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃H)(H₂O)₆]: C, 5.61; H, 3.77. Found: C, 5.62; H, 3.37) and EDX analysis (ratio Ca/K/P Calcd: 1/2/2. Found: 1.0/2.2/2.0). Yield (US), 22.5 mg (35%).

Structure Determination. The crystal structures of 1 and 2 were solved and refined from PXRD data obtained at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg. The samples were measured in 0.3 mm quartz capillaries at a wavelength of $\lambda = 0.825986$ Å. The measurements were carried out under nitrogen cooling. For the experimental setup of the beamline see ref 39. The PXRD pattern of 3 was also recorded at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg, but was measured without cooling. It was successfully indexed, and the lattice parameters were refined. All crystal data as well as the results of the refinements are summarized in Table 1. Selected bond lengths of 1 and 2 are given in the Supporting Information (Tables S4 and S5).

Table 1. Summary of the Crystallographic Parameters of the Structure Refinements of 1 ($[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) and 2 ($[\text{KCa}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$) and the Pawley Fit of 3 ($[\text{K}_2\text{Ca}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_6]$)

compound	1	2	3
formula sum	$\text{CaC}_2\text{H}_{13}\text{O}_{10.5}\text{P}_2$	$\text{CaC}_2\text{H}_9\text{KO}_9\text{P}_2$	$\text{CaC}_2\text{H}_9\text{K}_2\text{O}_{13}\text{P}_2$
space group	$\overline{P}1$	$P2_1/c$	$\overline{P}1$
$a/\text{\AA}$	5.7626(2)	11.3975(8)	6.649(2)
$b/\text{\AA}$	9.6720(5)	5.7560(4)	11.700(4)
$c/\text{\AA}$	10.8216(4)	15.409(1)	17.064(3)
$\alpha/^\circ$	76.150(3)	90	101.95(1)
$\beta/^\circ$	87.995(4)	94.012(7)	93.41(1)
$\gamma/^\circ$	72.813(4)	90	105.20(2)
$V/\text{\AA}^3$	559.04(4)	1008.4(1)	1244.2(6)
Z	2	4	
solution method	direct methods, Expo2009 ⁴⁰	direct methods, Expo2009 ⁴⁰	indexed with Expo2009 ⁴⁰
refinement method	least-squares Rietveld method ⁴¹	least-squares Rietveld method ⁴¹	least-squares Pawley method ⁴¹
R_{wp}	5.51	4.08	3.50
R_{bragg}	3.17	1.35	
GOF	0.420	0.304	1.14

CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION

$[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1). The crystal structure of **1** was determined from synchrotron powder X-ray diffraction data. The PXRD pattern was indexed, and the structure was solved in the space group $\overline{P}1$ using the software Expo2009.⁴⁰ The positions of the Ca^{2+} ion and the ligand's atoms as well as the position of the coordinating water molecule (OW1) were directly visible from the structure solution. This structural model was used as a starting model for refinement by the Rietveld technique using TOPAS-Academic 4.1⁴¹ in the 2θ range from 3.92 to 45° . The profile fitting was performed with a Thompson-Cox-Hastings profile function, and a simple axial model was applied. Preferred orientation was modeled using a fourth order spherical harmonics series. The positions of OW2 and OW4 were extracted from the difference Fourier Map implemented in TOPAS. The position of OW3 was set between two neighboring OW4 positions manually because a hydrogen bond was expected to connect the layers formed by Ca^{2+} and the H_2L^{2-} ions. The successful refinement confirms the correct positioning of OW3. Soft distance restraints were applied to the C–C, C–P, and C–O bonds as well as to selected P–O (P1–O1, O2, O3 and P2–O6) and one selected O··O bond which, based on the atomic distance, takes part in hydrogen bonding (OW2··O4). Another distance restraint was applied to the Ca1–OW1 bond.

$[\text{KCa}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). The crystal structure of **2** was also determined from synchrotron powder X-ray diffraction data obtained at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg. The PXRD pattern was indexed, and the structure was solved in the space group $P2_1/c$ using the software Expo2009.⁴⁰ The initial structural model was optimized using the software Materials Studio 5.0⁴² applying force field calculations. The universal force field (UFF) implemented in Materials Studio was used for energy minimization including the geometry optimization of the model. This structural model was used as a starting model for refinement by the Rietveld technique using TOPAS-Academic 4.1⁴¹ in the pattern range from 3.92 to $40^\circ 2\theta$. The profile fitting was performed with a Thompson-Cox-Hastings

profile function, and a simple axial model was applied. Preferred orientation was modeled using a fourth order spherical harmonics series. Soft distance restraints were applied to the C–C, C–P, C–O, and P–O bonds as well as to selected metal oxygen distances (K1–O4, K1–O5, Ca1–O3).

$[\text{K}_2\text{Ca}(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (3). The PXRD pattern of **3** was obtained from synchrotron diffraction at beamline P08, PETRA III at DESY, Hamburg. The powder pattern was successfully indexed using EXPO2009.⁴⁰ To confirm phase purity and for refinement of the obtained lattice parameters a Pawley Fit was performed using TOPAS -Academic 4.1⁴¹ in the pattern range from 3 to $45^\circ 2\theta$. Due to the low crystallinity of the sample the crystal structure of **3** could not be solved until now.

RESULTS AND DISCUSSION

HT Experiments. High-throughput methods were applied to the topical field of ultrasonic synthesis of new compounds. For the application of a commercially available ultrasound reactor only slight modifications had to be carried out to the utilized 24 well culture plates so that an even flow of the energy transmitting medium water could be ensured. Investigating the system $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2(\text{HEDP})/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ exposed to ultrasound for four different time periods three new crystalline compounds were discovered. The crystallization diagrams of all HT ultrasonic experiments are presented in Figure 1. The results are based on the characterization of the products by PXRD. The individual PXRD patterns are presented in the Supporting Information (Figure S5).

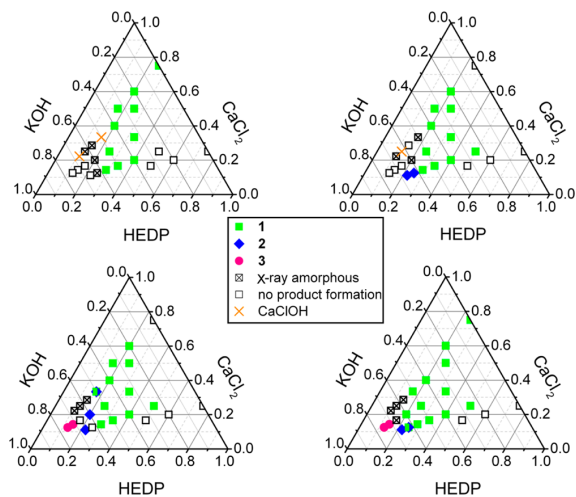


Figure 1. Crystallization diagrams of the system $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2(\text{HEDP})/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ at ultrasonication times of 5 min (top, left), 10 min (top, right), 15 min (bottom, left), and 30 min (bottom, right).

While title compound **1** forms in a large region of the parameter space even at short reaction times, compounds **2** and **3** only form in a narrow region upon the addition of larger amounts of KOH and after longer reaction times. Compound **2** was first observed after a reaction time of 10 min and compound **3** after 15 min. Compound **2** bearing the 3-fold deprotonated HL^{3-} ion ($(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)^{3-}$) forms

at a pH around 7, and compound 3 bearing the fully deprotonated L^{4-} ion ($(O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3)^{4-}$) forms under very basic conditions (pH 12–13). At the reaction times of 5 and 10 min in the basic region of the parameter space the crystalline intermediate $CaClOH$ was found which does not occur at longer reaction times (Figure 1). In addition X-ray amorphous products or phase mixtures are found. Compounds 2 and 3 are most likely to form upon dissolution of $CaClOH$ in the basic region of the parameter space which would explain the longer reaction times.

For comparison HT experiments in analogy to those applying ultrasound were performed. Two main effects can be presumed concerning the ultrasound assisted reactions. On the one hand, ultrasound leads to a better mixing of the reactants by agitation and rapid dissolution of solid starting materials or intermediates due to the formation of microjets.⁴³ On the other hand an increase of temperature was observed in the ultrasound assisted syntheses which can also influence the reaction progress toward faster crystallization or reactions with higher activation energies. Experiments were carried out at ambient temperature (19 °C) under static conditions for different time periods. The same experiments were repeated, but the reactor was agitated on a laboratory shaker. The possible influence of temperature was checked performing experiments at 32 °C. The crystallization diagrams of the experiments with reaction times of 5 and 24 h are presented in Figure 2. Crystallization diagrams of the experiments with a reaction time of 30 min and all PXRD patterns the diagrams are based on are given in Figures S4, S8, and S9.

Especially at high base concentrations the formation of crystalline solids is observed after extended reaction times in the experiments without the application of ultrasound. The formation of compound 1 can be observed in a larger area of the parameter space than compounds 2 and 3. The areas of formation for all three compounds are approximately the same in all experiments and agree with the areas of formation in the ultrasound-assisted experiments. Without the application of ultrasound the formation of unknown products or mixtures of the title compounds with an unknown product is observed in a few cases. Compound 3 does not form under static conditions at ambient temperature within 24 h, and at 32 °C it only forms after long reaction times (24 h). The formation of 3 is observed first after 5 h in the agitated reactor, while it is already present after 15 min when applying ultrasound (Figures 1 and 2). Comparing the experiments with a reaction time of 5 h, the formation of crystalline solids is enhanced when the reactor is agitated with 12 reaction vessels containing crystalline solids after 5 h vs nine reaction vessels for both nonagitated reactors. Combining these two main observations, the agitation seems to have a higher influence on the reaction kinetics than the temperature increase. The product formation under application of ultrasound is faster than that at ambient temperature even if the reactor is agitated. This could be attributed to the faster dissolution of precipitates that are formed as solid intermediates at the moment KOH is added to the reaction mixture. In the ultrasound assisted syntheses $CaClOH$ was identified as intermediate compound. The application of ultrasound facilitates the dissolution of the solid intermediates. A similar effect, the acceleration of the reaction rate by faster dissolution of a solid reactant, was observed recently by other members of our group.³⁸ The absence of nonidentified products in the ultrasound assisted syntheses can be explained by the better mixing through the agitation caused by ultrasound compared to

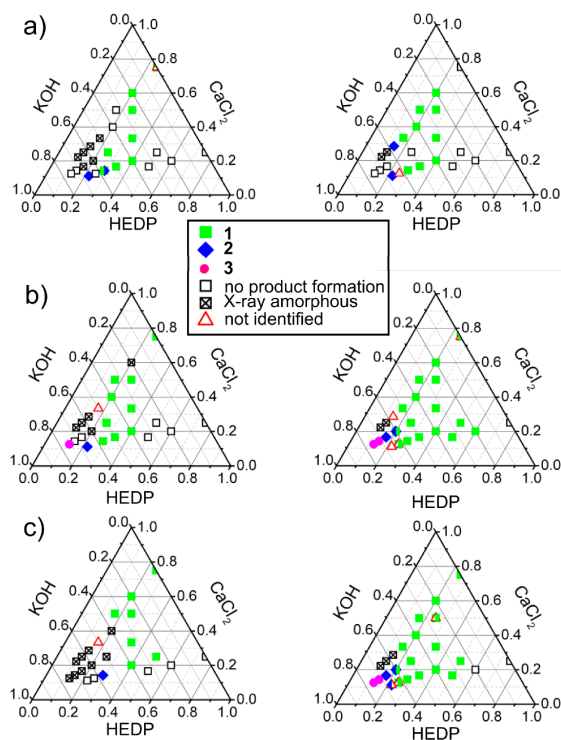


Figure 2. Crystallization diagrams of the system $CaCl_2/H_2O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H_2(HEDP)/H_2O/KOH$ obtained without ultrasonication at reaction times of 5 h (left) and 24 h (right). (a) corresponds to the static reaction conditions at 19 °C, (b) to the agitated reaction conditions at 19 °C, and (c) to the static reaction conditions at 32 °C.

the static reactions or the reactions applying a laboratory shaker.

Crystal Structures. Both, the crystal structures of 1 and 2 were solved and refined from PXRD data. The final Rietveld plots given in Figure 3 show a good agreement of the calculated powder patterns with the experimental data. The structure of 3 could not be solved until now, but the powder pattern could be indexed successfully and for proving the phase purity of 3 a Pawley fit was performed (Figure S10).

Structure Description of $[Ca(HO_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H)(H_2O)] \cdot 2.5H_2O$ (1). The asymmetric unit of 1 is composed of one Ca^{2+} and one H_2L^{2-} ($HO_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H$)²⁻ ion each as well as 3.5 water molecules per formula unit. One of the water molecules is coordinated to the Ca^{2+} ion (OW1), while the others (OW2, OW3, and OW4) take part in a rather complicated H-bonding pattern. Since the structure was solved from powder data, no hydrogen atom positions were refined. Thus, the proposed H-bonding pattern is based on the O··O distances listed in Table S4. Ca1 is coordinated by seven oxygen atoms (Figure S11) through P–O–Ca bonds (2xO2, O3, O5, and O6) and one C–O–Ca bond (O7). The coordination sphere is completed by the water molecule (OW1). One H_2L^{2-} coordinates to three Ca^{2+} ions each (Figure S9). Regarding the P–O–Ca bonds O3, O5, and O6 act as terminal ligand atoms, while O2 is a μ -O bridging atom connecting two CaO_7 polyhedra through one edge to form dimers which are interconnected via the phosphonate groups of

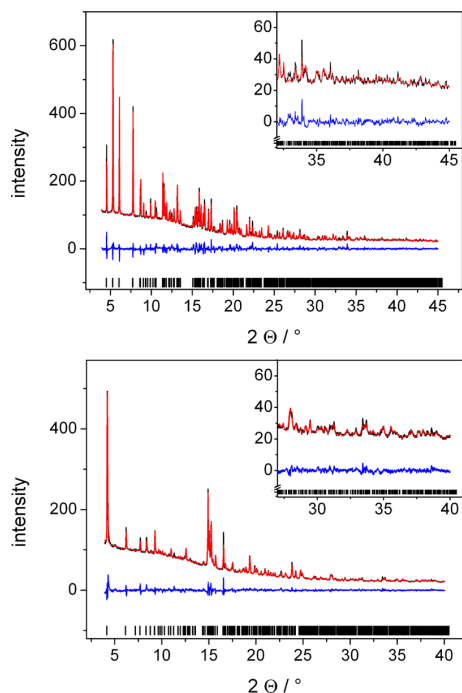


Figure 3. Final Rietveld plots of the structure refinements of **1** (top) and **2** (bottom). The observed powder patterns are shown as black lines. The calculated powder patterns are given as red lines, and the difference plots (observed-calculated) as blue lines. The ticks mark the allowed Bragg peak positions.

two ligand molecules to form chains along the *a*-axis (Figure 4, left).

On the basis of the O··O distances H-bonds between OW1, OW4, and O7 as well as between OW3 and OW4 are anticipated. The resulting H-bonding pattern leads to an interconnection of the chains along the *b*- and the *c*-axis (Figure 4, right). The asymmetric unit and a table of selected bond lengths are presented in the Supporting Information (Figure S12 and Table S4, respectively).

Structure Description of [KCa(HO₃P-C(OH)(CH₃)-PO₃](H₂O)]·H₂O (2**).** The asymmetric unit of **2** is composed of one

K⁺ and one Ca²⁺ ion as well as one HL³⁻ ion. In addition two water molecules have been located. Since the ions K⁺ and Ca²⁺ cannot be distinguished from the electron density, the identification of these atoms was accomplished by the differences in their coordination spheres. Like in compound **1** and several other reported structures^{21,44–46} Ca1 is 7-fold coordinated by oxygen atoms, whereas K1 is surrounded by eight oxygen atoms. The assignment was confirmed by calculation of the bond valence sums (BVS),⁴⁷ which were calculated for both metal atoms applying the parameters listed in ref 48. The averaged bond valence sums confirm the assignment of Ca1 (BVS = 1.86) and K1 (BVS = 1.17). The individual bond valence sums are tabulated in the Supporting Information (Tables S6 and S7). All oxygen atoms coordinated to Ca1 stem from the HL³⁻ ion with one HL³⁻ ion coordinating with the phosphonate oxygen atoms O3 and O5 as well as the hydroxy oxygen atom O7. A second HL³⁻ coordinates with O1 and O4. From the third HL³⁻ ion only one phosphonate group is coordinated to Ca1 with the oxygen atoms O1 and O3. The potassium ion K1 is surrounded by eight oxygen atoms belonging to five different HL³⁻ ions each coordinating with only one phosphonate group. The coordination environment is completed by one water molecule. Images clarifying the coordination environments of the metal ions and the coordination scheme of the HL³⁻ ligand ion are presented in Figure S13. Edge sharing of alternating KO₈ and CaO₇ polyhedra leads to chains along the *c*-axis. The μ₃-O atoms O4 and O5 connect two KO₈ and one CaO₇ polyhedron and the μ₃-O atoms O1 and O3 connect two CaO₇ and one KO₈ polyhedron of the chains to layers in the *b,c*-plane (Figure 5, left). The layers are stacked along the *a*-axis. On the basis of the O··O distances (Table S5) H-bonds between OW1, OW2, O7, and O2 are anticipated (Figure 5, right). The only terminal ligand atoms are OW1, O6, and O7. One phosphonate oxygen atom, O2, does not coordinate to any metal and could therefore be protonated which is in accordance with the formula sum and supported by the P–O distance of 1.56(2) Å being the longest of the three P–O distances of that phosphonate group. The asymmetric unit and a table of selected bond lengths are presented in the Supporting Information (Figure S14 and Table S5, respectively).

Thermal Behavior. Thermogravimetric analyses were performed for all compounds under air flow (*T*_{max} = 900 °C)

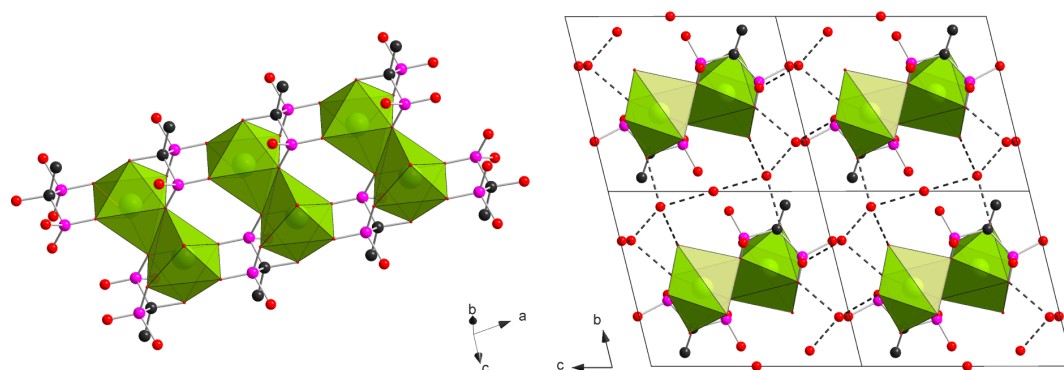


Figure 4. Representative images of the structure of **1**. Dimers of CaO₇ polyhedra are connected to chains along the *a*-axis (left). On the basis of the O··O distances the pattern of possible H-bonds connecting the chains is depicted by dashed lines (right). CaO₇ polyhedra are shown as green polyhedra, and carbon, oxygen, and phosphorus atoms are represented as black, red, and pink spheres, respectively.

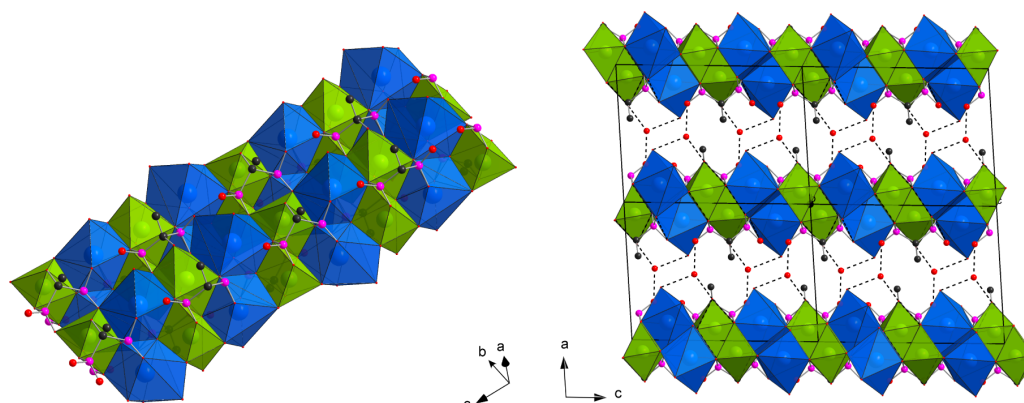


Figure 5. Representative images of the structure of **2**. Left: Chains of alternating KO_8 and CaO_7 polyhedra build layers in the bc -plane. Right: The layers are connected by hydrogen bonds (dashed lines, based on the $\text{O}\cdots\text{O}$ distances) along the a -axis. CaO_7 polyhedra are shown in green and KO_8 polyhedra in blue. Carbon, oxygen, and phosphorus atoms are represented as black, red, and pink spheres, respectively.

(Figure 6). For compounds **1** and **3** the TG residues could be identified as $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ and $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, respectively, by PXRD

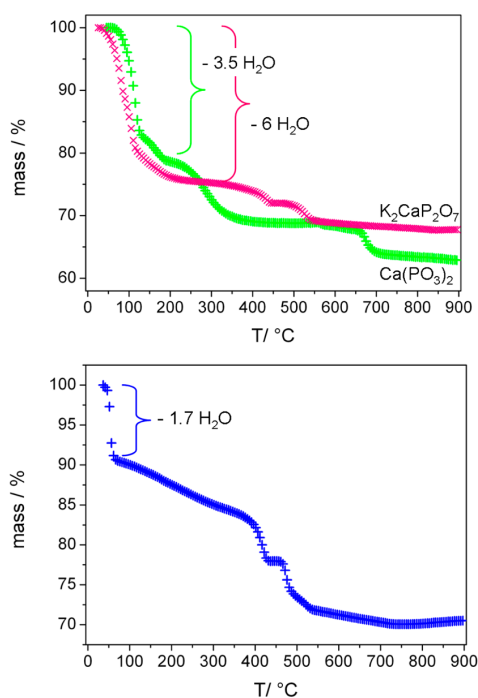


Figure 6. Top: TG curves of **1** (+, green) and **3** (×, pink) exhibiting a multistep weight loss which are due to the loss of water molecules and the decomposition of the linker molecules. The residues could be identified by PXRD measurements and allowed the quantitative analyses. Bottom: TG curve of **2**. Since the final residue could not be identified only the first weight loss can be quantified.

measurements (Figures S15 and S16). The residue of **2** could not be identified (Figure S17) since it is X-ray amorphous but based on the results of the EDX analysis ($\text{Ca}/\text{K}/\text{P} = 1.0/0.8/1.6$) an equimolar mixture of amorphous KCaPO_4 and KCaP_3O_9 ($\text{Ca}/\text{K}/\text{P} = 1/1/2$) could be expected. The TG curves of all three title compounds exhibit a multistep weight

loss beginning with a steep decrease up to $200\text{ }^\circ\text{C}$ due to the removal of water molecules. For compound **1** the loss of 3.5 water molecules per formula unit results in a weight loss of 20.6% (found: 21.4%), and for compound **3** the loss of six water molecules results in a weight loss of 25.2% (found: 24.7%). The observed weight loss of 9.56% up to $70\text{ }^\circ\text{C}$ in the TG curve of **2** corresponds to the formal loss of 1.7 water molecules. The calculated weight loss of -11.3% for two water molecules per formula unit is not observed because some water molecules are probably removed during the first minutes of the air flow before starting the TG measurements. The values observed for the decomposition of the dehydrated samples of **1** and **3** agree reasonably well with the molecular formula (total weight loss, calcd for $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**): -35.0% ; found: -37.8% ; calcd for $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**3**): -32.0% ; found: -32.5%). The deviations in the quantification of the TG curve of **2** (calcd for $[\text{KCa}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**): -23.0% ; found: -29.5%) are attributed to the uncertainty in the identification of the TG residue since no crystalline product was obtained. A slight increase in the curve can be observed above $740\text{ }^\circ\text{C}$ which could be attributed to the uptake of oxygen from the air flow.

When exposed to moderate temperatures **1** transforms into the pseudopolymorphic compound $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]$.¹ Figure 7 (top) shows PXRD patterns of a sample of **1** before and after treatment at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 d in air. Under these conditions the noncoordinating water molecules in **1** are partly removed and $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]$ is formed. In the latter the Ca^{2+} ions exhibit an 8-fold coordination environment in which two H_2L^{2-} ions and three water molecules are involved. The inorganic building unit of this structure is a chain of CaO_8 polyhedra along the b -axis which, in resemblance to **1**, is built up from dimers of CaO_8 polyhedra (Figure S1). The removal of water molecules is also confirmed by IR spectroscopy (Figure 7 (bottom)). The intensity of the OH stretching and the OH deformation vibration bands at 3181 and 1626 cm^{-1} , respectively, exhibit a remarkable decrease.

CONCLUSION

The system $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ was investigated using ultrasound adapted high-throughput

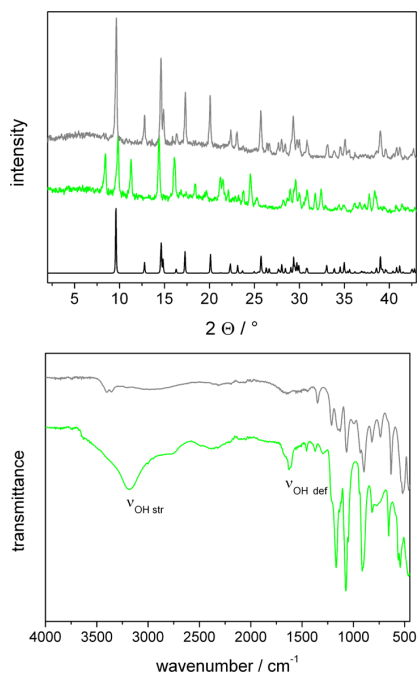


Figure 7. Top: PXRD patterns of **1** before (middle, green) and after (top, gray) treatment at 70 °C for 5 d and the calculated PXRD pattern of $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}$ (bottom, black). Bottom: IR spectra of **1** before (middle, green) and after (top, gray) exposure to 70 °C for 5 days.

methods. In this study three crystalline products, $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{KCa}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), and $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**3**), were discovered. The structures of **1** and **2** were solved and refined from synchrotron PXRD data. It could be shown that the formation of the different compounds are due to changes in the pH of the starting mixture and thus the degree of deprotonation of $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H}_2$ (H_4L). In a large region of the parameter space under acidic conditions compound **1** containing H_2L^{2-} ions crystallizes. At a pH of about 7 compound **2** is formed, which is composed of Ca^{2+} and HL^{3-} ions. At even higher pH the ligand is completely deprotonated to L^{4-} which is incorporated into the structure of **3**. Compared to **1**, which already can be observed after 5 min of sonication, **2** and **3** necessitate prolonged crystallization times. The application of ultrasound was demonstrated to accelerate the crystallization of the title compounds. By comparison to reactions at elevated temperature and to reactions under agitation, it was found that the main contribution of ultrasound to the increased reaction times is due to better mixing and the faster dissolution of solid intermediates.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Details of the HT experiments (culture plate modification, exact amounts of starting materials, for the ternary crystallization diagram, crystallization diagrams for the reactions at ambient conditions), PXRD patterns, Pawley fit of compound **3**, images of the coordination environments and asymmetric units as well as bond lengths tables and the calculation of the BVS. IR spectra are also presented. X-ray crystallographic

information files (CIF) are available for compounds **1** and **2**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. Additionally, crystallographic data for **1** and **2** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-961438 and CCDC-961439). The data can be obtained free of charge via the Internet at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K; fax, +44 1223 36033; e-mail, deposit@ccdc.ac.uk.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

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

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the State of Schleswig Holstein and the DFG (STO-643/6-2) for the financial support. This research was partially carried out at the light source PETRA III at DESY, a member of the Helmholtz Association (HGF). We thank DESY for beamtime and in particular Dr. Carsten Deiter (DESY) for the assistance. We appreciate the reviewers' comments that led to a substantial improvement of the manuscript.

■ REFERENCES

- Uchtman, V. A. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1304–1310.
- Abdollahian, Y.; Hauser, J. L.; Rogow, D. L.; Oliver, A. G.; Oliver, S. R. *J. Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12630–12634.
- Feyand, M.; Mugnaioli, E.; Vermoortele, F.; Bueken, B.; Dieterich, J. M.; Reimer, T.; Kolb, U.; de Vos, D.; Stock, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10373–10376.
- Vermoortele, F.; Vandichel, M.; Van de Voorde, B.; Ameloot, R.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; De Vos, D. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4887–4890.
- Pramanik, M.; Bhaumik, A. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 8507–8514.
- Moellmer, J.; Celer, E. B.; Luebke, R.; Cairns, A. J.; Staudt, R.; Eddaoudi, M.; Thommes, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 345–353.
- Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- Wharmby, M. T.; Pearce, G. M.; Mowat, J. P. S.; Griffin, J. M.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Schilling, L.-H.; Lieb, A.; Stock, N.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Garcia, E.; Pirngruber, G. D.; Vreeke, M.; Gora, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 3–17.
- Dorcheh, A. S.; Denysenko, D.; Volkmer, D.; Donner, W.; Hirscher, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 64–68.
- Furukawa, H.; Kim, J.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650–11661.
- Stock, N.; Stoll, A.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 65–69.
- Clearfield, A.; Wang, Z. *Dalton Trans.* **2002**, 2937–2947.
- Serre, C.; Férey, G. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2367–2369.
- Maniam, P.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097.
- Schmidt, C.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3108–3118.
- Feyand, M.; Hübner, A.; Rothkirch, A.; Wragg, D. S.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12540–12547.
- Silvestre, J.-P.; Dao, N. Q.; Leroux, Y. *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 73–89.

- (18) Johnston, T. P.; Schoen, F. J.; Levy, R. J. *J. Pharm. Sci.* **1988**, *77*, 740–744.
- (19) Duan, K.; Fan, Y.; Wang, R. J. *Biomed. Mater. Res., Part B* **2005**, *72B*, 43–51.
- (20) Russell, R. G. G. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2006**, *1068*, 367–401.
- (21) Liu, D.; Kramer, S. A.; Huxford-Phillips, R. C.; Wang, S.; Della Rocca, J.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2668–2670.
- (22) Papapoulos, S. E. *Bone* **2006**, *38*, 613–616.
- (23) Stavgianoudaki, N.; Papatheanasiou, K. E.; Colodrero, R. M. P.; Choquesillo-Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Demadis, K. D. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5385–5389.
- (24) Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- (25) Reinsch, H.; Feyand, M.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4164–4171.
- (26) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 837–846.
- (27) Feyand, M.; Seidler, C. F.; Deiter, C.; Rothkirch, A.; Lieb, A.; Wark, M.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8761–8770.
- (28) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- (29) Lammert, M.; Bernt, S.; Vermoortele, F.; De Vos, D. E.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8521–8528.
- (30) Reimer, N.; Gil, B.; Marszalek, B.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4119–4125.
- (31) Bang, J. H.; Suslick, K. S. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, 1039–1059.
- (32) Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 78–80.
- (33) Khan, N. A.; Haque, M. M.; Jhung, S. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4975–4981.
- (34) Haque, E.; Khan, N. A.; Park, J. H.; Jhung, S. H. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 1046–1052.
- (35) Radziuk, D.; Skirtach, A.; Geßner, A.; Kumke, M. U.; Zhang, W.; Möhwald, H.; Shchukin, D. *Langmuir* **2011**, *27*, 14472–14480.
- (36) Flügel, E. A.; Ranft, A.; Haase, F.; Lotsch, B. V. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10119–10133.
- (37) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 933–969.
- (38) Schilling, L.-H.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 414–422.
- (39) Seeck, O. H.; Deiter, C.; Pflaum, K.; Bertam, F.; Beerlink, A.; Franz, H.; Horbach, J.; Schulte-Schrepping, H.; Murphy, B. M.; Greve, M.; Magnussen, O. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 30–38.
- (40) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197.
- (41) Coelho, A. A. *TOPAS-academic ed. 4.1*; Coelho Software: 2007.
- (42) *Materials Studio version 5.0*; Accelrys Inc.: San Diego, CA, USA, 2009.
- (43) Suslick, K. S.; Price, G. J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 295–326.
- (44) Clark, T. E.; Martin, A.; Makha, M.; Sobolev, A. N.; Su, D.; Rohrs, H. W.; Gross, M. L.; Raston, C. L. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3211–3217.
- (45) Demadis, K. D.; Lykoudis, P.; Raptis, R. G.; Mezei, G. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1064–1067.
- (46) Kontturi, M.; Peräniemi, S.; Vepsäläinen, J. J.; Ahlgrén, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2627–2631.
- (47) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244–247.
- (48) Brown, I. D. *Accumulated Table of Bond Valence Parameters*. IUCr: 2011. http://www.iucr.org/_data/assets/file/0018/59004/bvparm2011.cif (accessed August 22, 2013).

6 | Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen eine Unterteilung in drei Teilbereiche zu:

1. Synthese und Charakterisierung neuer Al-MOFs
2. Syntheseoptimierung bestehender Al-MOF-Systeme
3. Anwendung einer neuartigen Kombination aus Hochdurchsatzmethoden und ultraschallgestützter Synthese

Umfassend betrachtet wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Hochdurchsatzmethoden fünf neue anorganisch-organische Hybridverbindungen entdeckt. Zwei Verbindungen, $[\text{AlOH}(\textit{cis}\text{-CDC})]$ und $[\text{AlOH}(\textit{trans}\text{-CDC})]$ (CAU-13) wurden unter solvothermalen Reaktionsbedingungen entdeckt. Die drei Calcium- bzw. Calcium-Kalium-Methylenbisphosphonate ($[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$) wurden unter Einsatz einer neuen Kombination der Hochdurchsatzmethoden mit ultraschallgestützter Synthese hergestellt. Nach ausführlicher Analytik zur Bestimmung der Summenformeln und der Syntheseoptimierung hinsichtlich der Phasenreinheit und Kristallinität der Verbindungen wurden die Kristallstrukturen aus Röntgenpulverbeugungsdaten verfeinert bzw. gelöst und verfeinert. Die Struktur von $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ konnte bislang nicht aufgeklärt werden, jedoch konnte das Pulverdiffraktogramm der Verbindung erfolgreich indiziert und die Zellparameter verfeinert werden. Mit CAU-13 wurde ein „atmender“ MOF entdeckt, dessen Struktur von Art und Menge an Gastmolekülen abhängig ist. Von der wasserhaltigen Form und der evakuierten Form ohne Gastmoleküle konnte die Struktur erfolgreich aus Röntgenpulverdaten gelöst und verfeinert werden. Die Strukturen von CAU-13 mit *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol als Gast wurden anhand eines Strukturmodells, das aus der Kristallstruktur von MIL-53 erstellt wurde, verfeinert. Einige Strukturen, die durch unterschiedliche Beladungsgrade von CAU-13 mit Wasser oder CO_2 erhalten wurden, wurden durch Indizierung der Pulverdiffraktogramme und Verfeinerung der Zellparameter mit der Pawley-Methode charakterisiert. Die neuen Verbindungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tab. 6.1.: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit entdeckten Verbindungen.

Verbindung	Abschnitt	CCDC- Nummer	Strukturaufklärung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{cis}\text{-CDC})]$	4.3.1	932545	Rietveldverfeinerung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{trans}\text{-CDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CAU-13·H ₂ O)	4.3.1	932546	Strukturlösung, Rietveldverfeinerung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{trans}\text{-CDC})]$ (CAU-13)	4.3.2	980340	Strukturlösung, Rietveldverfeinerung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{trans}\text{-CDC})]\cdot x$ <i>o</i> -Xylol (CAU-13· <i>o</i> X)	4.3.2	980342	Indizierung, Verfeinerung der Zellparameter, Rietveldverfeinerung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{trans}\text{-CDC})]\cdot x$ <i>m</i> -Xylol (CAU-13· <i>m</i> X)	4.3.2	980341	Indizierung, Verfeinerung der Zellparameter, Rietveldverfeinerung
$[\text{Al}(\text{OH})(\textit{trans}\text{-CDC})]\cdot x$ <i>p</i> -Xylol (CAU-13· <i>p</i> X)	4.3.2	980343	Indizierung, Verfeinerung der Zellparameter, Rietveldverfeinerung
$[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	5.1.1	961438	Strukturlösung, Rietveldverfeinerung
$[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	5.1.1	961439	Strukturlösung, Rietveldverfeinerung
$[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$	5.1.1	—	Indizierung, Verfeinerung der Zellparameter

6.1. Synthese und Charakterisierung neuer Al-MOFs

Das System $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{cis-H}_2\text{CDC} / \text{trans-H}_2\text{CDC} / \text{Lösungsmittel}$ wurde mit Hochdurchsatzmethoden unter solvothermalen Reaktionsbedingungen untersucht. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (H_2CDC) ist formal die hydrierte Form der Terephthalsäure (H_2BDC), mit welcher schon eine Vielzahl von MOFs bekannt ist. Durch die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome gibt es zwei Konfigurationsisomere, nämlich *cis*- H_2CDC und *trans*- H_2CDC . Durch die zwei Sesselkonformationen des Cyclohexanringes stehen die Carboxylgruppen des *trans*-Isomers entweder beide in äquatorialer (*e,e*-) oder axialer (*a,a*-) Position, wobei die *e,e*-Konformation der 1,4-Cyclohexandicarbonsäure energieärmer ist.

1. Es wurden zwei neue kristalline Verbindungen unter Einsatz von *cis*- oder *trans*- H_2CDC gefunden. Beide Verbindungen weisen als anorganische Baueinheit Zickzackketten *trans*-eckenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder auf. Die Syntheseoptimierung zeigte, dass die Verbindungen aus sehr unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen besonders gut kristallisieren: Für die Verbindung $[\text{Al}(\text{OH})(\text{cis-CDC})]$ erwies sich stark verdünnte wässrige Pyridinlösung als optimal, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})]$ (CAU-13) kristallisiert aus einem Gemisch von DMF und Wasser im Volumenverhältnis 4:1.
2. Bei $[\text{Al}(\text{OH})(\text{cis-CDC})]$ handelt es sich um eine unporöse Schichtverbindung. Die Kristallstruktur wurde anhand des Strukturmodells, das aus einer eisenbasierten isoretikulären Verbindung^[175] erstellt worden war, aus Röntgenpulverdaten verfeinert.
3. Mit CAU-13 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{trans-CDC})]$) wurde eine mikroporöse ($a_{\text{s,BET}} = 380 \text{ m}^2/\text{g}$) Verbindung gefunden, die strukturell der Verbindung MIL-53 ähnelt. Jeweils vier Oktaederketten sind über CDC^{2-} -Ionen verknüpft, sodass sich rautenförmige Kanäle bilden. Während in MIL-53 alle Linker gleich sind, liegen in der Struktur von CAU-13 gegenüberliegende CDC^{2-} -Ionen entweder in der *a,a*- oder in der *e,e*-Konformation vor. Die Struktur von CAU-13 wurde aus Synchrotron-Röntgenpulverbeugungsdaten gelöst und verfeinert.
4. *In-situ*-EDXRD-Experimente zur Untersuchung der Kristallisation von CAU-13 wurden am DESY in Hamburg durchgeführt. CAU-13 bildet sich bei 130 °C bereits nach weniger als 10 Minuten und die Kristallisation ist nach 21 Minuten abgeschlossen. Zu fünf Reaktionstemperaturen zwischen 105 und 130 °C wurde eine

kinetische Auswertung nach Gualtieri durchgeführt. Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien für Nukleation und Kristallwachstum ($E_{A,n}$ und $E_{A,g}$) von $E_{A,g} = 77$ kJ/mol und $E_{A,n} = 76$ kJ/mol liegen in dem Bereich wie diejenigen, die üblicherweise für die Kristallisation von Al-MOFs mit starren aromatischen Linkern erhalten werden.

5. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu MIL-53 wurden Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von CAU-13 durchgeführt und mit bereits veröffentlichten Untersuchungen an MIL-53(Al) verglichen.
 - a) Während MIL-53(Al) mit einer drastischen Volumenverkleinerung und Symmetrierniedrigung auf die Adsorption von Wasser reagiert, sind die Strukturen und von CAU-13·H₂O und CAU-13(evakuiert) nahezu identisch. Das Gerüst von CAU-13 wechselwirkt zwar wie das von MIL-53 mit den adsorbierten Wassermolekülen, da der Linker in CAU-13 (CDC²⁻) jedoch „sperriger“ ist als der Terephthalatlinker von MIL-53, wird eine deutlichere Änderung des Porendurchmessers verhindert. Besonders die CDC²⁻-Ionen, welche in der *a,a*-Konformation in das Gerüst eingebaut sind, sind einer Verengung der Poren im Wege.
 - b) Die Adsorption von CO₂ wurde mit *in-situ*-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Anordnung des Adsorbats in den Poren wurde mit DFT-Rechnungen bestimmt. Die Adsorption von CO₂ führt zunächst zu einer Porenkontraktion, da das adsorbierte CO₂ gegenüberliegende anorganische Baueinheiten durch Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der AlO₆-Oktaederketten verbrückt. Bei weiterer CO₂-Adsorption ändert sich das Wechselwirkungsschema: Das CO₂ koordiniert mit nur einem der Sauerstoffatome an eine OH-Gruppe des Gerüsts. Die Abstände der adsorbierten Moleküle zueinander lassen auf stärkere intermolekulare Wechselwirkungen schließen als bei der Adsorption eines Moleküls CO₂ je Elementarzelle. Der Effekt des Atmens ist deutlich geringer ausgeprägt als bei MIL-53(Al), außerdem erfolgt die Adsorption nicht stufenweise.
 - c) Hochdruckadsorptionsisothermen (bis ca. 30 bar) wurden mit mikrokalorimetrischen Untersuchungen kombiniert. Die Kapazität von CAU-13 gegenüber der untersuchten Gase N₂, CH₄, CO und CO₂ ist deutlich geringer als diejenige von MIL-53(Al), was in dem erhöhten Platzbedarf des aliphatischen Linkers begründet ist. Die Adsorptionenthalpie der Adsorption von CO₂ in

CAU-13 ist wegen gleicher Art der Wechselwirkungen ähnlich derjenigen in MIL-53(Al). Der Betrag der Adsorptionenthalpie der Methanadsorption in CAU-13 ist um 20 kJ/mol höher als die in MIL-53(Al). Dies ist in den kleineren Porendurchmessern begründet, die eine bessere Wechselwirkung des Methans mit dem Gerüst ermöglichen. Die Wechselwirkung mit den aliphatischen Porenwänden des CAU-13 ist energetisch günstiger als mit den aromatischen Porenwänden im MIL-53(Al).

- d) Die industriell wichtige Trennung der drei Xylolisomere wurde mit Flüssigphasenadsorption untersucht. Wie MIL-53 adsorbiert CAU-13 bevorzugt *ortho*-Xylol gegenüber *para*- und *meta*-Xylol. Mit *in-situ*-Pulverdiffraktometrie wurde der Verlauf der strukturellen Änderungen während der Adsorption von Xylol aus der Gasphase verfolgt und es konnte eine reversible Phasenumwandlung beobachtet werden. Die Struktur des mit Xylol beladenen CAU-13 wurde modelliert und an Röntgenpulverbeugungsdaten verfeinert. Hier zeigt sich, dass CAU-13·n Xylol ein um 25 % größeres Elementarzellvolumen hat als die evakuierte Form. Dies ist dadurch ermöglicht, dass die CDCl_2 -Ionen einem Konformationswandel unterlaufen, sodass in CAU-13·n Xylol alle Linker in der *e, e*-Konformation vorliegen. Solch eine Art des „Atmens“ Metall-Organischer Gerüstverbindungen wurde in dieser Arbeit das erste Mal beobachtet. Die Phasenumwandlung findet unter Symmetrieerhöhung von der Raumgruppe $P\bar{1}$ zu $P2_1$ statt. Während *ortho*- und *meta*-Xylol ungeordnet in den Poren vorliegen, sorgt die Ausordnung von *para*-Xylol in den Poren zu einer Verdoppelung der Elementarzelle von CAU-13 in Richtung der ein-dimensionalen Poren.

6.2. Syntheseoptimierung bestehender Al-MOF-Systeme

Die kontrollierte Beeinflussung der Partikelgröße von MOFs ist für spezielle Anwendungen wie z. B. die Sensorik wichtig. Aus diesem Grund wurden zwei Studien mit dem Ziel, die Partikelgröße bekannter CAU-MOFs zu verringern, durchgeführt.

1. Um in Zukunft vollautomatische Syntheseoptimierungen durchführen zu können, müssen nicht nur Synthesen automatisch durchgeführt werden, sondern auch die Planung und Auswertung von Experimenten müssen automatisiert werden. Es

wurde eine Computeranwendung basierend auf dem lokalen Optimierungsalgorithmus BOBYQA entwickelt, mit welcher gezielt Eigenschaften von anorganisch-organischen Hybridverbindungen wie die Phasenreinheit der Produkte, deren Kristallinität oder die Partikelgröße eingestellt werden sollten. Während für die Optimierung in Richtung größerer Kristalle, die eine Strukturaufklärung über Röntgenbeugung an Einkristallen ermöglichen sollten, die Kristallisation des MOFs [Bi(H₂O)(BTC)] untersucht wurde, wurde für die Optimierung in Richtung kleiner Partikel die Verbindung CAU-13 ([Al(OH)(*trans*-CDC)]·H₂O) ausgewählt. Ausgehend von Startwerten wurden von dem Computerprogramm Syntheseparameter (Temperatur, Reaktionszeit, Rührgeschwindigkeit, Eduktkonzentration) ausgegeben, anhand derer die jeweils nächste Synthese durchgeführt wurde. Die Produkte wurden anhand des hydrodynamischen Durchmessers bewertet. Aus den erhaltenen Werten errechnete das Computerprogramm die nächsten Syntheseparameter. Nach 13 Einzelreaktionen wurde mit 460 nm ein Minimum des hydrodynamischen Durchmessers von CAU-13 – unter Berücksichtigung der Temperatur, Reaktionszeit, Rührgeschwindigkeit und Eduktkonzentration – erhalten.

2. Die Partikelgröße von CAU-1-NH₂ ([Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(BDC-NH₂)₃]·x H₂O) sollte unter Variation von physikalischen und chemischen Parametern verringert werden. Während die Variation der Rührgeschwindigkeit keinen deutlichen Einfluss auf die Partikelgröße zeigte, führte der Einsatz von PEG als Additiv durch den gleichzeitigen Zusatz von Wasser neben der Verringerung der Partikelgröße auch zum Auftreten einer kristallinen Nebenphase. Bei drastischen Änderungen in der Eduktkonzentration wurde diese Nebenphase ebenfalls beobachtet. Eine Veränderung der Eduktkonzentration auf die Hälfte oder das 1.5-Fache der Referenzbedingungen brachte die gewünschte Reduktion der Partikelgröße auf einen hydrodynamischen Durchmesser von < 100 nm.
3. Der Einfluss einer Monocarbonsäure auf die Partikelgröße von CAU-1-NH₂ wurde durch die Verwendung von Benzoesäure als Modulator untersucht. Während sich aus den hydrodynamischen Durchmessern der erhaltenen Partikel keine eindeutige Tendenz ableiten lässt, zeigte die durch Rietveld-Methoden ermittelte Größe der kristallinen Domänen der Partikel einen deutlichen Einfluss der Modulatorzugabe. Wird Benzoesäure im Verhältnis Benzoesäure/H₂BDC-NH₂ = 50–150 % eingesetzt, erreicht die Größe der kristallinen Domänen ein Minimum. Bei geringeren oder größeren Verhältnissen von Benzoesäure/H₂BDC-NH₂ werden Abstufun-

gen hin zu größeren kristallinen Domänen beobachtet. Bei einem Verhältnis von Benzoesäure/H₂BDC-NH₂ = 500 % ist die Größe der kristallinen Domänen sogar größer als bei der Referenzsynthese ohne Modulatorzusatz.

Die unter Modulatoreinsatz synthetisierten CAU-1-NH₂-Proben zeigten ein von der Referenz abweichendes Sorptionsverhalten. In der Stickstoffsorptionsisotherme weist eine ausgeprägte Hysterese auf das Vorhandensein von Mesoporen hin. Die Größe der Mesoporen wurde grob über eine BJH-Auswertung abgeschätzt. Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte die Mesoporosität auf interpartikulären Raum zwischen den nicht wohldefinierten Partikeln zurückgeführt werden.

4. Die der Studie zur Partikelgrößenbeeinflussung von CAU-1-NH₂ hervorgegangene Synthesevorschrift wurde genutzt, um CAU-1-NH₂-Dispersionen für den Aufbau von Bragg-Stacks (BSs) herzustellen. Diese wurden mittels Spin-Coatings zu dünnen Schichten von CAU-1-NH₂ verteilt. Es wurden BSs aus TiO₂ und jeweils einem MOF (ZIF-8, HKUST-1 und CAU-1-NH₂) hergestellt. Der Reflexionsgrad in Abhängigkeit der Wellenlänge wurde von allen TiO₂/MOF-BSs unter ethanol- und methanolhaltiger Atmosphäre untersucht. Der Bragg-Stack basierend auf CAU-1-NH₂ zeigte in beiden Versuchen eine besonders starke optische Verschiebung. Durch Auftragen der optischen Verschiebung gegen den Alkohol-Partialdruck wurden optische Isothermen erhalten, die charakteristisch für die TiO₂/MOF-BSs sind. Die Charakteristika lassen sich auch in den optischen Isothermen der kombinierten MOF/MOF- (ZIF-8/CAU-1-NH₂- bzw. ZIF-8/HKUST-1-) BSs wiederfinden. Die Anordnung der unterschiedlich aufgebauten Bragg-Stacks nebeneinander wurde in einer Ethanolkammer auf die Anwendbarkeit als optischer Chemosensor überprüft.

6.3. Anwendung einer neuartigen Kombination aus Hochdurchsatzmethoden und ultraschallgestützter Synthese

Die im Arbeitskreis Stock etablierten Hochdurchsatzmethoden werden sowohl für solvothermale Reaktionen unter konventionellem elektrischen Erhitzen in isothermalen Öfen als auch in Mikrowellenreaktoren angewandt. Eine Kombination mit ultraschallgestützter Synthese war bisher nicht durchgeführt worden. In dieser Arbeit wurde der Ultraschall-

prozessor UIP250MTP mit Wasserbad (Firma Hielscher) genutzt. Die Reaktionen wurden in kommerziell erhältlichen Zellkulturplatten im 24-Well-Format durchgeführt. Um dem Prinzip der Parallelisierung der Hochdurchsatzmethodik gerecht zu werden, musste ein gleichmäßiger Energieeintrag auf alle 24 Reaktionstöpfe gewährleistet werden. Dazu wurde die Bodenplatte der Zellkulturplatten in gleichmäßigen Abständen durchbohrt.

Das System $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}_2\text{(HEDP)/H}_2\text{O/KOH}$ wurde zeitabhängig untersucht und mit Reaktionen verglichen, die unter statischen Bedingungen bei Raumtemperatur sowie 32°C und unter Bewegung des Reaktors auf einem Schütteltisch bei Raumtemperatur durchgeführt worden waren. Es wurden mit $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ drei neue kristalline Verbindungen erhalten. Die Strukturen der beiden erstgenannten wurden aus Synchrotron-Röntgenpulverdaten gelöst und verfeinert, von der dritten Verbindung konnte durch ausgiebige Analytik die Summenformel bestimmt und das Pulverdiffraktogramm indiziert sowie die Gitterparameter verfeinert werden.

1. $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ bildet sich unter Ultraschalleinfluss bereits nach fünf Minuten Reaktionszeit in einem großen Bereich des Parameter-raums bei saurem pH. $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht im Neutralen in einem eng definierten Bereich des Parameterraumes. $[\text{CaK}_2(\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ kristallisiert unter basischen Bedingungen.
2. $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ist aufgebaut aus Dimeren von CaO_7 -Polyedern, welche über $\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}^{2-}$ -Ionen zu Ketten verbunden sind. In $[\text{CaK}(\text{HO}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ sind CaO_7 - und KO_8 -Polyeder zu Schichten verknüpft.
3. Im Vergleich zu den unter statischen Bedingungen durchgeführten Synthesen ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter Ultraschalleinfluss beschleunigt, was auf eine bessere Durchmischung der Edukte zurückzuführen ist.
4. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann nicht allein auf eine bessere Durchmischung zurückgeführt werden, da im Vergleich zu den Synthesen, bei denen der Reaktor auf einem Schütteltisch bewegt wurde, die ultraschallgestützten Synthesen schneller ablaufen. Unter Ultraschalleinfluss können Feststoffe schneller gelöst werden. Im untersuchten System fielen nach Basenzugabe feste Zwischenprodukte aus. Durch ein beschleunigtes Auflösen dieser kann erklärt werden, warum

die Synthesen unter Ultraschall schneller ablaufen als unter Durchmischung der Reaktanden ohne Ultraschalleinfluss.

7 | Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit CAU-13 erstmals ein Aluminium-MOF mit einem rein aliphatischen Linkermolekül erhalten werden. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (H_2CDC) stellt formal die hydrierte Form von Terephthalsäure dar, mit welcher noch weitere Al-MOFs (CAU-1, CAU-3, CAU-6, MIL-101) bekannt sind. Hochdurchsatzmethoden bieten die Möglichkeit, durch Variation der Lösemittel, der Aluminiumquelle und des Temperaturverlaufs zu untersuchen, ob isoretikuläre Verbindungen zu diesen auch mit H_2CDC zugänglich sind. Als Lösemittel bieten sich kurzkettige Alkohole an, da diese bereits in der Synthese von CAU-1, CAU-3 und CAU-6 zu neuen MOFs führten, die sich durch besondere anorganische Baueinheiten (Ringe und Säulen) auszeichnen. Der Einsatz zusätzlich funktionalisierter 1,4-Cyclohexandicarbonsäurederivate könnte ähnlich wie beim MIL-53 zu einer gezielten Einflussnahme auf das Sorptionsverhalten der Proben nehmen. Die Verwendung von 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure kann durch zwei zusätzliche Carboxylgruppen zu einer dichteren Verknüpfung des Gerüsts oder jedoch zu einer durch zwei Carbonsäuregruppen funktionalisierten Variation des CAU-13 führen. Leider ist 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure nur als Isomerengemisch erhältlich und auch anders funktionalisierte 1,4-Cyclohexandicarbonsäuren sind kommerziell schwer zugänglich. Eine Kooperation mit Spezialisten der organischen Synthese könnte hier fruchtbar sein. Aktuell wird im Arbeitskreis Stock an der Synthese eines Al-MOFs geforscht, der sowohl aus Cyclohexandicarboxylat- als auch aus Terephthalatlinkern aufgebaut ist. Neben der Untersuchung der (Sorptions-)Eigenschaften des potentiellen Hybrids aus CAU-13 und MIL-53 böte dieser auch die Möglichkeit, durch die leicht erhältlichen funktionalisierten Terephthalsäuren funktionelle Gruppen in die Struktur einzubringen. Ein Vorschlag, wie eine isoretikuläre Verbindung zu CAU-13 und MIL-53, in der CDC^{2-} und BDC^{2-} Ketten von AlO_6 -Oktaedern verknüpfen, ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

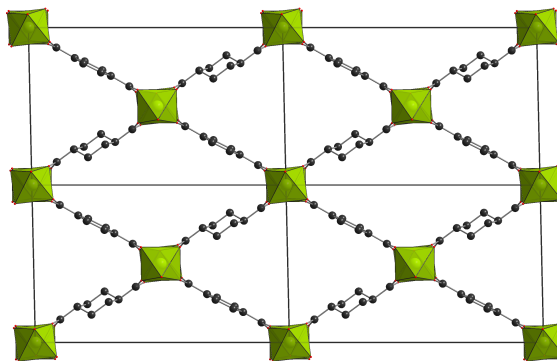


Abb. 7.1.: Mögliche Struktur eines CDC-BDC-Mischlinker-MOFs auf Basis der Strukturen von CAU-13 und MIL-53.

Auch eine Variation des Metallions könnte zu isoretikulären MOFs mit interessanten Eigenschaften führen. Die Struktur von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{cis-CDC})]$ ist isoretikulär zu einer eisenhaltigen Verbindung mit interessanten magnetischen Eigenschaften, sodass CAU-13 potentiell ebenfalls mit Eisen hergestellt und auf die magnetischen Eigenschaften untersucht werden könnte. Zu CAU-13 ist eine isoretikuläre In-Verbindung bekannt, sodass zur Vervollständigung der XIII. Gruppe des Periodensystems untersucht werden sollte, ob CAU-13 auch mit Gallium zugänglich ist. In wie weit eine Oxidation von in die Struktur eingebautem V^{3+} zu V^{4+} (MIL-53(V) und MIL-47) Einfluss auf die Sorptionseigenschaften von CAU-13 hat, würde den Vergleich der Eigenschaften von MIL-53 und CAU-13 vervollständigen.

Um MOFs zu „designen“ und von explorativen trial-and-error-Ansätzen zu gezielten Synthesen eines Strukturtyps zu gelangen, ist noch zu wenig über die Entstehung dieser Verbindungen bekannt. Synchrotronstrahlungsquellen neuester Generation und empfindliche Detektoren ermöglichen mittlerweile tiefere Einblicke in den Kristallisationsprozess, z. B., indem nicht nur ein einzelner Reflex des Produkts beobachtet wird, sondern Pulverdiffraktogramme über einen weiten Winkel- bzw. Energiebereich aufgenommen werden können. So könnten in bereits untersuchten System noch nicht gefundene kristalline Intermediate entdeckt werden. Über eine Indizierung des Pulverdiffraktogrammes oder gar eine Strukturlösung und -verfeinerung von Prekursoren oder Intermediaten können ablaufende Mechanismen analysiert werden. Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus hilft wiederum, die Reaktion gezielt zu beeinflussen. Um nicht nur auf kristalline Bestandteile des Reaktionsgemisches beschränkt zu sein, müssen die *in-situ*-EDXRD-Experimente mit weiteren Methoden kombiniert werden. Idealerweise wird an ein- und derselben Probe gleichzeitig eine Untersuchung durchgeführt, die mit EXAFS, XANES,

IR-Spektroskopie und Lichtstreuungsmethoden zusätzlich Informationen auf atomarer, molekularer und partikulärer Ebene zu erhalten. Die große Herausforderung liegt darin, solche Experimente an die Anforderungen der einzelnen Messmethoden, die häufig Großforschungseinrichtungen erfordern, anzupassen, und dabei aber möglichst die Synthesebedingungen, unter denen die Versuche üblicherweise ablaufen, beizubehalten.^[12,68]

Neben dem Einsatz von Ölbädern und elektrischen Heizmanschetten zum Energieeintrag in das Reaktionsgemisch sind erst wenige Untersuchungen von mikrowellengestützten Reaktionen *in situ* untersucht worden.^[13,83,157,160] Bis vor kurzem waren zu ultraschallgestützten Synthesen noch keine *in-situ*-Untersuchungen bekannt, kinetische Untersuchungen wurden lediglich mit Abbruchexperimenten durchgeführt.^[27,235] Doch gerade den Einfluss ultraschallspezifischer Effekte auf die Kristallisation gilt es besser zu verstehen, wenn diese Methode einen festen Platz in der Synthese von anorganisch-organischen Hybridverbindungen finden soll.

Literaturverzeichnis

- [1] International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org> (Zugriff 19.09.2013).
- [2] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 2633–2656.
- [3] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, *Solar Energy* **2004**, *76*, 339–344.
- [4] A. Hauer, F. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 61–66.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [6] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305–312.
- [7] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [8] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [9] M. O’Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215–1217.
- [10] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [11] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186–2187.
- [12] M. G. O’Brien, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4767–4782.
- [13] M. Feyand, C. Näther, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158–11163.

- [14] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 882–895.
- [15] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408–6443.
- [16] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1039–1059.
- [17] R. Sabouni, H. Kazemian, S. Rohani, *Chem. Eng. J.* **2010**, *165*, 966–973.
- [18] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437.
- [19] A. Czaja, E. Leung, N. Trukhan, U. Müller, *Metal-Organic Frameworks, Application from Catalysis to Gas Storage*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2011**, 339ff.
- [20] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [21] A. Pichon, S. L. James, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1839–1847.
- [22] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Frišćić, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9834–9837.
- [23] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- [24] J. A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C. E. Kirschhock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 2–8.
- [25] S. Cravillon, Janosch and-Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [26] Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu, X. Jiang, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 78–80.
- [27] E. Haque, N. Khan, J. Park, S. H. Jhung, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1046–1052.
- [28] N. A. Khan, M. M. Haque, S. H. Jhung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4975–4981.
- [29] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017–1032.
- [30] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gundat, R. Alsfasser, *Riedel - Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston **2012**.

- [31] J. P. Tierney, P. Lidström, Hg., *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, Oxford, Swanston **2007**.
- [32] S. H. Jhung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Férey, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7899–7905.
- [33] S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121–124.
- [34] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- [35] S. Yoon, E.-S. Lee, A. Manthiram, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3505–3512.
- [36] R. Tripathi, G. Popov, X. Sun, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2990–2994.
- [37] C. O. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1124–1130.
- [38] I. Tickle, A. Sharff, M. Vinkovic, J. Yon, H. Jhoti, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 558–565.
- [39] J. T. Heeres, P. J. Hergenrother, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4398–4410.
- [40] J. J. Lavinder, S. B. Hari, B. J. Sullivan, T. J. Magliery, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3794–3795.
- [41] W. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6122–6179.
- [42] C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348–354.
- [43] B. Weidenhof, M. Reiser, K. Stöwe, W. F. Maier, M. Kim, J. Azurdia, E. Gulari, E. Seker, A. Barks, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9207–9219.
- [44] S. Bauer, N. Stock, *Chem. unserer Zeit* **2007**, *41*, 390–398.
- [45] H. Reinsch, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 156–165.
- [46] M. Feyand, C. F. Seidler, C. Deiter, A. Rothkirch, A. Lieb, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8761–8770.
- [47] C. Schmidt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3108–3118.

- [48] C. Schmidt, M. Feyand, A. Rothkirch, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2012**, *188*, 44–49.
- [49] M. Lammert, S. Bernt, F. Vermoortele, D. E. De Vos, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8521–8528.
- [50] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518–9526.
- [51] H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mat.* **2013**, *25*, 17–26.
- [52] *WinXPow 2.11*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [53] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197.
- [54] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Rohlicek, M. Husak, *F.O.X. - Free Objects for Xtallography Version 1.9.7* **2000-2011**.
- [55] A. A. Coelho, *TOPAS-academic ed. 4.1*, Coelho Software **2007**.
- [56] P. Rajiv, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Powder 3D Parametric*, MPI Stuttgart, Deutschland **2010**.
- [57] *Materials Studio version 5.0*, Accelrys Inc., San Diego, CA, USA, **2009**.
- [58] K. Brandenburg, *Diamond Version 3.2f*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland **2007–2010**.
- [59] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool v 1.16*, Utrecht Universität, Utrecht, Niederlande **2011**.
- [60] A. Rothkirch, *f3tool version 0.3b (18.11.2009)*, Beamline F3, Hasylab (DESY) **2009**.
- [61] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Aufl., Springer **2000**.
- [62] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2. Aufl., Springer, New York **2009**.
- [63] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden **2005**.

- [64] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Stuttgart, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **2001**.
- [65] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge **2008**.
- [66] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press **2002**.
- [67] F. Losek, Hg., *Stowasser*, R. Oldenbourg Verlag **1998**.
- [68] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062–2083.
- [69] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 1383–1390.
- [70] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 506–513.
- [71] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112.
- [72] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224.
- [73] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177–184.
- [74] C. Schmidt, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5682–5687.
- [75] R. Kiebach, N. Pienack, M.-E. Ordolff, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 1196–1205.
- [76] F. Millange, M. Medina, N. Guillou, G. Férey, K. Golden, R. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 763–766.
- [77] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *55*, 74–77.
- [78] A. F. Gualtieri, *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 719–728.
- [79] F. Millange, R. El Osta, M. E. Medina, R. I. Walton, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 103–108.
- [80] H. Reinsch, N. Stock, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 544–550.
- [81] J. Cravillon, C. A. Schroder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebecke, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 492–498.

- [82] R. el Osta, M. Frigoli, J. Marrot, M. E. Medina, R. I. Walton, F. Millange, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1531–1537.
- [83] R. el Osta, M. Feyand, N. Stock, F. Millange, R. I. Walton, *Powder Diffr.* **2013**, *28*, S256–S275.
- [84] V. Bon, *persönliche Mitteilung*.
- [85] Helmholtz Zentrum Berlin, *Messaufbau CGA-XRD*, <http://www.helmholtz-berlin.de/> (Zugriff 25.07.2013).
- [86] A. S. Munn, A. J. Ramirez-Cuesta, F. Millange, R. I. Walton, *Chem. Phys.* **2013**, *427*, 30–37.
- [87] P. Rajiv, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Mater. Sci. Forum* **2010**, *651*, 97–104.
- [88] P. Rajiv, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Powder Diffr.* **2009**, *24*, 8–16.
- [89] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001–3004.
- [90] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [91] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [92] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 5783–5791.
- [93] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265–5268.
- [94] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859.
- [95] H. Reinsch, M. Feyand, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4164–4171.

- [96] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [97] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [98] Y.-X. Hu, H.-B. Ma, B. Zheng, W.-W. Zhang, S. Xiang, L. Zhai, L.-F. Wang, B. Chen, X.-M. Ren, J. Bai, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7066–7074.
- [99] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159–2171.
- [100] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- [101] M. T. Wharmby, G. M. Pearce, J. P. Mowat, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, L.-H. Schilling, A. Lieb, N. Stock, S. Chavan, S. Bordiga, E. Garcia, G. D. Pirngruber, M. Vreeke, L. Gora, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 3–17.
- [102] H. Li, M. Eddaoui, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [103] International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org> (Zugriff 09.09.2013).
- [104] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- [105] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- [106] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148–10151.
- [107] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
- [108] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124.
- [109] M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789.
- [110] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, J. Wack, J. Senker, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4126–4136.

- [111] H. Reinsch, M. Krüger, J. Wack, J. Senker, F. Salles, G. Maurin, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 50–55.
- [112] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217–4222.
- [113] H. Reinsch, B. Marszalek, J. Wack, J. Senker, B. Gil, N. Stock, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9486–9488.
- [114] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, N. Stock, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10519–10522.
- [115] H. Reinsch, M. Krüger, J. Marrot, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854–1859.
- [116] E. A. Flügel, A. Ranft, F. Haase, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10119–10133.
- [117] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Cuvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [118] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Woll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [119] D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 410–416.
- [120] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025.
- [121] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 382–387.
- [122] J. Puigmartí-Luis, M. Rubio-Martínez, U. Hartfelder, I. Imaz, D. MasPOCH, P. S. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4216–4219.
- [123] A. Carne, C. Carbonell, I. Imaz, D. MasPOCH, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 291–305.
- [124] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [125] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642–3644.

- [126] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
- [127] N. A. Khan, I. J. Kang, H. Y. Seok, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 1152–1157.
- [128] N. A. Khan, E. Haque, S. H. Jhung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2625–2631.
- [129] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837.
- [130] M.-H. Pham, G.-T. Vuong, F.-G. Fontaine, T.-O. Do, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3091–3095.
- [131] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3586–3600.
- [132] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [133] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2008**, 4732–4734.
- [134] G. Férey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1897–1909.
- [135] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281–284.
- [136] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- [137] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4100–4105.
- [138] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284–286.
- [139] P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekell, G. Férey, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17839–17847.

- [140] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273–16278.
- [141] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6285–6289.
- [142] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976–2977.
- [143] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223–10230.
- [144] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekel, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760–764.
- [145] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1507–1512.
- [146] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, I. Margiolaki, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2927–2936.
- [147] A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland, A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper, J. R. Darwent, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7558–7562.
- [148] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664–13672.
- [149] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9852–9862.
- [150] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 765–772.
- [151] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- [152] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382–14384.

- [153] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekell, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 5695–5697.
- [154] M. Hartmann, M. Fischer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 38–43.
- [155] erhältlich bei *Sigma-Aldrich*, *Artikelnummer 688738* (Zugriff 16.09.2013).
- [156] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.
- [157] T. Ahnfeldt, J. Moellmer, V. Guillermin, R. Staudt, C. Serre, N. Stock, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6462–6468.
- [158] M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1892–1897.
- [159] K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. Yiu, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795–7798.
- [160] T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505–511.
- [161] F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roeffaers, N. Stock, T. Düren, C. Serre, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18526–18529.
- [162] X. Si, C. Jiao, F. Li, J. Zhang, S. Wang, S. Liu, Z. Li, L. Sun, F. Xu, Z. Gabelica, C. Schick, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4522–4527.
- [163] F. Hinterholzinger, C. Scherb, T. Ahnfeldt, N. Stock, T. Bein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4515–4520.
- [164] S. Zhou, X. Zou, F. Sun, H. Ren, J. Liu, F. Zhang, N. Zhao, G. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 5338–5347.
- [165] L. Cao, K. Tao, A. Huang, C. Kong, L. Chen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8513–8515.
- [166] D. Zacher, J. Liu, K. Huber, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 1031–1033.
- [167] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahn Müller, G. Langstein, K. Huber, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324–5325.

- [168] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mat.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- [169] M. Shoaee, M. Anderson, M. Attfield, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8653–8656.
- [170] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Férey, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2006**, 1518–1520.
- [171] E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A. V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9798–9802.
- [172] M. Goesten, E. Stavitski, E. A. Pidko, C. Gücüyener, B. Boshuizen, S. N. Ehrlich, E. J. M. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7809–7816.
- [173] J. Juan-Alcaniz, M. Goesten, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, A. V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8578–8580.
- [174] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.
- [175] Y.-Z. Zheng, X.-M. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11989–11991.
- [176] F. Niekel, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2014**, *accepted*, doi: 10.1021/ic500288w.
- [177] L.-H. Schilling, F. Niekel, N. Stock, B. Hartke, *ChemPlusChem* **2014**, *accepted*, doi: 10.1002/cplu.201300407.
- [178] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98.
- [179] D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 911–924.
- [180] J. S. Evans, *Tutorial: Size/Strain in Topas*, Durham University, **2009**, http://www.dur.ac.uk/john.evans/topas_workshop/size_strain.htm (Zugriff 19.09.2013).
- [181] J. S. Evans, *Tutorial: Size Strain - CeO₂*, Durham University, **2010**, http://www.dur.ac.uk/john.evans/topas_workshop/tutorial_ceo2_sizestrain.htm (Zugriff 19.09.2013).

- [182] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem* **1982**, *54*, 2201–2218.
- [183] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton, London, New York **2007**, 94f.
- [184] N. Stock, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1089–1094.
- [185] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767–770.
- [186] T. E. Clark, A. Martin, M. Makha, A. N. Sobolev, D. Su, H. W. Rohrs, M. L. Gross, C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3211–3217.
- [187] N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 65–69.
- [188] S. E. Papapoulos, *Bone* **2006**, *38*, 613 – 616.
- [189] H. A. Fleisch, *Pharm. Unserer Zeit* **2001**, *30*, 500–504.
- [190] R. Graham, G. Russell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2006**, *1068*, 367–401.
- [191] V. A. Uchtman, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1304–1310.
- [192] N. Stavgianoudaki, K. E. Papathanasiou, R. M. P. Colodrero, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. Garcia-Ruiz, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, K. D. Demadis, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5385.
- [193] I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, G. G. Aleksandrov, V. S. Sergienko, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **2004**, *49*, 928.
- [194] Z. Wu, Z. Liu, P. Tian, Y. Yang, L. Xu, H. Song, X. Bao, X. Liu, X. Liu, *J. Cryst. Growth* **2004**, *264*, 400.
- [195] R. Rochdaoui, J.-P. Silvestre, N. Q. Dao, M.-R. Lee, A. Neuman, *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48*, 2132.
- [196] L. M. Shkol'nikova, A. A. Masyuk, G. V. Polyanchuk, L. V. Krinitskaya, E. G. Afonin, N. I. Pechurova, N. M. Dyatlova, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1989**, *15*, 486.
- [197] L.-M. Zheng, H.-H. Song, C.-Y. Duan, X.-Q. Xin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5061.
- [198] K. L. Nash, R. D. Rogers, J. Ferraro, J. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 211.

- [199] X.-Y. Yi, B. Liu, R. Jimenez-Aparicio, F.A. Urbanos, S. Gao, W. Xu, J.-S. Chen, Y. Song, L.-M. Zheng, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 4309.
- [200] P. Zuohua, J. Xianglin, S. Meicheng, Z. Ruifang, X. Yongzhuang, *Chem. J. Chin. Univ. (Chinese Edition)* **1985**, *6*, 69.
- [201] H. Chen, Z. Sun, D. Dong, L. Meng, X. Zheng, Y. Zhu, Y. Zhao, J. Zhang, *J.Coord.Chem.* **2008**, *61*, 1316.
- [202] L. V. Meervelt, P. Martello, J.-P. Silvestre, R. Rochdaoui, M.-R. Lee, N. Q. Dao, C. Gorller-Walrand, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 27.
- [203] V. S. Sergienko, E. G. Afonin, G. G. Aleksandrov, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1998**, *24*, 293.
- [204] L. Zhang, J. Sun, Y. Zhou, S. ul Hassan, E. Wang, Z. Shi, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4826.
- [205] Z. Wu, Z. Liu, P. Tian, L. Xu, H. Song, X. Bao, X. Liu, X. Liu, *Cryst. Res. Technol.* **2006**, *41*, 1049.
- [206] G. G. Aleksandrov, V. S. Sergienko, E. G. Afonin, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1998**, *43*, 1811.
- [207] H.-Q. Tan, W.-L. Chen, D. Liu, E.-B. Wang, *J. Cluster Sci.* **2010**, *21*, 147.
- [208] P. Yin, S. Gao, L.-M. Zheng, Z. Wang, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* **2003**, 1076.
- [209] V. S. Sergienko, G. G. Aleksandrov, E. G. Afonin, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1998**, *24*, 455.
- [210] V. S. Sergienko, G. G. Aleksandrov, E. G. Afonin, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1999**, *25*, 451.
- [211] S. Ren, G. Xue, J. Li, Q. Shi, D. Wang, J. Wang, *Acta Crystallogr. E* **2003**, *59*, m759.
- [212] X.-Y. Yi, L.-M. Zheng, W. Xu, S. Feng, *Inorg.Chem.* **2003**, *42*, 2827.
- [213] I. A. Krol', E. O. Tolkacheva, Z. A. Starikova, K. I. Popov, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1990**, *16*, 1621.

- [214] B. Liu, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1041.
- [215] G. G. Aleksandrov, V. S. Sergienko, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1999**, *44*, 1061.
- [216] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2004**, *60*, 252.
- [217] K. A. Lyssenko, V. M. Akimov, M. Y. Antipin, P. N. Abakumov, Y. T. Struchkov, V. G. Skvortsov, M. A. Ershov, *Zh .Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1997**, *42*, 1283.
- [218] E. G. Afonin, G. G. Aleksandrov, V. S. Sergienko, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1997**, *23*, 846.
- [219] E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, V. S. Sergienko, A. V. Churakov, *Zh .Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **2005**, *50*, 953.
- [220] L.-M. Zheng, C.-Y. Duan, X.-R. Ye, L.-Y. Zhang, C. Wang, X.-Q. Xin, *Dalton Trans.* **1998**, 905.
- [221] E. O. Tolkacheva, V. S. Sergienko, A. B. Ilyukhin, S. V. Meshkov, *Zh .Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1997**, *42*, 752.
- [222] J. Rocha, F. Paz, F.-N. Shi, R. Ferreira, T. Trindade, L. Carlos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4931.
- [223] I. A. Krol', Z. A. Starikova, V. S. Sergienko, E. O. Tolkacheva, *Zh .Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1990**, *35*, 2817.
- [224] I. A. Krol', Z. A. Starikova, E. O. Tolkacheva, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **1991**, *32*, 159.
- [225] J.-D. Compain, A. Dolbecq, J. Marrot, P. Mialane, F. Secheresse, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 329.
- [226] O. K. Trunova, G. V. Shovkova, V. V. Bon', A. O. Gudima, *Ukr. Khim. Zh. (Russ.) (Ukrain. J. Chem.)* **2009**, *75*, 71.
- [227] E. O. Tolkacheva, K. I. Popov, I. A. Krol', Z. A. Starikova, N. M. Dyatlova, *Zh .Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1990**, *35*, 2265.

- [228] A. Neuman, A. Safsaf, H. Gillier, Y. Leroux, D. E. Manouni, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1992**, *70*, 273.
- [229] G. G. Aleksandrov, E. G. Afonin, V. S. Sergienko, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **2000**, *26*, 547.
- [230] H. Tan, W. Chen, D. Liu, Y. Li, E. Wang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1245.
- [231] V. S. Sergienko, E. O. Tolkacheva, A. B. Ilyukhin, Z. A. Starikova, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1993**, *38*, 1311.
- [232] W. Yang, H.-Y. Wu, R.-X. Wang, Q.-J. Pan, Z.-M. Sun, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11458.
- [233] B. Liu, B.-L. Li, Y.-Z. Li, Y. Chen, S.-S. Bao, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8524.
- [234] F. Niekiet, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 599–606.
- [235] E. Haque, S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 866 – 872.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit – mit Ausnahme der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. Stock – selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Sie hat weder in Auszügen noch als Ganzes einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder wurden bzw. werden in naher Zukunft zur Begutachtung eingereicht. Dies bezieht sich auf

Abschnitt 4.3.1: F. Niekieł, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699-8705.

Abschnitt 4.3.2: F. Niekieł, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2014**, DOI: 10.1021/ic500288w.

Abschnitt 4.3.3: L.-H. Schilling, F. Niekieł, N. Stock, B. Hartke, *ChemPlusChem* **2014**, *angenommen*.

Abschnitt 4.3.5: A. Ranft, F. Niekieł, I. Pavlichenko, N. Stock, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *eingereicht*.

Abschnitt 5.1.1: F. Niekieł, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 599-606.

Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgesellschaft entstanden ist.

Kiel, im Mai 2014

Felicitas Niekieł

Eigenanteil Felicitas Niekief

Teile der Dissertation sind in Fachverlagen publiziert oder zur Begutachtung eingereicht worden bzw. werden in naher Zukunft zur Begutachtung eingereicht. Die Anteile, die die Promovierende Felicitas Niekief an diesen Publikationen geleistet hat, sind im Folgenden aufgelistet:

Publikation	Eigenanteil	Prozent
F. Niekief, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, <i>Inorg. Chem.</i> 2013 , 52, 8699-8705.	Anleitung bei Synthese und Charakterisierungen, Kristallstrukturbestimmungen, <i>in-situ</i> -EDXRD Experimente, Verfassen des Manuskripts	90
F. Niekief, N. Stock, <i>Cryst. Growth Des.</i> 2014 , 14, 599-606.	Synthese, Charakterisierungen und Kristallstrukturbestimmungen, Verfassen des Manuskripts	100
L.-H. Schilling, F. Niekief, N. Stock, B. Hartke, <i>ChemPlusChem</i> 2014 , <i>angenommen</i> .	Durchföhrung und Beurteilung der PartikelgröÖenbestimmung mit dynamischer Lichtstreuung	10
F. Niekief, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, <i>Inorg. Chem.</i> 2014 , DOI: 10.1021/jc500288w.	Synthese von CAU-13, parametrische Verfeinerungen, Auswertung der Sorptionsisothermen bis 1 bar, Verfassen des Manuskripts	60
A. Ranft, F. Niekief, I. Pavlichenko, N. Stock, B. V. Lotsch, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014 , <i>eingereicht</i> .	Syntheseoptimierung der CAU-1-NH ₂ -Dispersionen, Unterstützung beim Verfassen des Manuskripts	20

Teil III.

Anhang

Supporting Information

Aluminum-1,4-Cyclohexanedicarboxylates – High-Throughput and Temperature Dependent *in situ* EDXRD Studies

*Felicitas Niekel,^a Maximilian Ackermann,^a Paul Guerrier,^a André Rothkirch,^b and Norbert
Stock^{*,a}*

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth Straße
2, 24118 Kiel, Germany

^bPhoton Science, DESY, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775, stock@ac.uni-
kiel.de.

Table of contents	
Reaction parameters	4
Table S1. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in the HT experiments – variation of the ratio <i>cis-/trans</i> -H ₂ CDC.....	4
Table S2. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in the HT experiments – optimization of 1	4
Table S3. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in HT experiments – optimization of 2	5
XRPD patterns corresponding to the HT experiments	6
Figure S1. XRPD patterns corresponding to the HT experiments – optimization of 1	6
Figure S2. XRPD patterns corresponding to the HT experiments – optimization of 2	6
Figure S3. XRPD patterns of as-synthesized product of 1 and after different routes towards purification.	7
Figure S4. XRPD patterns of as-synthesized product of 2 and after different steps of purification.	7
Crystal structure determination	8
Figure S5. Asymmetric unit of 1 with numbering scheme as used in Table S5.....	8
Table S4. Selected bond lengths of 1	8
Figure S6. Asymmetric unit of 2 with numbering scheme as used in Table S6.....	9
Table S5. Selected bond lengths of 2	10
Thermogravimetric analyses	12
Figure S7. TG curve of 1	12
Figure S8. TG curve of 2	12
Spectroscopic analyses	13
Figure S9. IR spectrum of 1	13
Figure S10. IR spectrum of 2	13
Data corresponding to the in situ EDXRD measurements	14
Figure S11. Example data to illustrate the overlap of the two reflections observed in the EDXRD measurement of 2 used for kinetic investigations at T = 130 °C..	14

Figure S12. SEM images of the products recovered after the *in situ* EDXRD investigations of **2** carried out at T = 130 °C.....14

Figure S13. Gualtieri fits of the reactions for **2** carried out at temperatures of 105 (top), 110 (middle) and 120 °C (bottom).15

Figure S14. XRPD patterns of the products recovered after the *in situ* EDXRD investigations carried out at different temperatures.....16

Table S6. Kinetic parameters obtained from the Gualtieri fits..16

Reaction parameters

Table S1. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in the HT experiments – variation of the ratio *cis*-/*trans*-H₂CDC.

no.	ratio trans/cis	m <i>trans</i> -H ₂ CDC [mg]	m <i>cis</i> -H ₂ CDC [mg]	m AlCl ₃ ·6H ₂ O [mg]	V H ₂ O [μL]	V DMF [μL]
1	0%	0.0	25.0	35.1	300.0	200.0
2	5%	1.3	23.8	35.1	300.0	200.0
3	10%	2.5	22.5	35.1	300.0	200.0
4	20%	5.0	20.0	35.1	300.0	200.0
5	25%	6.3	18.8	35.1	300.0	200.0
6	30%	7.5	17.5	35.1	300.0	200.0
7	40%	10.0	15.0	35.1	300.0	200.0
8	45%	11.3	13.8	35.1	300.0	200.0
9	50%	12.5	12.5	35.1	300.0	200.0
10	55%	13.8	11.3	35.1	300.0	200.0
11	60%	15.0	10.0	35.1	300.0	200.0
12	65%	16.3	8.8	35.1	300.0	200.0
13	70%	17.5	7.5	35.1	300.0	200.0
14	75%	18.8	6.3	35.1	300.0	200.0
15	80%	20.0	5.0	35.1	300.0	200.0
16	90%	22.5	2.5	35.1	300.0	200.0
17	95%	23.8	1.3	35.1	300.0	200.0
18	100%	25.0	0.0	35.1	300.0	200.0

Table S2. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in the HT experiments – optimization of **1**. These experiments were carried out using a commercially available mixture of *cis*- and *trans*-H₂CDC (excess *cis*-H₂CDC). The reaction was optimized towards favored formation of **1**. Reaction conditions no. 27 gave the best results.

	m H ₂ CDC [mg]	m AlCl ₃ ·6H ₂ O [mg]	V H ₂ O [μL]	V Add [μL]	additive
1	25.0	35.1	130.0	370.0	diethylamine
2	25.0	35.1	315.0	185.0	
3	25.0	35.1	426.0	74.0	
4	25.0	35.1	463.0	37.0	
5	25.0	35.1	482.0	18.0	
6	25.0	35.1	493.0	7.0	
7	25.0	35.1	0.0	500.0	triethylamine
8	25.0	35.1	250.0	250.0	
9	25.0	35.1	400.0	100.0	
10	25.0	35.1	450.0	50.0	
11	25.0	35.1	475.0	25.0	
12	25.0	35.1	490.0	10.0	
13	25.0	35.1	20.0	480.0	ethylenediamine
14	25.0	35.1	260.0	240.0	
15	25.0	35.1	404.0	96.0	
16	25.0	35.1	452.0	48.0	
17	25.0	35.1	476.0	24.0	

18	25.0	35.1	490.0	10.0	
19	25.0	35.1	210.0	290.0	pyridine
20	25.0	35.1	355.0	145.0	
21	25.0	35.1	440.0	60.0	
22	25.0	35.1	470.0	30.0	
23	25.0	35.1	486.0	14.0	
24	25.0	35.1	494.0	6.0	
25	25.0	35.1	0.0	500.0	0.0001 M pyridine
26	25.0	35.1	100.0	400.0	
27	25.0	35.1	200.0	300.0	
28	25.0	35.1	250.0	250.0	
29	25.0	35.1	300.0	200.0	
30	25.0	35.1	400.0	100.0	
31	25.0	35.1	0.0	500.0	0.000001 M pyridine
32	25.0	35.1	100.0	400.0	
33	25.0	35.1	200.0	300.0	
34	25.0	35.1	250.0	250.0	
35	25.0	35.1	300.0	200.0	
36	25.0	35.1	400.0	100.0	

Table S3. Molar ratios and exact amounts of the reactants applied in HT experiments – optimization of **2**. These experiments were carried out using commercially available *trans*-H₂CDC. Reaction conditions no. 11 gave the best results.

no.	m <i>trans</i> -H ₂ CDC [mg]	m AlCl ₃ ·6H ₂ O [mg]	V H ₂ O [μL]	V DMF [μL]
1	10.5	12.1	0.0	500.0
2	31.5	36.2	0.0	500.0
3	52.5	60.4	0.0	500.0
4	10.5	12.1	25.0	475.0
5	31.5	36.2	25.0	475.0
6	52.5	60.4	25.0	475.0
7	10.5	12.1	50.0	450.0
8	31.5	36.2	50.0	450.0
9	52.5	60.4	50.0	450.0
10	10.5	12.1	100.0	400.0
11	31.5	36.2	100.0	400.0
12	52.5	60.4	100.0	400.0
13	10.5	12.1	200.0	300.0
14	31.5	36.2	200.0	300.0
15	52.5	60.4	200.0	300.0
16	10.5	12.1	250.0	250.0
17	31.5	36.2	250.0	250.0
18	52.5	60.4	250.0	250.0
19	10.5	12.1	300.0	200.0
20	31.5	36.2	300.0	200.0
21	52.5	60.4	300.0	200.0

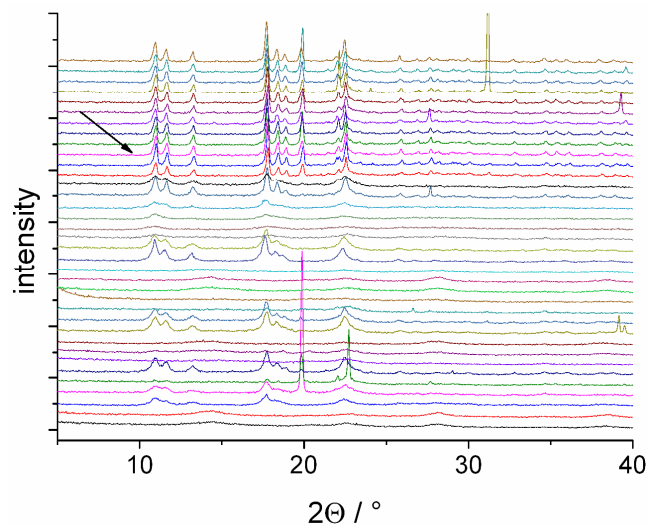
XRPD patterns corresponding to the HT experiments

Figure S1. XRPD patterns corresponding to the HT experiments – optimization of **1**. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction condition no. 1 to no. 36. The pattern corresponding to experiment no. 27 (Table S2) is marked with an arrow. As-synthesized samples still contain re-crystallized *trans*-H₂CDC from the starting materials (sharp reflections at 19.7, 21.9, 27.5, 30.9, 38.8 and 39.4 °2 θ , respectively).

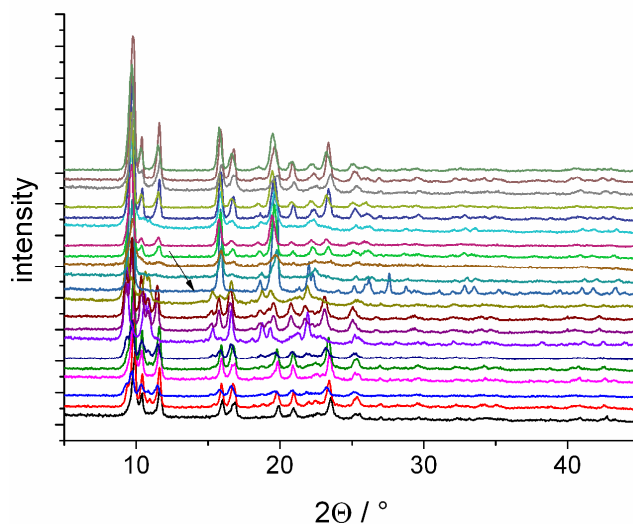


Figure S2. XRPD patterns corresponding to the HT experiments – optimization of **2**. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction condition no. 1 to no. 21. The pattern corresponding to experiment no. 11 (Table S3) is marked with an arrow.

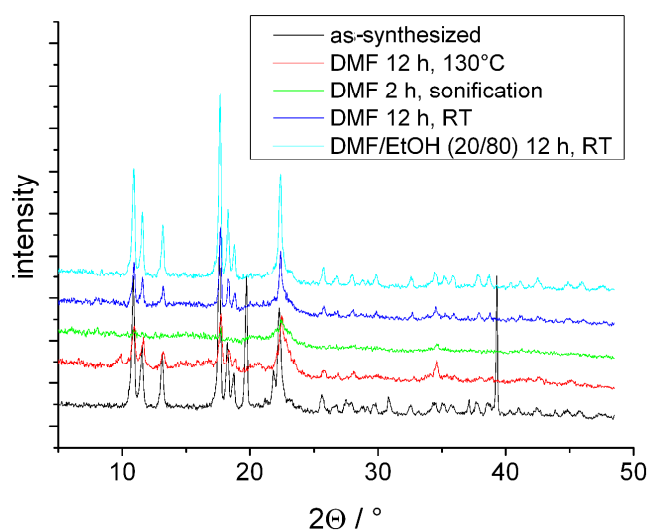


Figure S3. XRPD patterns of as-synthesized product of **1** and after different routes towards purification. Stirring the as-synthesized sample in a mixture of DMF/EtOH at ambient conditions resulted in a purified product of good crystallinity.

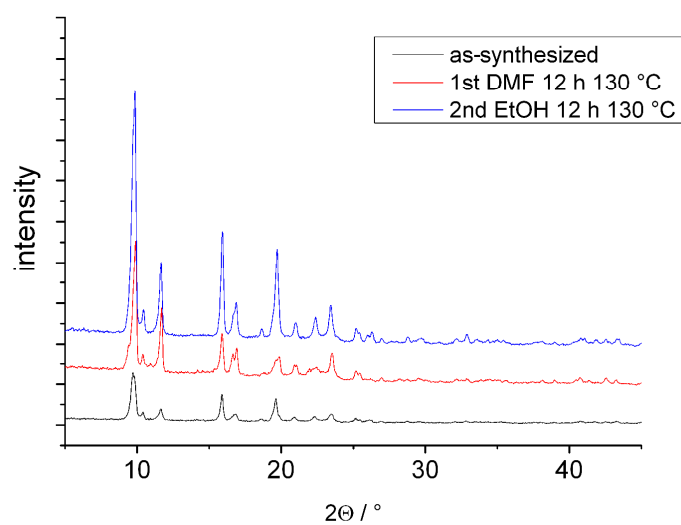


Figure S4. XRPD patterns of as-synthesized product of **2** and after different steps of purification. The solvothermal purification does not lead to a decrease in crystallinity.

Crystal structure determination

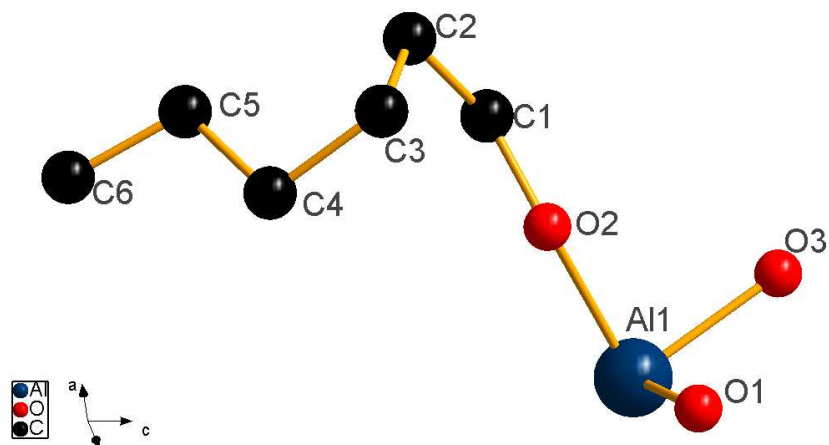


Figure S5. Asymmetric unit of **1** with numbering scheme as used in Table S5.

Table S4. Selected bond lengths of **1**.

atom 1	atom 2	count	distance [Å]
Al1	O1	2x	1.836(2)
	O2	2x	1.970(4)
	O3	2x	1.952(13)
O2	Al1	1x	1.970(4)
	C1	1x	1.374(5)
O1	Al1	2x	1.836(2)
O3	Al1	1x	1.952(13)
	C6	1x	1.36(3)
C1	C2	1x	1.444(9)
	O2	2x	1.374(5)
C2	C1	1x	1.444(9)
	C3	2x	1.458(6)
C3	C2	1x	1.458(6)
	C4	1x	1.494(7)

C4	C3	1x	1.494(7)
	C5	1x	1.457(6)
C5	C4	2x	1.457(6)
	C6	1x	1.429(10)
C6	C5	1x	1.429(10)
	O3	2x	1.36(3)

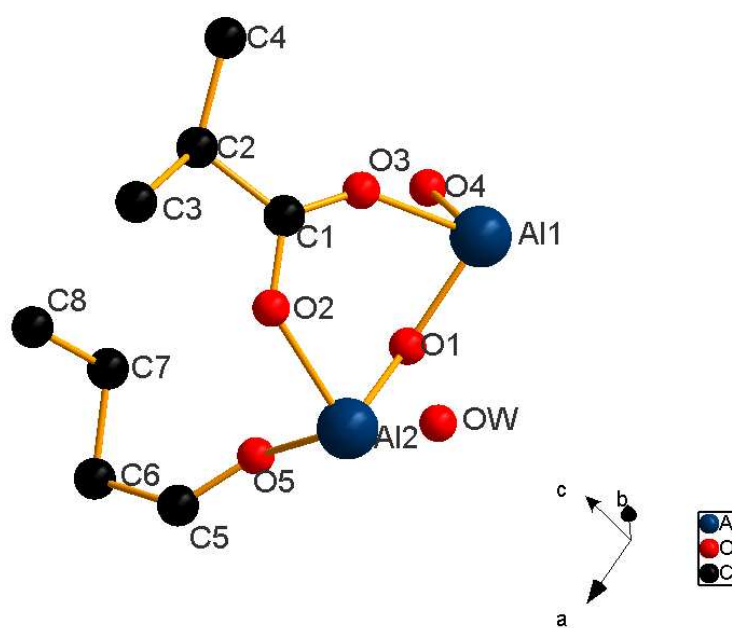
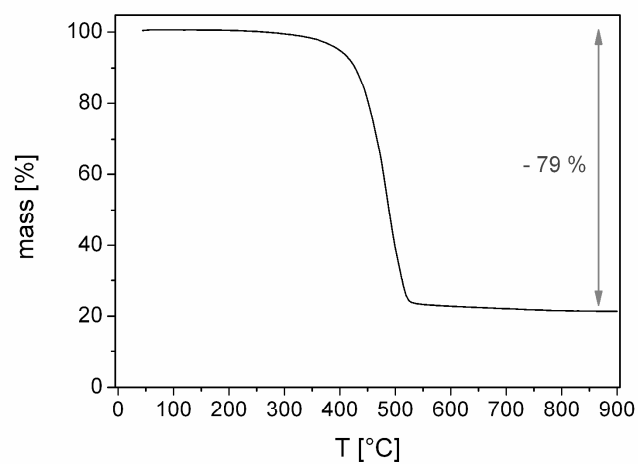
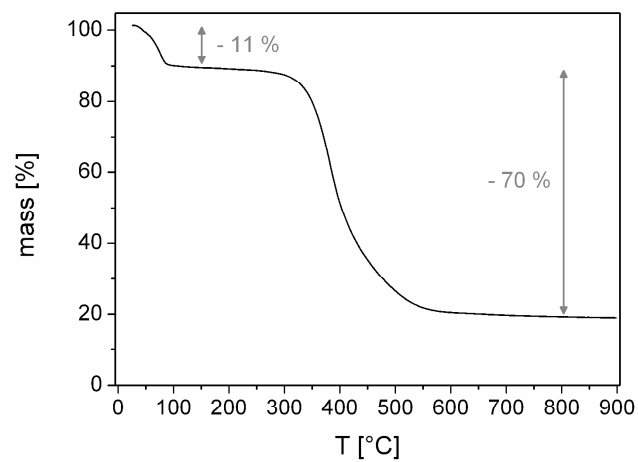


Figure S6. Asymmetric unit of **2** with numbering scheme as used in Table S6.

Table S5. Selected bond lengths of **2**.

atom 1	atom 2	count	distance [Å]
A11	O1	2x	1.80(3)
	O3	2x	1.90(2)
	O4	2x	2.07(2)
A12	O1	2x	1.79(3)
	O2	2x	1.98(2)
	O5	2x	2.03(2)
O1	A11	1x	1.80(3)
	A12	1x	1.79(3)
	OW	1x	3.38(3)
O2	A12	1x	1.98(2)
	C1	1x	1.21(3)
O3	A11	1x	1.90(2)
	C1	1x	1.20(2)
	OW	1x	3.86(3)
O4	A11	1x	2.07(2)
	C5	1x	1.26(2)
	OW	1x	3.54(3)
O5	A12	1x	2.03(2)
	C5	1x	1.25(2)
	OW	1x	3.80(2)
C1	C2	1x	1.50(2)
	O2	1x	1.21(3)
	O3	1x	1.20(2)
C2	C1	1x	1.50(2)
	C3	1x	1.58(2)
	C4	1x	1.53(2)

C3	C2	1x	1.58(2)
	C4	1x	1.52(2)
C4	C2	1x	1.53(2)
	C3	1x	1.52(2)
C5	C6	1x	1.48(2)
	O4	1x	1.26(2)
	O5	1x	1.25(2)
C6	C5	1x	1.48(2)
	C7	1x	1.51(2)
	C8	1x	1.51(2)
C7	C6	1x	1.51(2)
	C8	1x	1.44(2)
C8	C6	1x	1.51(2)
	C7	1x	1.44(2)
OW	O1	1x	3.37(3)
	O3	1x	3.86(3)
	O4	1x	3.54(3)
	O5	1x	3.80(2)
	OW	1x	2.46(2)

Thermogravimetric analyses**Figure S7.** TG curve of **1**.**Figure S8.** TG curve of **2**.

Spectroscopic analyses

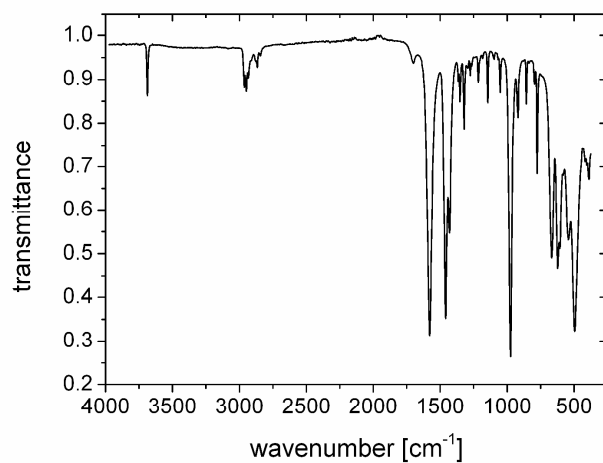


Figure S9. IR spectrum of **1**. $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3687 (m, OH str), 2950 (m, asym. CH str, CDC²⁻), 2866 (w, sym. CH str, CDC²⁻), 1577 (s, asym. CO₂⁻ str, CDC²⁻), 1460 (s, sym. CO₂⁻ str, CDC²⁻), 975 (s, CC, CDC²⁻).

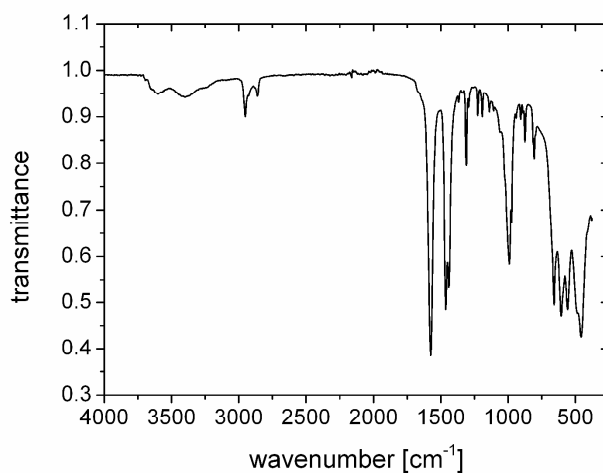


Figure S10. IR spectrum of **2**. $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3600 (b, OH str), 3390 (b, H₂O str), 2951 (m, asym. CH str, CDC²⁻), 2859 (m, sym. CH str, CDC²⁻), 1575 (s, asym. CO₂⁻ str, CDC²⁻), 1437 (s, sym. CO₂⁻ str, CDC²⁻), 989 (s, CC, CDC²⁻).

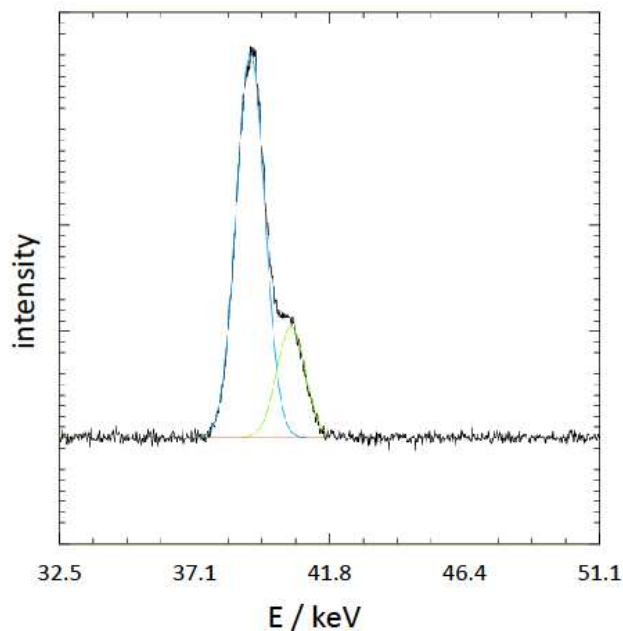
Data corresponding to the in situ EDXRD measurements

Figure S11. Example data to illustrate the overlap of the two reflections observed in the EDXRD measurement of **2** used for kinetic investigations at $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. The plot shows data taken at $t \sim 60$ minutes reaction time at a selected energy range (black). The data was corrected for background and the pattern was determined by assuming a superposition of two Gaussians (cyan and light green curves).

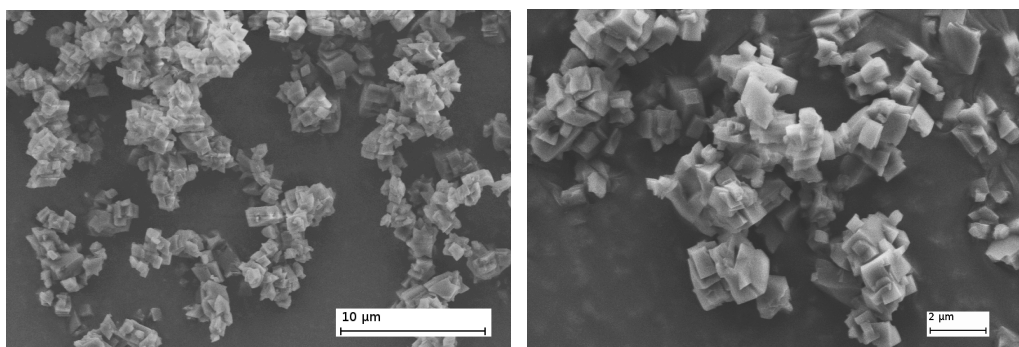


Figure S12. SEM images of the products recovered after the *in situ* EDXRD investigations of **2** carried out at $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

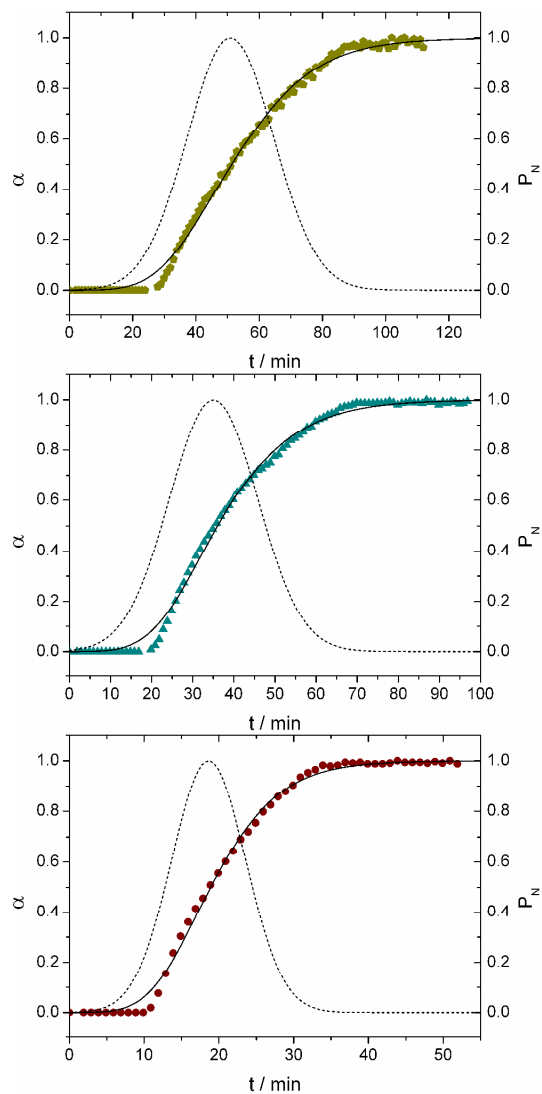
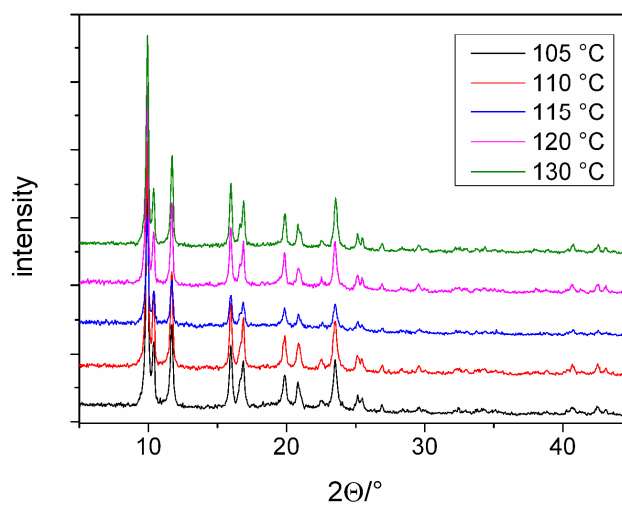


Figure S13. Gualtieri fits of the reactions for **2** carried out at temperatures of 105 (top), 110 (middle) and 120 °C (bottom). Straight lines represent the fitting function, dashed lines the probability function of nucleation. The experimental data is given as symbols.

Table S6. Kinetic parameters obtained from the Gualtieri fits.

T [°C]	a	b	k_n [min ⁻¹]	k_g [min ⁻¹]
130	11.2	2.76	0.0896	0.1350
120	18.62	4.96	0.0537	0.0811
115	25.2	6.87	0.0400	0.0594
110	35.1	10.7	0.0285	0.0405
105	51.0	13.7	0.0196	0.0312

**Figure S14.** XRPD patterns of the products recovered after the *in situ* EDXRD investigations carried out at different temperatures.

Supporting Information

Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)]

Felicitas Niekel,^a Jeroen Lannoeye,^b Helge Reinsch,^b Alexis S. Munn,^c Andreas Heerwig,^d Ivo Zizak,^e Stefan Kaskel,^d Richard I. Walton,^c Dirk de Vos,^b Philip Llewellyn,^f Alexandra Lieb,^g Guillaume Maurin,^{,h} and Norbert Stock^{*,a}*

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

^b Centre for Surface Chemistry and Catalysis, Katholieke Universiteit Leuven, Arenbergpark 23, B-3001 Leuven, Belgium

^c Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

^d Department of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany

^e Institute of Nanometer Optics and Technology, Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

^f Aix-Marseille Univ., CNRS, Laboratoire MADIREL (UMR7246), Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 2, France

^g Institut für Chemie, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

^h Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

Thermal treatment of CAU-13·H ₂ O.....	3
Figure S1. Temperature dependent PXRD patterns measured under air.	3
Figure S2. Evolution of the unit cell angles of CAU-13 over the temperature. Diamonds: α , squares: β , circles: γ	3
Table S1. Results of the parametric refinement of the unit cell parameters of CAU-13 at different temperatures	3
<i>In situ</i> synchrotron powder diffraction study during CO ₂ adsorption.....	5
Figure S3. Left: CO ₂ adsorption isotherm obtained at 195 K. Right: Synchrotron PXRD pattern series obtained during the adsorption of CO ₂	5
Figure S4. Evolution of the unit cell parameters of CAU-13 during the adsorption of CO ₂	5
Figure S5. View along a channel of CAU-13·0.5CO ₂	5
Table S2. Results of the parametric refinement of the unit cell parameters of CAU-13 at different CO ₂ pressures	6
Crystal structure determination of CAU-13(empty pore)	7
Figure S6. Final Rietveld plot of CAU-13(empty pore).	7
Table S3. Selected interatomic distances CAU-13(empty pore)	7
Figure S7. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(empty pore).....	8
Crystal structure determination of CAU-13(xylene)	9
Figure S8. Final Pawley fits of CAU-13(<i>o</i> -xylene), CAU-13(<i>m</i> -xylene) and CAU-13(<i>p</i> -xylene).	9
Table S4. Summary of the crystallographic parameters obtained by Pawley refinement of CAU-13 loaded with xylene	9
Table S5. Selected interatomic distances and atom occupancies (occ.) of CAU-13(<i>o</i> -xylene)	10
Figure S9. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(<i>o</i> -xylene).	11
Table S6. Selected interatomic distances and atom occupancies (occ.) of CAU-13(<i>m</i> -xylene)	12
Figure S10. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(<i>m</i> -xylene).	13
Table S7. Selected bond lengths and atom occupancies (occ.) of CAU-13(<i>p</i> -xylene)	14
Figure S11. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(<i>p</i> -xylene).	16
Figure S12. Ball-and-stick representations of the crystal structures of xylene loaded CAU-13.	16
Sorption properties	17
Figure S13. a) N ₂ sorption isotherm at 77 K, b) CO ₂ sorption isotherm at 298 K and d) H ₂ sorption isotherm at 77 K.	17
Table S8. Uptakes of adsorbates and adsorption enthalpies for CAU-13 under different experimental conditions	17

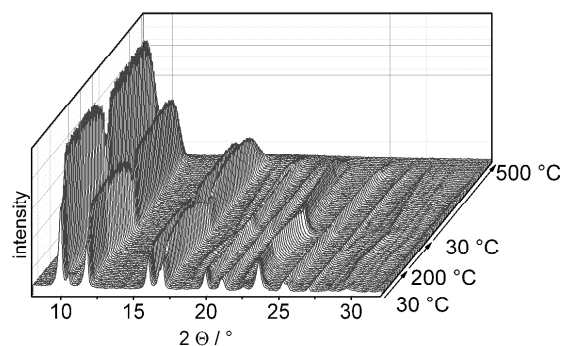
Thermal treatment of CAU-13·H₂O

Figure S1. Temperature dependent PXRD patterns (Cu-K_{α1/α2} radiation) measured under air.

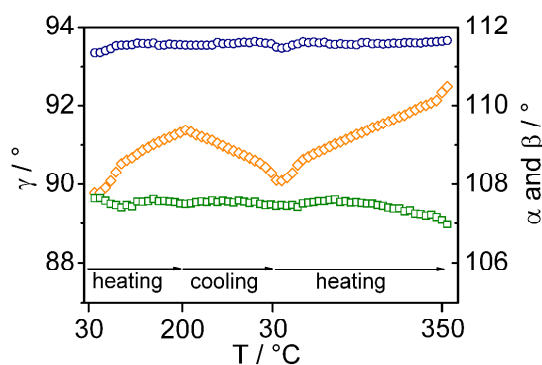


Figure S2. Evolution of the unit cell angles of CAU-13 over the temperature. Diamonds: α , squares: β , circles: γ .

Table S1. Results of the parametric refinement of the unit cell parameters of CAU-13 at different temperatures

$T / ^\circ\text{C}$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V / \text{\AA}^3$	R_{wp}
30	6.637(2)	9.532(4)	9.478(4)	107.77(2)	107.64(8)	93.34(2)	536.6(5)	4.35
40	6.639(1)	9.538(4)	9.485(4)	107.78(2)	107.64(7)	93.35(2)	536.6(5)	4.35
50	6.636(1)	9.564(3)	9.473(4)	107.91(2)	107.58(7)	93.40(2)	537.4(4)	4.29
60	6.639(1)	9.609(3)	9.469(4)	108.08(2)	107.50(7)	93.45(2)	537.7(4)	4.23
70	6.646(2)	9.683(4)	9.478(6)	108.31(3)	107.5(1)	93.52(3)	539.8(4)	4.17
80	6.655(1)	9.762(4)	9.497(6)	108.53(3)	107.4(1)	93.53(3)	544.1(6)	4.41
90	6.654(2)	9.777(4)	9.500(6)	108.61(3)	107.47(9)	93.54(2)	549.8(6)	4.35
100	6.650(2)	9.782(4)	9.498(6)	108.68(4)	107.4(1)	93.54(3)	550.1(5)	4.47
110	6.646(2)	9.798(3)	9.496(6)	108.77(3)	107.56(8)	93.59(2)	549.9(6)	4.46
120	6.645(2)	9.811(3)	9.494(6)	108.87(3)	107.55(8)	93.58(2)	549.5(5)	4.34
130	6.645(2)	9.823(3)	9.496(6)	108.94(3)	107.56(8)	93.57(3)	549.6(5)	4.35
140	6.643(2)	9.834(3)	9.499(5)	109.02(3)	107.62(8)	93.59(3)	550.1(5)	4.37
150	6.646(2)	9.844(3)	9.507(6)	109.08(4)	107.56(9)	93.53(3)	550.1(5)	4.26
160	6.647(2)	9.859(3)	9.512(6)	109.14(4)	107.57(9)	93.54(3)	551.5(6)	4.42
170	6.646(2)	9.871(3)	9.516(6)	109.19(4)	107.56(9)	93.56(3)	552.5(6)	4.37
180	6.645(3)	9.881(3)	9.521(7)	109.26(4)	107.55(9)	93.55(4)	553.0(6)	4.37
190	6.645(3)	9.892(3)	9.525(7)	109.31(4)	107.5(1)	93.54(4)	553.6(6)	4.48
200	6.647(3)	9.905(4)	9.533(7)	109.38(4)	107.50(9)	93.54(4)	554.4(7)	4.48
190	6.645(3)	9.893(4)	9.526(8)	109.33(5)	107.51(9)	93.53(4)	555.5(7)	4.46
180	6.644(2)	9.877(3)	9.519(7)	109.26(4)	107.5(1)	93.53(3)	554.3(7)	4.55

$T / ^\circ\text{C}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$	R_{wp}
170	6.645(2)	9.867(3)	9.515(7)	109.21(4)	107.6(1)	93.53(3)	553.2(6)	4.32
160	6.645(2)	9.863(3)	9.511(6)	109.16(4)	107.55(9)	93.53(3)	552.7(6)	4.43
150	6.645(2)	9.851(4)	9.505(7)	109.12(4)	107.59(9)	93.53(3)	552.5(6)	4.37
140	6.641(2)	9.841(3)	9.500(5)	109.04(3)	107.54(8)	93.60(2)	551.5(6)	4.50
130	6.643(2)	9.827(3)	9.496(6)	108.98(3)	107.58(8)	93.57(2)	550.6(5)	4.20
120	6.643(2)	9.817(3)	9.493(6)	108.91(3)	107.56(8)	93.58(2)	549.9(5)	4.27
110	6.644(2)	9.807(3)	9.488(6)	108.85(3)	107.54(8)	93.57(2)	549.5(5)	4.25
100	6.642(2)	9.794(3)	9.484(5)	108.79(3)	107.58(8)	93.59(2)	549.1(5)	4.26
90	6.643(2)	9.787(3)	9.479(5)	108.74(3)	107.56(8)	93.61(2)	548.0(5)	4.31
80	6.644(2)	9.775(4)	9.476(5)	108.67(3)	107.52(8)	93.60(2)	547.6(5)	4.30
70	6.641(2)	9.759(3)	9.467(5)	108.61(3)	107.55(7)	93.63(2)	547.3(5)	4.50
60	6.642(2)	9.742(4)	9.466(5)	108.54(3)	107.50(9)	93.60(3)	545.8(5)	4.29
50	6.642(1)	9.720(4)	9.462(5)	108.44(3)	107.47(9)	93.58(2)	545.3(5)	4.59
40	6.640(1)	9.687(4)	9.457(5)	108.29(3)	107.48(9)	93.57(2)	544.3(5)	4.23
30	6.645(2)	9.644(4)	9.472(5)	108.10(3)	107.45(8)	93.48(2)	542.6(5)	4.19
40	6.644(2)	9.628(4)	9.471(5)	108.09(3)	107.47(9)	93.46(2)	542.4(5)	4.18
50	6.644(2)	9.644(4)	9.471(5)	108.16(3)	107.45(8)	93.48(2)	541.4(5)	4.18
60	6.648(1)	9.690(4)	9.479(5)	108.29(3)	107.5(1)	93.54(2)	542.1(5)	4.19
70	6.650(1)	9.745(4)	9.480(5)	108.50(3)	107.42(9)	93.57(2)	544.7(5)	4.22
80	6.645(1)	9.773(3)	9.474(5)	108.64(3)	107.51(7)	93.62(2)	547.4(5)	4.36
90	6.645(2)	9.780(4)	9.480(5)	108.70(3)	107.53(8)	93.60(2)	547.3(5)	4.18
100	6.643(2)	9.797(3)	9.483(5)	108.77(3)	107.54(7)	93.62(2)	547.7(5)	4.44
110	6.644(2)	9.806(3)	9.489(6)	108.84(3)	107.57(8)	93.59(2)	548.4(5)	4.39
120	6.643(2)	9.815(3)	9.490(5)	108.89(3)	107.57(8)	93.61(2)	549.0(5)	4.27
130	6.646(2)	9.825(3)	9.496(6)	108.96(3)	107.60(8)	93.56(3)	549.3(5)	4.24
140	6.646(2)	9.836(3)	9.502(6)	109.03(3)	107.61(8)	93.55(3)	550.0(5)	4.29
150	6.645(2)	9.848(3)	9.508(6)	109.07(3)	107.55(9)	93.57(3)	550.7(5)	4.39
160	6.644(2)	9.855(3)	9.509(7)	109.14(4)	107.56(9)	93.55(3)	551.7(6)	4.35
170	6.645(2)	9.872(3)	9.515(6)	109.20(3)	107.53(8)	93.55(3)	551.8(6)	4.51
180	6.646(3)	9.882(3)	9.520(7)	109.27(4)	107.54(9)	93.54(4)	553.1(6)	4.41
190	6.642(3)	9.893(3)	9.523(7)	109.31(4)	107.5(1)	93.60(4)	553.7(6)	4.47
200	6.642(4)	9.905(3)	9.529(7)	109.37(4)	107.5(1)	93.60(5)	553.9(7)	4.50
210	6.644(4)	9.914(4)	9.533(7)	109.44(5)	107.5(1)	93.57(5)	554.8(7)	4.66
220	6.644(4)	9.924(4)	9.537(8)	109.48(5)	107.47(9)	93.58(5)	555.5(7)	4.57
230	6.644(4)	9.934(4)	9.544(8)	109.54(5)	107.5(1)	93.56(6)	556.2(7)	4.44
240	6.645(4)	9.952(4)	9.551(8)	109.60(5)	107.41(9)	93.57(6)	557.0(7)	4.54
250	6.645(5)	9.963(4)	9.555(7)	109.65(5)	107.38(9)	93.59(7)	558.4(8)	4.60
260	6.645(4)	9.974(4)	9.561(8)	109.72(5)	107.39(9)	93.58(6)	559.1(8)	4.62
270	6.644(4)	9.984(4)	9.567(7)	109.76(5)	107.3(1)	93.60(7)	559.8(7)	4.53
280	6.645(4)	9.996(4)	9.572(8)	109.83(5)	107.3(1)	93.60(7)	560.7(8)	4.65
290	6.645(4)	10.008(4)	9.573(7)	109.90(5)	107.25(8)	93.59(5)	561.3(8)	4.71
300	6.646(4)	10.021(4)	9.578(6)	109.97(4)	107.24(9)	93.59(5)	562.1(7)	4.55
310	6.645(4)	10.031(4)	9.586(7)	110.01(5)	107.21(8)	93.61(6)	563.0(7)	4.60
320	6.644(3)	10.039(4)	9.591(6)	110.06(4)	107.22(9)	93.61(5)	563.8(7)	4.57
330	6.644(4)	10.054(4)	9.595(6)	110.13(4)	107.17(8)	93.62(5)	565.2(6)	4.48
340	6.638(2)	10.068(3)	9.575(5)	110.33(3)	107.09(7)	93.63(3)	564.3(7)	4.51
350	6.632(2)	10.084(3)	9.570(5)	110.47(3)	106.98(6)	93.65(3)	563.6(5)	4.53
360	6.629(2)	10.090(3)	9.572(5)	110.57(3)	106.93(6)	93.65(2)	563.6(5)	4.30
370	6.624(2)	10.095(3)	9.570(5)	110.69(3)	106.87(6)	93.65(2)	563.5(5)	4.30
380	6.624(2)	10.082(4)	9.582(5)	110.70(3)	106.96(7)	93.61(3)	562.9(5)	4.17
390	6.626(2)	10.079(4)	9.588(5)	110.80(3)	106.91(8)	93.55(3)	562.6(5)	4.28
400	6.624(2)	10.074(4)	9.592(6)	110.87(3)	106.9(1)	93.54(3)	562.9(5)	4.27

In situ synchrotron powder diffraction study during CO₂ adsorption

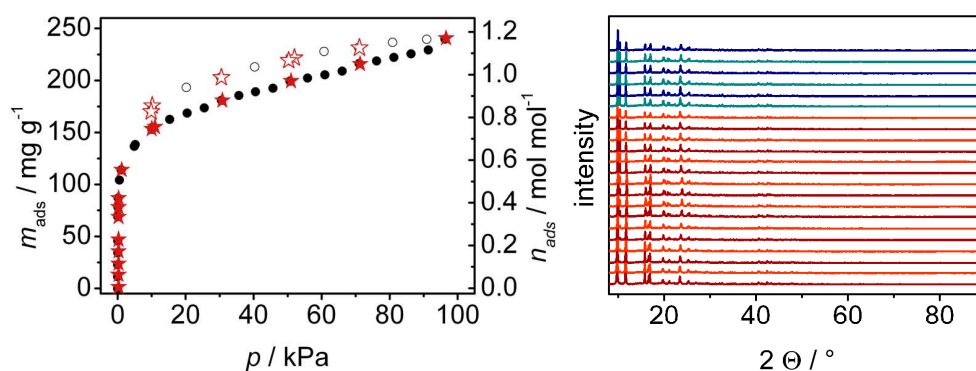


Figure S3. Left: CO₂ adsorption isotherm obtained at 195 K. Filled symbols mark the adsorption, empty symbols the desorption branch. At values marked by an asterisk PXR patterns were recorded. Right: Synchrotron PXR pattern series obtained during the adsorption of CO₂ measured using a radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Red patterns are recorded during adsorption, blue patterns during desorption.

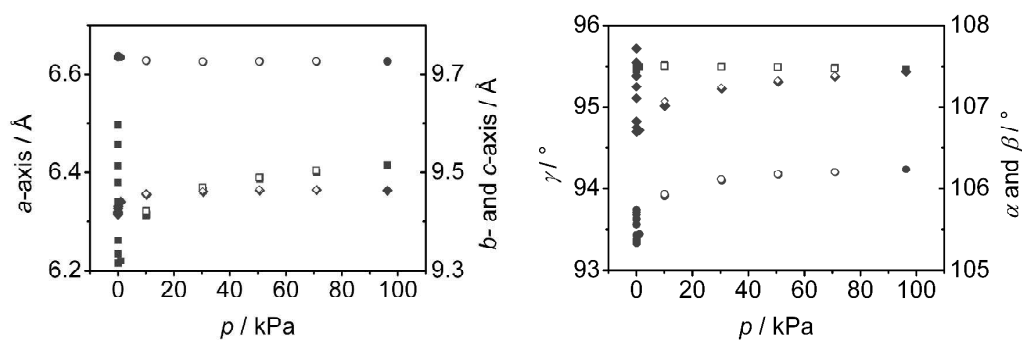


Figure S4. Evolution of the unit cell parameters of CAU-13 during the adsorption of CO₂. Left: Cell lengths (circles: a -axis, squares: b -axis, diamonds: c -axis), right: cell angles (diamonds: α , squares: β , circles: γ).

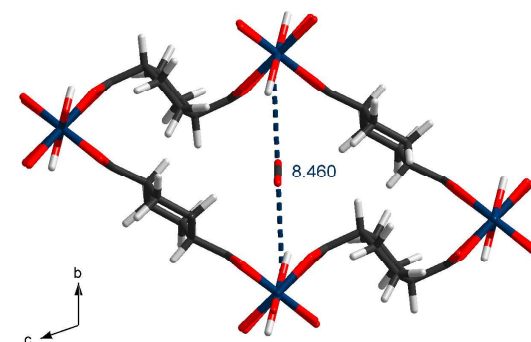


Figure S5. View along a channel of CAU-13-0.5CO₂. The dashed line represents the O_{OH}-O_{OH} distance between two opposing inorganic building units in Å.

Table S2. Results of the parametric refinement of the unit cell parameters of CAU-13 at different CO₂ pressures

p / kPa	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$	R_{wp}
0.009	6.6345(8)	9.595(2)	9.414(2)	107.72(1)	107.46(3)	93.74(1)	536.4(2)	8.77
0.015	6.6357(7)	9.597(2)	9.415(2)	107.72(1)	107.47(3)	93.743(9)	536.4(2)	8.73
0.018	6.6349(7)	9.557(2)	9.417(2)	107.548(9)	107.50(3)	93.717(9)	536.6(2)	8.65
0.020	6.6338(6)	9.514(2)	9.417(1)	107.389(7)	107.51(2)	93.680(7)	535.0(2)	8.62
0.023	6.6350(6)	9.480(2)	9.417(1)	107.253(7)	107.48(2)	93.625(7)	533.1(2)	7.86
0.048	6.6356(6)	9.440(2)	9.420(1)	107.108(7)	107.46(2)	93.559(7)	532.0(2)	7.79
0.070	6.6372(6)	9.362(2)	9.426(1)	106.825(6)	107.50(1)	93.432(6)	530.6(2)	8.13
0.116	6.6364(6)	9.335(2)	9.427(1)	106.746(6)	107.50(1)	93.379(6)	527.7(1)	8.43
1.037	6.6367(6)	9.316(2)	9.432(1)	106.692(6)	107.49(1)	93.337(6)	526.6(1)	8.15
10.101	6.6344(6)	9.320(1)	9.441(1)	106.709(6)	107.50(1)	93.445(6)	526.0(1)	8.25
10.272	6.6284(6)	9.413(1)	9.455(1)	107.016(6)	107.52(2)	93.911(6)	526.3(1)	8.44
30.534	6.6280(6)	9.414(1)	9.455(1)	107.018(6)	107.51(2)	93.917(7)	530.0(1)	8.56
50.663	6.6253(6)	9.462(1)	9.460(1)	107.225(6)	107.50(1)	94.095(6)	530.0(1)	8.71
71.010	6.6262(6)	9.485(1)	9.463(1)	107.315(6)	107.49(1)	94.167(6)	531.8(1)	8.49
96.307	6.6262(6)	9.500(1)	9.464(1)	107.381(7)	107.49(1)	94.198(6)	532.9(1)	8.42
70.823	6.6266(6)	9.515(1)	9.463(1)	107.440(6)	107.47(1)	94.236(6)	533.5(1)	8.53
50.732	6.6271(7)	9.504(1)	9.464(1)	107.340(6)	107.48(1)	94.205(6)	534.1(1)	8.22
50.410	6.6265(6)	9.491(1)	9.464(1)	107.337(6)	107.49(1)	94.181(6)	533.8(1)	8.15
30.290	6.6267(6)	9.490(1)	9.466(1)	107.337(6)	107.49(1)	94.177(6)	533.2(1)	8.18
10.194	6.6261(6)	9.469(1)	9.462(1)	107.252(6)	107.50(1)	94.112(6)	533.3(1)	8.34
10.015	6.6274(6)	9.423(1)	9.457(1)	107.079(6)	107.50(2)	93.927(7)	532.2(1)	8.23
0.009	6.6278(6)	9.422(1)	9.456(1)	107.070(6)	107.51(2)	93.933(6)	530.4(1)	8.38

Crystal structure determination of CAU-13(empty pore)

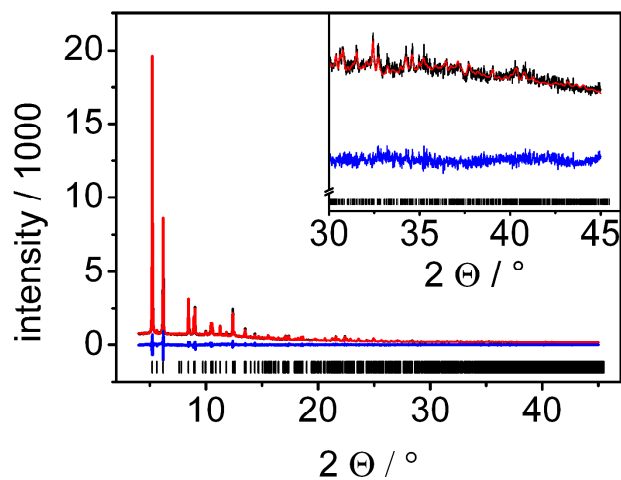


Figure S6. Final Rietveld plot of CAU-13(empty pore) ($\lambda = 0.825986 \text{ \AA}$). The observed powder patterns are shown in black, the calculated powder patterns as an overlay in red and the difference plots (observed-calculated) in blue. The ticks mark the allowed Bragg peak positions.

Table S3. Selected interatomic distances CAU-13(empty pore)

atom1	atom2	distance / \AA	atom1	atom2	distance / \AA	
Al1	O1	1.82(3)	C6	C5	1.54(3)	
	O3	1.93(2)		C7	1.55(2)	
	O4	1.91(3)		C8	1.50(2)	
Al2	O1	1.92(3)	C7	C6	1.55(2)	
	O2	1.93(2)		C8	1.50(2)	
	O5	1.85(3)		C8	C6	1.50(2)
C1	C2	1.52(4)	O1	C7	1.50(2)	
	O2	1.27(6)		O1	Al1	1.82(3)
	O3	1.26(5)		Al2	Al2	1.92(3)
C2	C1	1.52(4)	O2	Al2	1.93(2)	
	C3	1.52(3)		C1	C1	1.27(6)
	C4	1.52(3)		O3	Al1	1.93(2)
C3	C2	1.52(3)	O4	C1	1.26(5)	
	C4	1.54(2)		Al1	Al1	1.91(3)
C4	C2	1.52(3)	O5	C5	1.37(5)	
	C3	1.53(2)		Al2	Al2	1.85(3)
C5	C6	1.54(3)	C5	C5	1.28(5)	
	O4	1.37(5)				
	O5	1.28(5)				

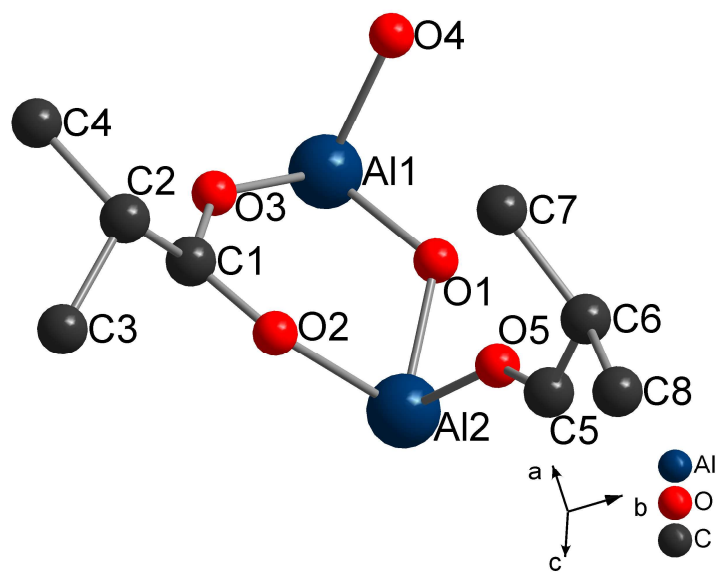


Figure S7. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(empty pore).

Crystal structure determination of CAU-13(xylene)

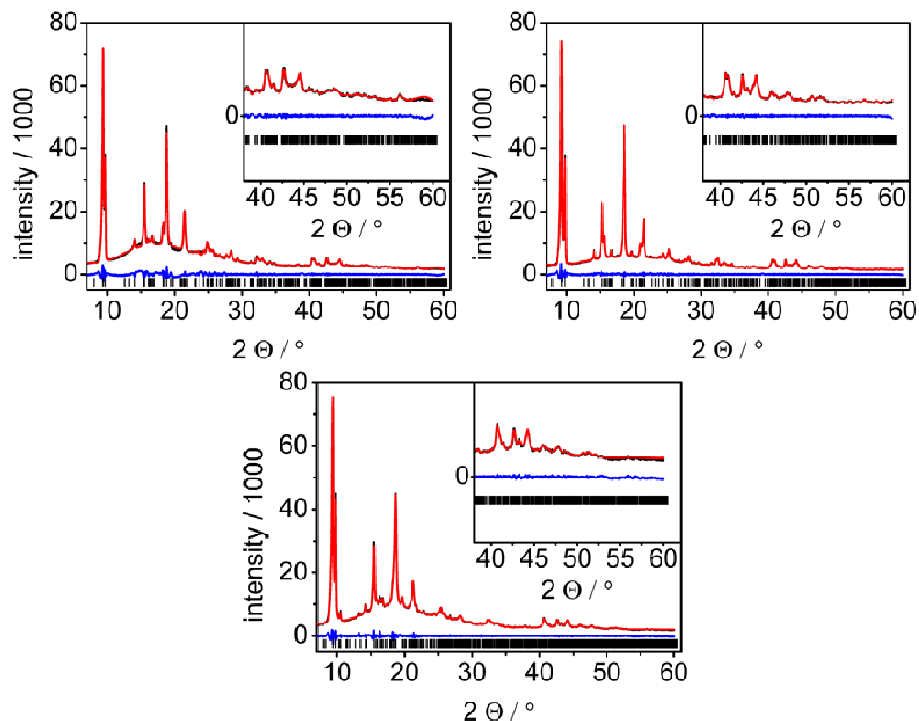


Figure S8. Final Pawley fits of CAU-13(oX) (top, left), CAU-13(mX) (top, right) and CAU-13(pX) (bottom). The observed powder patterns are shown in black, the calculated powder patterns as an overlay in red and the difference plots (observed-calculated) in blue. The ticks mark the allowed Bragg peak positions. The patterns were obtained with K_{α_1/α_2} radiation.

Table S4. Summary of the crystallographic parameters obtained by Pawley refinement of CAU-13 loaded with xylene

CAU-13	(<i>o</i> -xylene)	(<i>m</i> -xylene)	(<i>p</i> -xylene)
space group	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
$a / \text{\AA}$	6.672(2)	6.6717(9)	13.168(6)
$b / \text{\AA}$	18.219(4)	18.069(2)	18.013(6)
$c / \text{\AA}$	10.959(1)	11.206(1)	11.166(4)
$\beta / ^\circ$	89.60(3)	91.270(9)	91.18(3)
$V / \text{\AA}^3$	1332.0(6)	1350.5(3)	2647(2)
R_{wp}	4.74	3.38	3.30
GOF	3.97	2.51	3.25

Table S5. Selected interatomic distances and atom occupancies (occ.) of CAU-13(*o*-xylene)

atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å	atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å
Al1	1	O1	1	1.87(4)	C18	0.85(8)	C17	0.85(8)	1.390 ^a
		O2	1	1.92(4)			C19	0.85(8)	1.374 ^a
		O3	1	1.92(4)			C23	0.85(8)	1.457 ^a
		O4	1	1.86(5)			C19	0.85(8)	1.374 ^a
		O5	1	1.93(4)			C20	0.85(8)	1.360 ^a
Al2	1	O6	1	1.86(4)	C20	0.85(8)	C19	0.85(8)	1.360 ^a
		O1	1	1.86(4)			C21	0.85(8)	1.380 ^a
		O10	1	1.99(4)	C21	0.85(8)	C20	0.85(8)	1.380 ^a
		O6	1	1.85(4)			C22	0.85(8)	1.370 ^a
		O7	1	1.89(5)	C22	0.85(8)	C17	0.85(8)	1.379 ^a
C1	1	C2	1	1.520 ^a			C21	0.85(8)	1.370 ^a
		C5	1	1.501 ^a	C23	0.85(8)	C18	0.85(8)	1.457 ^a
C2	1	C1	1	1.520 ^a	C24	0.85(8)	C17	0.85(8)	1.462 ^a
		C6	1	1.516 ^a	C25	0.15(8)	C26	0.15(8)	1.390 ^a
C3	1	C4	1	1.537 ^a			C30	0.15(8)	1.379 ^a
		C6	1	1.518 ^a			C32	0.15(8)	1.462 ^a
C4	1	C3	1	1.537 ^a	C26	0.15(8)	C25	0.15(8)	1.390 ^a
		C5	1	1.523 ^a			C27	0.15(8)	1.374 ^a
C5	1	C1	1	1.501 ^a			C31	0.15(8)	1.457 ^a
		C4	1	1.523 ^a	C27	0.15(8)	C26	0.15(8)	1.374 ^a
		C7	1	1.505 ^a			C28	0.15(8)	1.360 ^a
C6	1	C2	1	1.517 ^a	C28	0.15(8)	C27	0.15(8)	1.360 ^a
		C3	1	1.518 ^a			C29	0.15(8)	1.380 ^a
		C8	1	1.507 ^a	C29	0.15(8)	C28	0.15(8)	1.380 ^a
C7	1	C5	1	1.505 ^a			C30	0.15(8)	1.371 ^a
		O10	1	1.30(3)	C30	0.15(8)	C25	0.15(8)	1.379 ^a
		O2	1	1.26(3)			C29	0.15(8)	1.371 ^a
C8	1	C6	1	1.507 ^a	C31	0.15(8)	C26	0.15(8)	1.457 ^a
		O4	1	1.17(4)	C32	0.15(8)	C25	0.15(8)	1.462 ^a
		O8	1	1.29(4)	O1	1	Al1	1	1.87(4)
C9	1	C10	1	1.537 ^a			Al2	1	1.86(4)
		C13	1	1.523 ^a	O2	1	Al1	1	1.92(4)
C10	1	C14	1	1.518 ^a			C7	1	1.26(3)
		C9	1	1.537 ^a	O3	1	Al1	1	1.92(4)
C11	1	C12	1	1.520 ^a			C16	1	1.27(4)
		C14	1	1.517 ^a	O4	1	Al1	1	1.86(5)
C12	1	C11	1	1.520 ^a			C8	1	1.17(4)
		C13	1	1.501 ^a	O5	1	Al1	1	1.93(4)
C13	1	C12	1	1.501 ^a			C15	1	1.23(3)
		C15	1	1.506 ^a	O6	1	Al1	1	1.86(4)
		C9	1	1.523 ^a			Al2	1	1.85(4)
C14	1	C10	1	1.518 ^a	O7	1	Al2	1	1.89(5)
		C11	1	1.517 ^a			C15	1	1.26(3)
		C16	1	1.507 ^a	O8	1	Al2	1	1.87(5)
C15	1	C13	1	1.506 ^a			C8	1	1.29(4)
		O5	1	1.23(3)	O9	1	Al2	1	1.92(5)
		O7	1	1.26(3)			C16	1	1.29(4)
C16	1	C14	1	1.507 ^a	O10	1	Al2	1	1.99(4)
		O3	1	1.27(4)			C7	1	1.30(3)
		O9	1	1.29(4)					
C17	0.85(8)	C24	0.85(8)	1.4622(1)					
		C26	0.15(8)	1.1645(1)					

^a Uncertainties not given for atom positions refined as part of a rigid body.

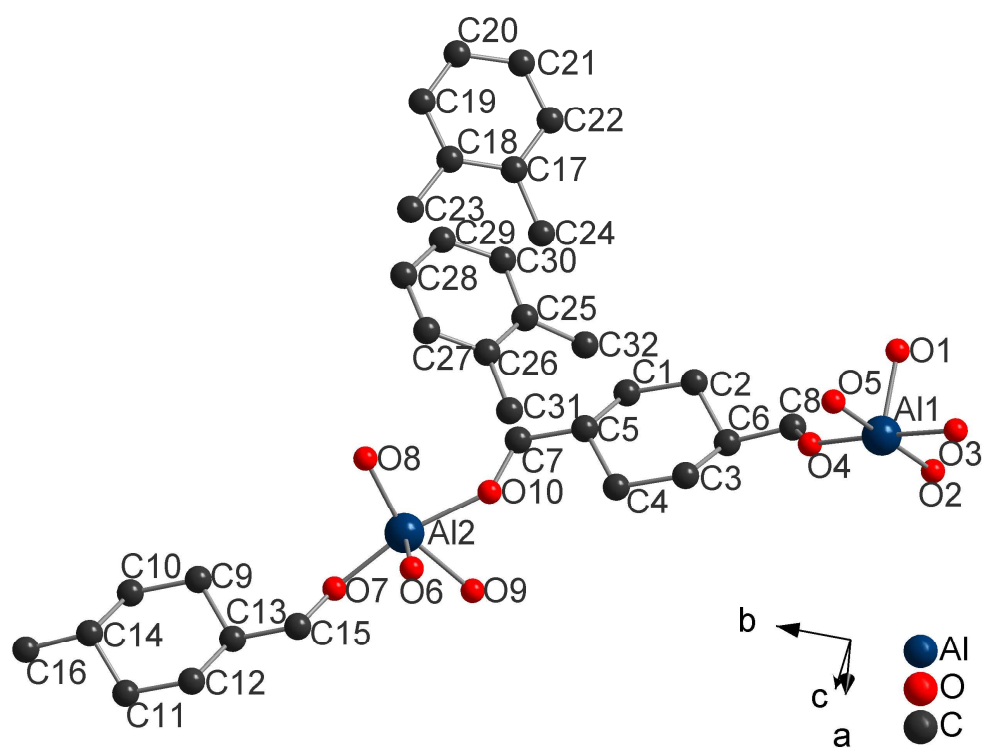


Figure S9. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(*o*-xylene).

Table S6. Selected interatomic distances and atom occupancies (occ.) of CAU-13(*m*-xylene)

atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å	atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å		
Al1	1	O1	1	1.92(2)	C18	0.72(3)	C17	0.72(3)	1.384 ^a		
		O2	1	1.96(3)			C19	0.72(3)	1.384 ^a		
		O3	1	1.93(3)			C23	0.72(3)	1.466 ^a		
		O4	1	1.94(2)			C18	0.72(3)	1.384 ^a		
		O5	1	1.93(3)			C20	0.72(3)	1.384 ^a		
Al2	1	O6	1	1.94(2)	C20	0.72(3)	C19	0.72(3)	1.384 ^a		
		O1	1	1.86(2)			C21	0.72(3)	1.386 ^a		
		O6	1	1.88(2)			C20	0.72(3)	1.386 ^a		
		O7	1	1.91(2)			C22	0.72(3)	1.385 ^a		
		O8	1	1.93(2)			C17	0.72(3)	1.383 ^a		
C1	1	O9	1	1.85(3)	C22	0.72(3)	C21	0.72(3)	1.385 ^a		
		O10	1	1.88(2)			C24	0.72(3)	1.470 ^a		
		C2	1	1.519 ^a			C23	0.72(3)	1.466 ^a		
		C5	1	1.521 ^a			C24	0.72(3)	1.469 ^a		
		C2	1	1.519 ^a			C25	0.28(3)	1.385 ^a		
C2	1	C6	1	1.523 ^a	C26	0.28(3)	C26	0.28(3)	1.381 ^a		
		C6	1	1.515 ^a			C30	0.28(3)	1.381 ^a		
C3	1	C4	1	1.515 ^a	C32	0.28(3)	C32	0.28(3)	1.466 ^a		
		C6	1	1.515 ^a			C25	0.28(3)	1.385 ^a		
C4	1	C3	1	1.515 ^a	C27	0.28(3)	C27	0.28(3)	1.383 ^a		
		C5	1	1.521 ^a			C26	0.28(3)	1.383 ^a		
C5	1	C1	1	1.521 ^a	C28	0.28(3)	C28	0.28(3)	1.384 ^a		
		C4	1	1.521 ^a			C19	0.72(3)	1.390 ^a		
C6	1	C7	1	1.502 ^a	C28	0.28(3)	C27	0.28(3)	1.384 ^a		
		C2	1	1.523 ^a			C29	0.28(3)	1.385 ^a		
		C3	1	1.515 ^a			C28	0.28(3)	1.385 ^a		
		C8	1	1.505 ^a			C30	0.28(3)	1.382 ^a		
		C5	1	1.502 ^a			C31	0.28(3)	1.465 ^a		
C7	1	O5	1	1.29(2)	C30	0.28(3)	C25	0.28(3)	1.381 ^a		
		O7	1	1.29(2)			C29	0.28(3)	1.382 ^a		
		C6	1	1.505 ^a			C29	0.28(3)	1.465 ^a		
C8	1	O3	1	1.22(2)	C31	0.28(3)	C29	0.28(3)	1.465 ^a		
		O9	1	1.24(2)			C32	0.28(3)	1.466 ^a		
		C10	1	1.519 ^a			O1	1	Al1	1	1.92(2)
C9	1	C10	1	1.519 ^a	O2	1	Al2	1	1.86(2)		
		C13	1	1.523 ^a			Al1	1	1.96(3)		
C10	1	C14	1	1.513 ^a	O3	1	C15	1	1.28(2)		
		C9	1	1.519 ^a			Al1	1	1.93(3)		
C11	1	C12	1	1.527 ^a	O4	1	C8	1	1.22(2)		
		C14	1	1.520 ^a			Al1	1	1.94(2)		
C12	1	C11	1	1.527 ^a	O5	1	C16	1	1.24(2)		
		C13	1	1.520 ^a			Al1	1	1.93(3)		
C13	1	C12	1	1.520 ^a	O6	1	C7	1	1.29(2)		
		C15	1	1.510 ^a			Al1	1	1.94(2)		
		C9	1	1.523 ^a			Al2	1	1.88(2)		
C14	1	C10	1	1.513 ^a	O7	1	Al2	1	1.91(2)		
		C11	1	1.520 ^a			C7	1	1.29(2)		
		C16	1	1.506 ^a			Al2	1	1.93(2)		
C15	1	C13	1	1.510 ^a	O8	1	C16	1	1.27(2)		
		O10	1	1.25(2)			O9	1	Al2	1	1.85(3)
		O2	1	1.28(2)			O9	1	C8	1	1.24(2)
C16	1	C14	1	1.506 ^a	O10	1	Al2	1	1.88(2)		
		O4	1	1.24(2)			C15	1	1.25(2)		
		O8	1	1.27(2)							
C17	0.72(3)	C18	0.72(3)	1.384 ^a							
		C22	0.72(3)	1.383 ^a							

^aUncertainties not given for atom positions refined as part of a rigid body.

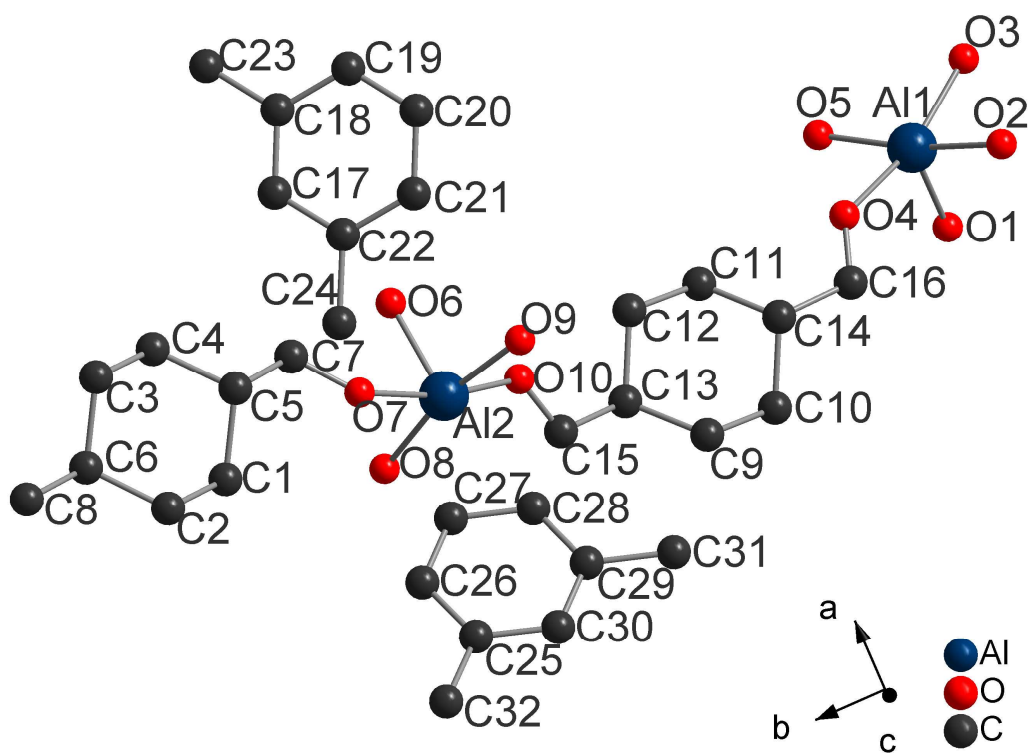


Figure S10. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(*m*-xylene).

Table S7. Selected bond lengths and atom occupancies (occ.) of CAU-13(*p*-xylene)

atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å	atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å		
Al1	1	O1	1	1.98(8)	C15	1	C13	1	1.505 ^a		
		O2	1	1.89(9)			O8	1	1.29(5)		
		O3	1	2.0(1)			O11	1	1.28(6)		
		O4	1	1.92(9)			C16	1	C14	1	1.502 ^a
		O9	1	1.85(7)					O2	1	1.28(6)
Al2	1	O16	1	1.86(6)	C17	1	O19	1	1.30(6)		
		O5	1	1.95(6)			C18	1	1.521 ^a		
		O6	1	1.88(8)			C21	1	1.528 ^a		
		O7	1	1.83(7)			C18	1	C17	1	1.521 ^a
		O8	1	1.95(7)					C22	1	1.532 ^a
Al3	1	O10	1	1.82(6)	C19	1	C20	1	1.525 ^a		
		O15	1	1.84(5)			C22	1	1.524 ^a		
		O9	1	1.87(6)			C20	1	C19	1	1.525 ^a
		O10	1	1.84(6)					C21	1	1.539 ^a
		O11	1	1.91(8)			C21	1	C17	1	1.528 ^a
O12	1	1.90(8)	C18	1	1.532 ^a						
O13	1	1.98(8)	C19	1	1.524 ^a						
Al4	1	O14	1	1.97(7)	C22	1	C20	1	1.539 ^a		
		O15	1	1.80(6)			C23	1	1.507 ^a		
		O16	1	1.84(6)			C23	1	C24	1	1.506 ^a
		O17	1	1.95(7)					C21	1	1.507 ^a
		O18	1	1.99(8)			O5	1	1.27(4)		
C1	1	O19	1	1.95(7)	C24	1	O20	1	1.27(5)		
		O20	1	1.84(7)			C22	1	1.506 ^a		
		C2	1	1.524 ^a			O7	1	1.28(7)		
		C5	1	1.533 ^a			O18	1	1.29(5)		
		C6	1	1.518 ^a			C25	1	C26	1	1.521 ^a
C2	1	C1	1	1.524 ^a	C29	1			1.528 ^a		
		C6	1	1.518 ^a	C26	1	C25	1	1.521		
C3	1	C4	1	1.522 ^a			C30	1	1.532		
		C6	1	1.529 ^a	C27	1	C28	1	1.525 ^a		
C4	1	C3	1	1.522 ^a			C30	1	1.524 ^a		
		C5	1	1.527 ^a	C28	1	C27	1	1.525 ^a		
C5	1	C1	1	1.533 ^a			C29	1	1.539 ^a		
		C4	1	1.527 ^a	C29	1	C25	1	1.528 ^a		
C6	1	C7	1	1.505 ^a			C28	1	1.539 ^a		
		C2	1	1.518 ^a	C30	1	C31	1	1.507 ^a		
C3	1	1.529 ^a	C26	1			1.532 ^a				
C7	1	C8	1	1.503 ^a	C27	1	C27	1	1.524 ^a		
		C5	1	1.505 ^a			C32	1	1.506 ^a		
C8	1	O4	1	1.29(6)	C31	1	C29	1	1.507 ^a		
		O17	1	1.28(5)			O1	1	1.28(6)		
		C6	1	1.503 ^a			O14	1	1.28(5)		
C9	1	O6	1	1.29(6)	C32	1	C30	1	1.506 ^a		
		O13	1	1.27(6)			O12	1	1.27(6)		
		C10	1	1.524 ^a			O3	1	1.21(6)		
C10	1	C13	1	1.533 ^a	C33	1	C34	1	1.401 ^a		
		C9	1	1.524 ^a			C38	1	1.389 ^a		
C11	1	C14	1	1.518 ^a	C34	1	C33	1	1.401 ^a		
		C12	1	1.522 ^a			C35	1	1.385 ^a		
C12	1	C14	1	1.529 ^a	C35	1	C34	1	1.385 ^a		
		C11	1	1.522 ^a			C36	1	1.390 ^a		
C13	1	C13	1	1.527 ^a	C36	1	C40	1	1.474 ^a		
		C12	1	1.527 ^a			C35	1	1.390 ^a		
C13	1	C9	1	1.533 ^a	C37	1	C37	1	1.403 ^a		
		C15	1	1.505 ^a			C36	1	1.403 ^a		
C14	1	C10	1	1.518 ^a	C37	1	C36	1	1.403 ^a		
		C11	1	1.529 ^a			C38	1	1.388 ^a		
		C16	1	1.503 ^a							

atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å	atom1	occ.	atom2	occ.	distance / Å
C38	1	C33	1	1.389 ^a	O6	1	Al2	1	1.88(8)
		C37	1	1.388 ^a			C8	1	1.29(6)
		C39	1	1.479 ^a	O7	1	Al2	1	1.83(7)
C39	1	C38	1	1.479 ^a			C24	1	1.28(7)
C40	1	C35	1	1.474 ^a	O8	1	Al2	1	1.95(7)
C41	1	C42	1	1.401 ^a			C15	1	1.29(5)
		C46	1	1.389 ^a	O9	1	Al1	1	1.85(7)
C42	1	C41	1	1.401 ^a			Al3	1	1.87(6)
		C43	1	1.385 ^a	O10	1	Al2	1	1.82(6)
C43	1	C42	1	1.385 ^a			Al3	1	1.84(6)
		C44	1	1.390 ^a	O11	1	Al3	1	1.91(8)
		C48	1	1.480 ^a			C15	1	1.28(6)
C44	1	C43	1	1.390 ^a	O12	1	Al3	1	1.90(8)
		C45	1	1.403 ^a			C32	1	1.27(6)
C45	1	C44	1	1.403 ^a	O13	1	Al3	1	1.98(8)
		C46	1	1.388 ^a			C8	1	1.27(6)
C46	1	C41	1	1.389 ^a	O14	1	Al3	1	1.97(7)
		C45	1	1.388 ^a			C31	1	1.28(5)
		C47	1	1.486 ^a	O15	1	Al2	1	1.84(5)
C47	1	C46	1	1.486 ^a			Al4	1	1.80(6)
C48	1	C43	1	1.480 ^a	O16	1	Al1	1	1.86(6)
O1	1	Al1	1	1.98(8)			Al4	1	1.84(6)
		C31	1	1.28(6)	O17	1	Al4	1	1.95(7)
O2	1	Al1	1	1.89(9)			C7	1	1.28(5)
		C16	1	1.28(6)	O18	1	Al4	1	1.99(8)
O3	1	Al1	1	2.0(1)			C24	1	1.29(5)
O3	1	C32	1	1.21(6)	O19	1	Al4	1	1.95(7)
O4	1	Al1	1	1.92(9)			C16	1	1.30(6)
		C7	1	1.29(6)	O20	1	Al4	1	1.84(7)
O5	1	Al2	1	1.95(6)			C23	1	1.27(5)
		C23	1	1.27(4)					

^aUncertainties not given for atom positions refined as part of a rigid body.

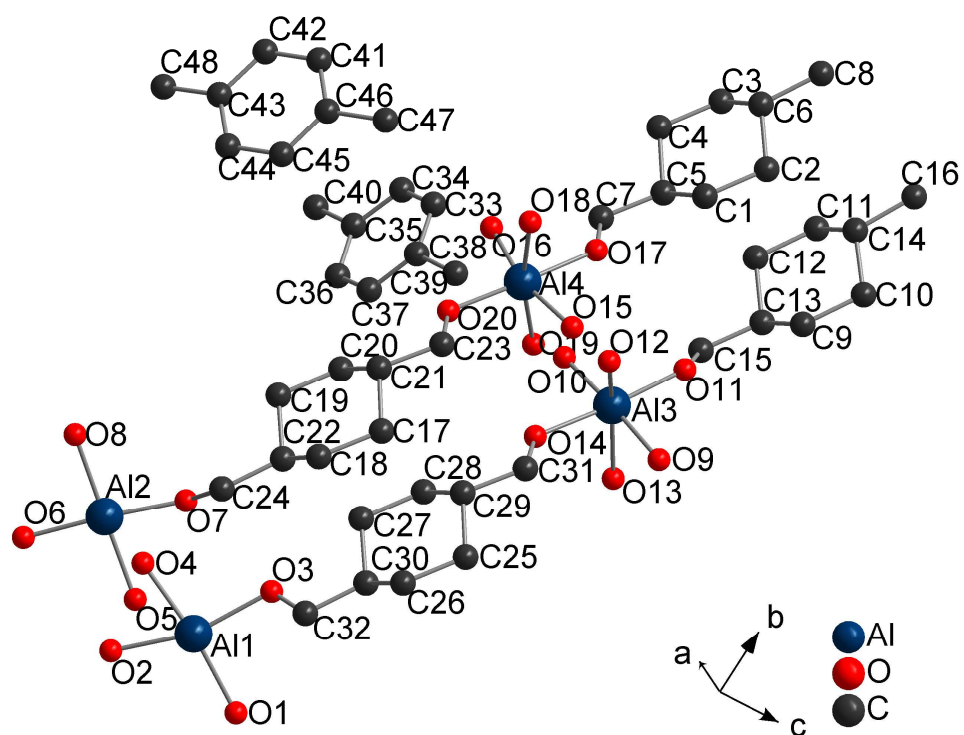


Figure S11. Ball-and-stick representation of the asymmetric unit of CAU-13(*p*-xylene).

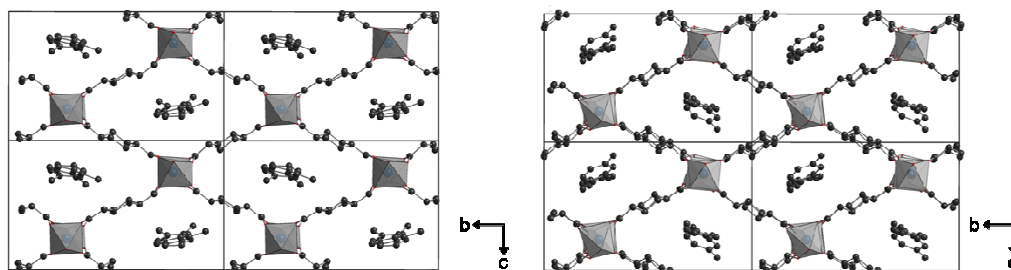


Figure S12. Ball-and-stick representations of the crystal structures of xylene loaded CAU-13 viewed along the channels; left: CAU-13(*o*X), right: CAU-13(*p*X). Carbon atoms of the cyclohexane rings are omitted for clarity.

Sorption properties

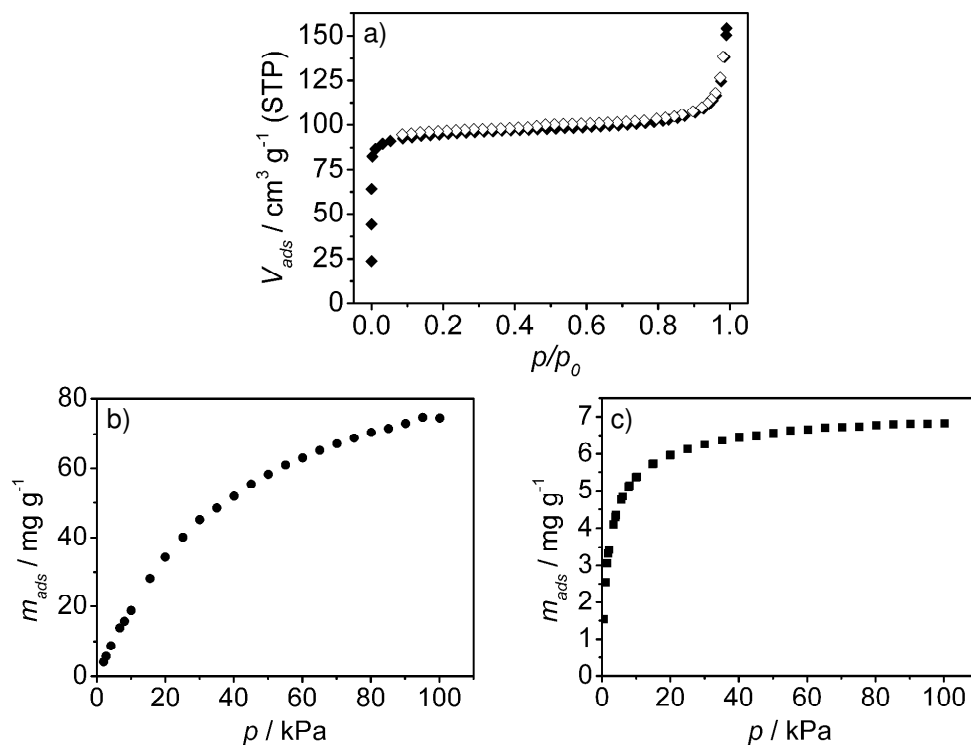


Figure S13. a) N_2 sorption isotherm at 77 K, b) CO_2 sorption isotherm at 298 K and d) H_2 sorption isotherm at 77 K.

Table S8. Uptakes of adsorbates and adsorption enthalpies (average of the values observed for the adsorption of 0-1 mmol/g) for CAU-13 under different experimental conditions

adsorbate	T / K	p / bar	mmol/g	mol/mol	mg/g	wt%	$\Delta Q_{\text{ads}} / \text{kJ/mol}$
N_2^{a}	77	1.00	6.88	1.83	192.7	19.3	-
N_2^{b}	303	38.5	1.79	0.385	50.2	5.02	-23.5
CH_4^{b}	303	18.2	2.12	0.456	34.1	3.41	-31.7
CO_2^{c}	195	1.00	5.44	1.17	240	24.0	-
CO_2^{a}	298	1.00	1.69	0.360	74.5	7.45	-
CO_2^{b}	303	23.4	2.78	0.597	27.8	2.78	-38.6
CO^{b}	303	9.20	1.17	0.250	32.6	3.26	-23.3
$\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	298	1.00	8.60	1.83	154	15.4	-
H_2^{a}	298	1.00	3.41	0.73	6.80	0.68	-

^a BELSORPmax apparatus, ^b homemade system for high pressure sorption and microcalorimetry (see experimental section), ^c BELSORPmax apparatus implemented into *in situ* measurement set-up at BESSY, Berlin

**Computer-Assisted Synthesis Optimisation of Inorganic-Organic Hybrid Compounds
Using the Local Optimisation Algorithm BOBYQA
– Supporting Information**

Lars-Hendrik Schilling, Felicitas Niekel, Norbert Stock*, Bernd Hartke*

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

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

* Prof. Dr. Bernd Hartke, Tel.: +49-431-880-2753, Fax: +49-431-880-1758.

1. Detailed description of the optimisation algorithm BOBYQA
2. Crystal structure of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$
3. The inorganic-organic hybrid compound $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$
4. Description of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$
5. Tables of the reaction parameters of the optimisation experiments
6. PXRD patterns of the set of experiments for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$
7. PXRD patterns of the set of experiments for inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$
8. Dynamic light scattering measurements of dispersions of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
9. References

1. Detailed description of the optimisation algorithm BOBYQA

Optimisation algorithms

An optimisation algorithm finds an optimum in an n -dimensional parameter space by taking successive steps and evaluating the points according to a predefined quality criterion (Fig. S1).

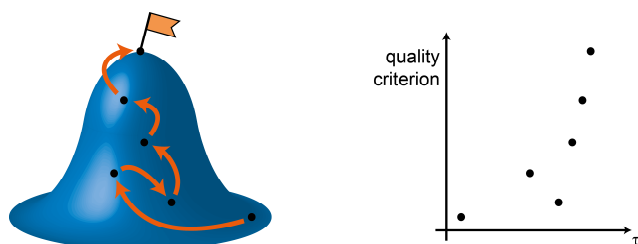


Figure S1. An optimisation algorithm taking successive steps to a desired optimum.

While simulation methods typically employed in chemistry usually implement optimisation algorithms in order to minimise the calculated energy of a system as a function of spatial positions of the atoms in a system or the torsion angles within a molecule (for example a protein), these algorithms are mathematical concepts and can therefore be applied to any arbitrary function. Thus any quantifiable property of a reaction product can be used to define the quality criterion.

Optimisation algorithms can be classified by different qualifiers. The most relevant of these for application in computer-assisted synthesis optimisation are whether the algorithm is deterministic or indeterministic (i.e. if it has a pseudo-random mechanism built in) and whether it is a local or a global optimisation algorithm.

While a global optimisation algorithm searches for the global optimum independent of the locations of the global optimum and the starting point in an n -dimensional parameter space (Fig. S2, left), a local optimisation algorithm converges into the optimum closest to the starting point (Fig. S2, right).

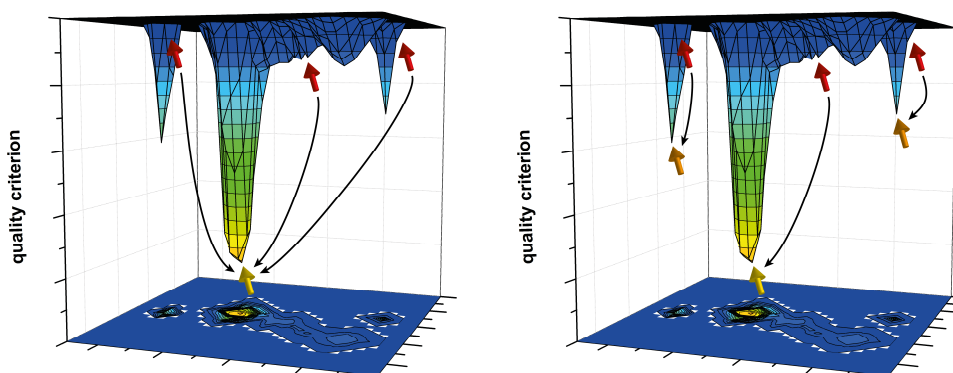


Figure S2. Different convergence behaviours of a global (left) and a local (right) optimisation algorithm. Starting points and final points are marked by red and yellow arrows, respectively.

For this study a local optimisation algorithm was chosen, since these take significantly fewer steps to find an optimum than global optimisation algorithms. Furthermore, as K. W. Moore *et al.* elaborated, most systems do not show additional maxima in their parameter space.¹ For example in a crystallisation diagram there is usually only one optimum corresponding to a crystalline phase and the other optima correspond to the formation of other phases (Fig. S3). Thus employing a global optimisation algorithm would constitute an inefficient strategy.

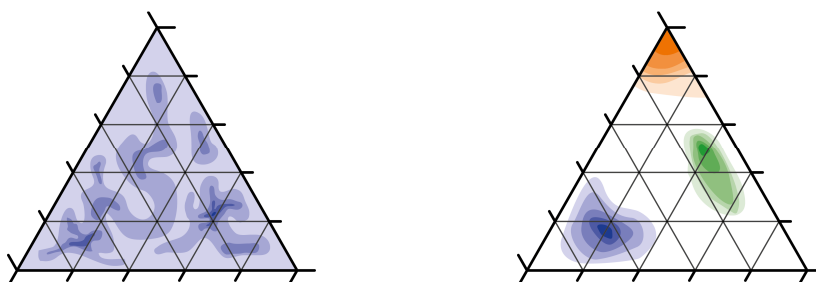


Figure S3. Schematic depiction of a complex crystallisation diagram (left) that would require a global optimisation algorithm to explore; and a more realistic crystallisation diagram (right) for which a local optimisation algorithm is sufficient.

The BOBYQA algorithm

We chose the algorithm BOBYQA for computer-assisted synthesis optimisation since it offers significant benefits that make it suitable for this experimental optimisation approach:

- BOBYQA is a so-called “derivative-free” optimisation algorithm. That means unlike many other optimisation algorithms it does not require the gradient at a given data point, which would be difficult to accurately measure experimentally.
- BOBYQA is a deterministic algorithm. Since there is no random element in the mathematics of the algorithm it can be started over and reiterates the same steps.

Thus if a measurement error occurs and is found out later on, the optimisation can be rewound to the incorrect step and be continued from there on.

- The first few steps of the algorithm are predictable and independent of the found values of the quality criterion. Hence the first data points can be established by parallelised reactions. This accelerates the research.
- BOBYQA only uses a limited fixed number of the data point input to suggest the parameters of the next step. Thus the algorithm demonstrates a low error-proneness because not every data point is utilised so that incorrect measurements do not necessarily influence the output.
- In contrast to the closely related algorithm NEWUOA, BOBYQA explores a bounded parameter space. Thus the parameters can be limited to meaningful values (e.g. only positive values for concentrations and reaction times, no molar fractions greater than 1).

The BOBYQA algorithm requires only a limited number ($\leq 2n + 1$, n = number of parameters) of data points, encompassing a starting point and $2n$ initial data points. These initial points are arranged around the starting point, at an initial resolution ρ away from it, in all dimensions and directions. Therefore only a small number of experiments are necessary to start the algorithm. The algorithm uses these first results and their corresponding values of the quality criterion to set up a first approximation to the n -dimensional function and to calculate the first optimisation step.

BOBYQA approximates the shape of the hypersurface as a quadratic function. The maximum of the function is calculated and its parameters and optimum value are used to establish the next set of parameters. The algorithm uses a maximal number m of data points (parameter sets and corresponding values of the quality criterion) for the quadratic approximation. When the number of data points gathered is larger than m , BOBYQA selects the m data points with the highest function value for the approximation. A simplified depiction of this method projected along an arbitrary one-dimensional axis $[X]$ is shown in Fig. S4.

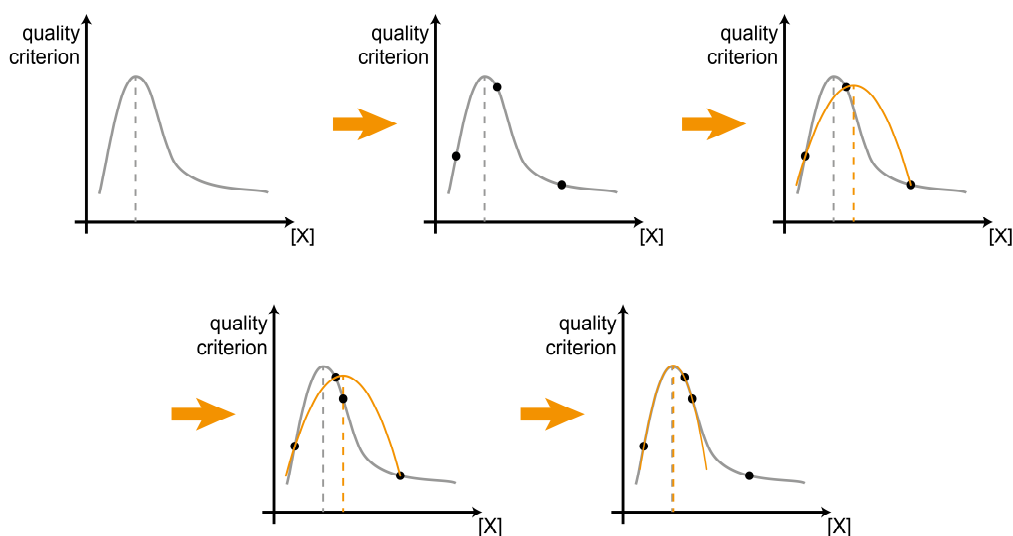


Figure S4. Schematic depiction of the BOBYQA-algorithm along an arbitrary axis, the grey graph depicts the real (but unknown) function and the orange one the approximation function calculated by BOBYQA. The algorithm uses a set of starting points to calculate a quadratic function (upper half). The maximum of the curve is used to determine the next data point (lower left). BOBYQA uses a limited set of data points. If more data points are available, the algorithm uses only the highest values (lower right).

Quality Criterion

Since BOBYQA approximates the hypersurface of the quality criterion with quadratic functions and the location of the extremum of such functions is independent of constant summands and scaling factors, the optimisation is independent of such summands and scaling in the definition of the quality criterion.

However the BOBYQA routine is implemented to optimise towards a minimum. Thus for most optimisation targets the quality criterion must be defined with a negative algebraic sign. In order to avoid critical user error by false input, the program Chrysop was written to only accept values smaller or equal to 0 for the quality criterion. The quality criterion must therefore be defined to only give negative values, which can be ensured by a constant summand shifting the function into the negative range.

Parameters

Only continuous variables can be used as input parameters for BOBYQA. For example the concentrations of solvents can be described by parameters but not which solvent to use for a reaction. In this case one would either define the concentrations of all solvents at hand as one parameter each (if solvent mixtures are an implementable outcome) or carry out several optimisation experiments in different solvents.

Suitable input for BOBYQA must be in similar orders of magnitude for every parameter since the maximal step size of the algorithm is the same for every dimension of the parameter

space. Therefore the parameters must be rescaled using a suitable function. Otherwise the algorithm would calculate steps that are either too small to cause a measurable difference in the experiment (e.g. a difference in reaction time of a few seconds) or too big to constitute a reasonable optimisation step (e.g. a temperature change of 300 °C).

In theory the range of the rescaled parameters can be chosen in the entire set of numbers a computer can represent, but in practice a set of numbers in the range of small positive numbers is easiest to handle.

Since BOBYQA can only optimise towards a minimum the quality criterion has to be defined accordingly. Since measured values are usually positive numbers, the quality criterion is often defined as the negative of the measured value.

Data input

As an example for an input file for the custom-made program Chrysop using BOBYQA the input file for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ is depicted in Fig. S5. A detailed explanation of the values is given in the main manuscript.

```
3 (number of dimensions)
0.5d0 0.00001d0 (initial/final bobyqa resolutions)
0.d0 10.d0 (lower/upper limit coord.1)
0.d0 10.d0 (lower/upper limit coord.2)
0.d0 10.d0 (lower/upper limit coord.3)
3 (bobyqa printing level)
1.0d0 1.0d0 1.0d0 -5441.75d0 (starting point and function value)
1.5d0 1.0d0 1.0d0 -6526.5d0
0.5d0 1.0d0 1.0d0 -9298.75d0
1.0d0 1.5d0 1.0d0 -6526.d0
1.0d0 0.5d0 1.0d0 -0.d0
1.0d0 1.0d0 1.5d0 -6750.5d0
1.0d0 1.0d0 0.5d0 -6373.75d0
```

Figure S5. Typical input file for Chrysop.

A typical input progress for BOBYQA by Chrysop is depicted in Figure S6.

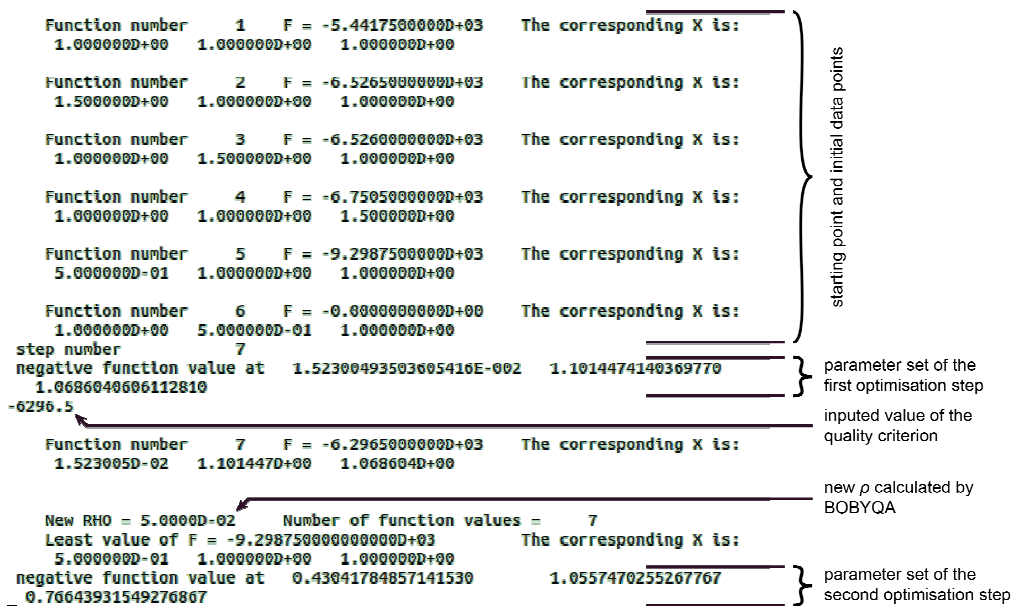


Figure S6. Screenshot of the optimisation progress using Chrysop. F = values of the quality criterion, X = rescaled synthesis parameter, ρ = resolution.

2. Crystal structure of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$

The crystal structure of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ contains CaO_6 -polyhedra (Fig. S7). The Ca^{2+} -ions are located at an inversion centre, two of the oxygen atoms belong to coordinating water molecules and four belong to phosphonate groups.

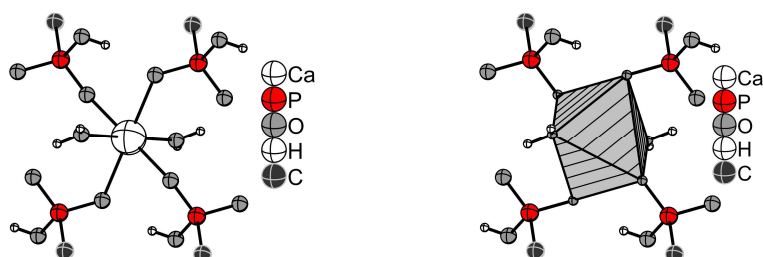


Figure S7. CaO_6 -polyhedra in $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$.

The polyhedra are bridged by HO_3P -groups to form one-dimensional chains along $[100]$ (Fig. S8), which are further stabilised by hydrogen bonds. These chains are connected into 2D layers along $[2-11]$ by two ligand molecules H_2PMBC^- forming a dimer by hydrogen bonds between the carboxylic acid groups (Fig. S8). These layers are connected by hydrogen bonds into a three-dimensional structure (Fig. S8).

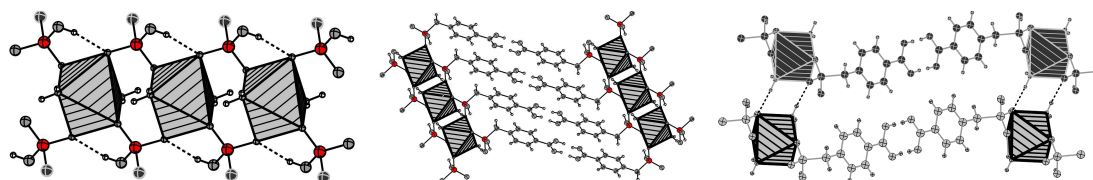


Figure S8. Crystal structure of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$. CaO_6 -polyhedra bridged by phosphonate groups (left) are connected by $(\text{H}_2\text{PMBC})_2$ -dimers into layers (centre). These form a 3D structure by hydrogen bonds (right) – two layers in the depiction distinguished by different shades.

3. The inorganic-organic hybrid compound $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$

The compound $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$ was characterised by PXRD measurements and elemental analysis (calcd (%) for $\text{BiC}_9\text{H}_5\text{O}_7$: C 24.90, H 1.16; found: C 25.51, H 1.42). The preliminary cell parameters found by indexing of the PXRD pattern are: $P3$, $a = b = 47.861(3) \text{ \AA}$, $c = 10.0440(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

The product identification was carried out by comparing the PXRD pattern to the experimental pattern depicted in Figure S9.

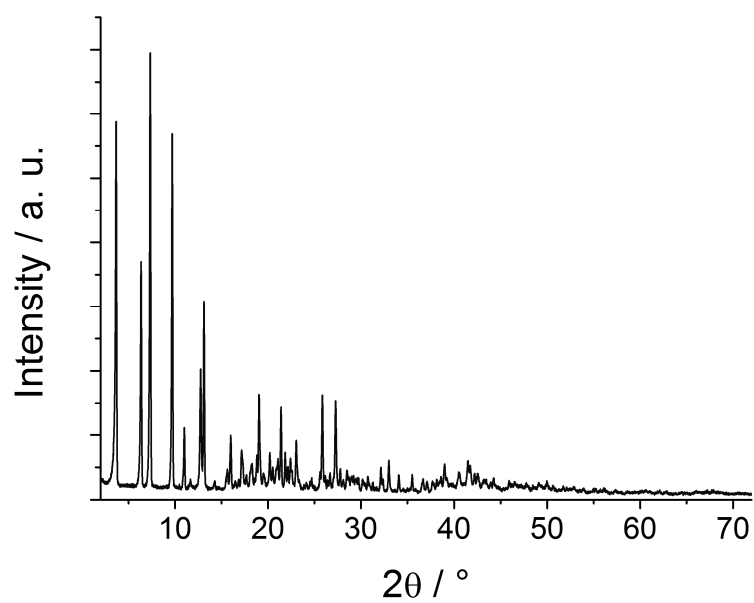


Figure S9. PXRD pattern of $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{BTC})]$.

4. Description of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

The compound $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (also denoted CAU-13) is a porous inorganic-organic hybrid compound which has previously been reported in the literature.² The framework structure is built up from two crystallographically independent CDC^{2-} and Al^{3+} ions. The latter are octahedrally surrounded by six oxygen atoms. Four of these belong to the carboxylate groups of the CDC^{2-} ions. One oxygen atom belongs to a μ -OH-group connecting the AlO_6 -octahedra to form *trans* corner-sharing zigzag chains along the *a*-axis. This structural motif is well-known from the MIL-53 family.³⁻⁵

Each chain is connected to four other chains via *trans*- CDC^{2-} ions either in the *e,e*- or *a,a*-conformation resulting in rhombohedrically shaped one-dimensional pores (Fig. S10).⁶ Inside the pores, two water molecules per unit cell are located.

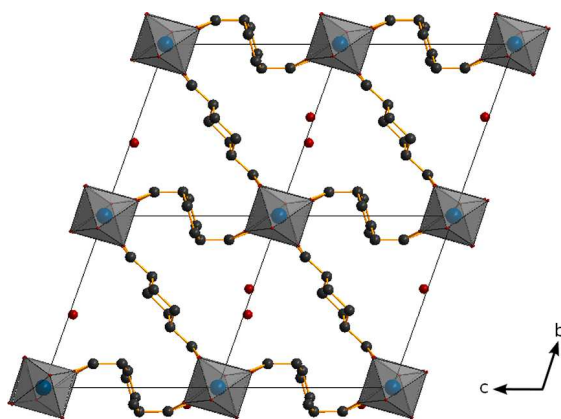


Figure S10. Pores of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$.²

5. Tables of the reaction parameters of the optimisation experiments

Table S1. Reaction parameters for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$. The abbreviations M, L and B stand for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, H_3PMBC and KOH respectively. The values [M], [L] and [B], given without units, represent the molar ratios of the reactants.

	[M]	[L]	[B]	[M] / mmol L ⁻¹	[L] / mmol L ⁻¹	[B] / mmol L ⁻¹	quality criterion
starting point	1	1	1	40	40	40	-5441 ± 182
initial	1.5	1	1	60	40	40	-6527 ± 122
data points	0.5	1	1	20	40	40	-9298 ± 223
	1	1.5	1	40	60	40	-6526 ± 860
	1	0.5	1	40	20	40	0 (clear solution)
	1	1	1.5	40	40	60	-6750 ± 145
	1	1	0.5	40	40	20	-6373 ± 188
	optimisation	1.523	1.101	1.069	60.9	44.0	42.8
experiments	0.43	1.056	0.766	17.2	42.2	30.6	-9777 ± 865
	0.322	1.047	0.278	12.9	41.9	11.1	-3831 ± 63

The quality criterion for increasing the crystallinity was defined as $-(I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$, with I_{product} being the height of the 010 Bragg reflection of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ above the base line and $I_{\text{impurities}}$ being the height of the most intense peak of an impurity, in case an impurity was found.

This definition was chosen in order to obtain the highest possible crystallinity of the product without producing major impurities. The intensities of both reflections were subtracted without relative rescaling since both compounds were assumed to have approximately the same scattering power towards X-rays.

Table S2. Reaction parameters for inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$. The abbreviations M, L and B stand for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, H_3PMBC and KOH respectively. The values [M], [L] and [B], given without units, represent the molar ratios of the reactants.

	[M]	[L]	[B]	[M] / mmol L ⁻¹	[L] / mmol L ⁻¹	[B] / mmol L ⁻¹	quality criterion
starting point	1	1	1	33.3	33.3	33.3	-12330 ± 2071
initial	1	1	1.25	30.8	30.8	38.5	-11078 ± 973
data points	1	1	0.75	36.4	36.4	27.3	-7442 ± 692
	1	1.25	1	30.8	38.5	30.8	-9035 ± 1530
	1	0.75	1	36.4	27.3	36.4	-18273 ± 851
	1.25	1	1	38.5	30.8	30.8	-8380 ± 258
	0.75	1	1	27.3	36.4	36.4	-6605 ± 1395
optimisation experiment	1.01	0.503	0.963	40.8	20.3	38.9	-25000*

* Because of the definition of the quality criterion, this value denotes a complete inhibition of the crystallisation and therefore the standard deviation is 0.

The quality criterion for increasing the crystallinity was defined as $-25000 + (I_{\text{product}} - I_{\text{impurities}})$, with I_{product} being the height of the 001 Bragg reflection of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$ above the base line and $I_{\text{impurities}}$ being the height of the most intense peak of an impurity, in case an impurity was found.

This definition was chosen as the inversion of the quality criterion for increasing the crystallinity (study 1). The summand -25000 was introduced to ensure that the found values were equal to or smaller than 0. The summand does not influence the optimisation (see above).

Table S3. Reaction parameters for increasing the crystal sizes of [Bi(H₂O)(BTC)].

	T / °C	reaction time / min	overall conc. / mmol L⁻¹	av. crystal size / μm	quality criterion
starting point	110	20	59.5	22.2 ± 4.5	-22.2 ± 4.5
initial	110	20	74.5	16.8 ± 3.7	-16.8 ± 3.7
data points	110	20	44.5	16.2 ± 3.3	-16.2 ± 3.3
	125	20	59.5	20.2 ± 4.5	-20.2 ± 4.5
	95	20	59.5	24.3 ± 5.0	-24.3 ± 5.0
	110	30	59.5	28.2 ± 6.2	-28.2 ± 6.2
	110	10	59.5	10.2 ± 1.6	-10.2 ± 1.6
optimisation	104.8	32.3	46.0	29.1 ± 9.4	-29.1 ± 9.4
experiments	91.7	32.9	53.3	32.0 ± 6.7	-32.0 ± 6.7
	63.1	36.6	60.4	20.8 ± 8.2	-20.8 ± 8.2
	105.3	35.8	48.8	25.7 ± 8.4	-25.7 ± 8.4
	88.7	30.8	47.3	24.4 ± 6.3	-24.4 ± 6.3
	93.5	31.7	55.4	28.8 ± 8.1	-28.8 ± 8.1
	91.0	35.4	53.5	34.8 ± 9.5	-34.8 ± 9.5

Table S4. Reaction parameters for tuning the particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

	overall conc. / mmol L⁻¹	reaction time / min	T / °C	stirring rate / rpm	av. particle size / nm	quality criterion
starting point	300	45	130	600	1184 ± 179	-8824655 ± 387544
initial	400	45	130	600	1029 ± 20	-9137331 ± 36516
data points	200	45	130	600	533 ± 14	-9812266 ± 12067
	300	55	130	600	1113 ± 110	-8972919 ± 223747
	300	45	140	600	906 ± 31	-9350332 ± 49383
	300	45	130	700	1072 ± 41	-9055945 ± 79860
	300	35	130	600	620 ± 59	-9729721 ± 61610
optimisation	104.0	42.9	131.7	607.7	0	0
experiments	215.3	48.2	126.8	586.1	919 ± 49	-9329689 ± 80262
	204.3	43.9	129.5	593.8	497 ± 44	-9842272 ± 34936
	221.7	43.6	131.0	602.2	646 ± 107	-9701483 ± 116844
	204.4	43.7	128.9	601.7	756 ± 56	-9569620 ± 73472
	204.6	44.2	129.8	584.7	575 ± 33	-9774597 ± 31350

The quality criterion was defined as $(-10^7 + (d-100)^2)$, d being the hydrodynamic diameter in nm. This definition was chosen analogous to the mathematical definition of the variance of a distribution in order to generate a minimum at 100 nm (Figure S11). The summand -10^7 was

introduced to ensure that the found values were equal to or smaller than 0. The value of the summand does not influence the optimisation (see above).

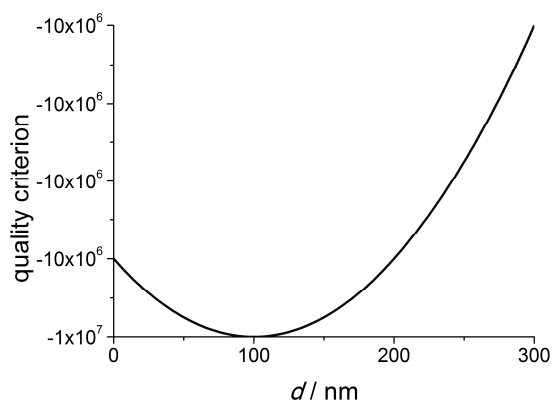
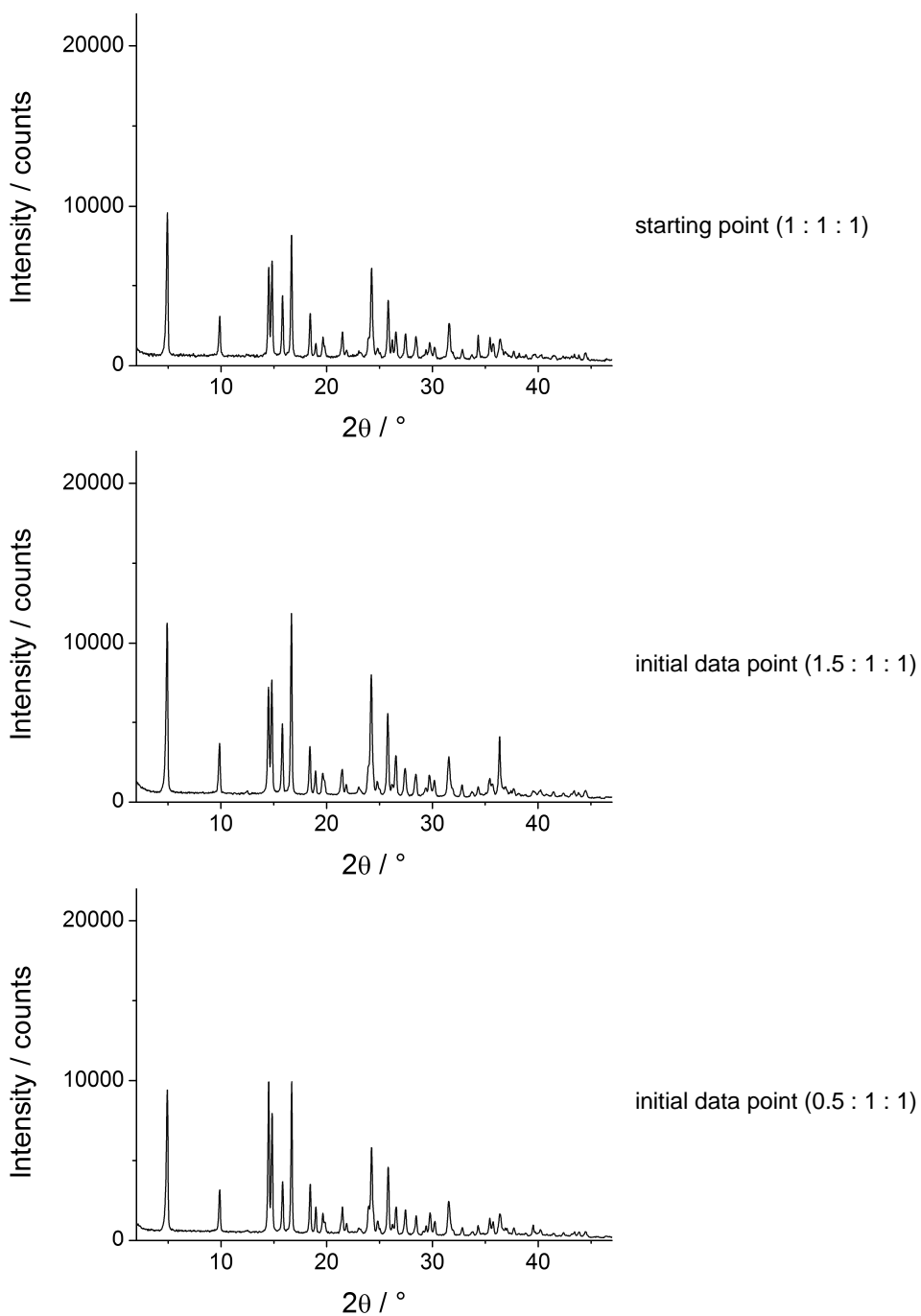
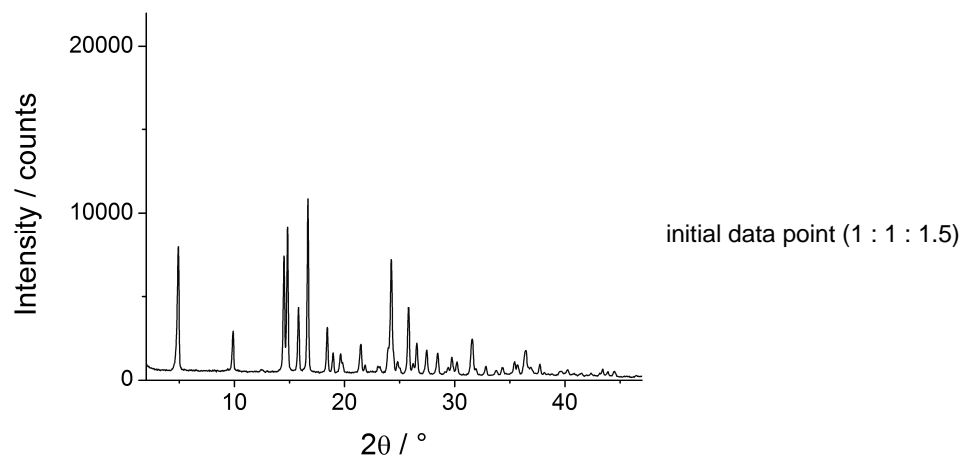
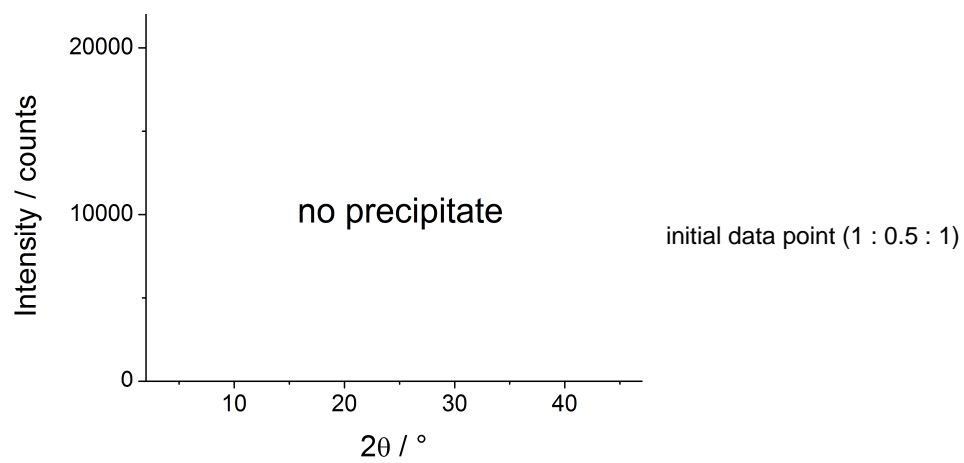
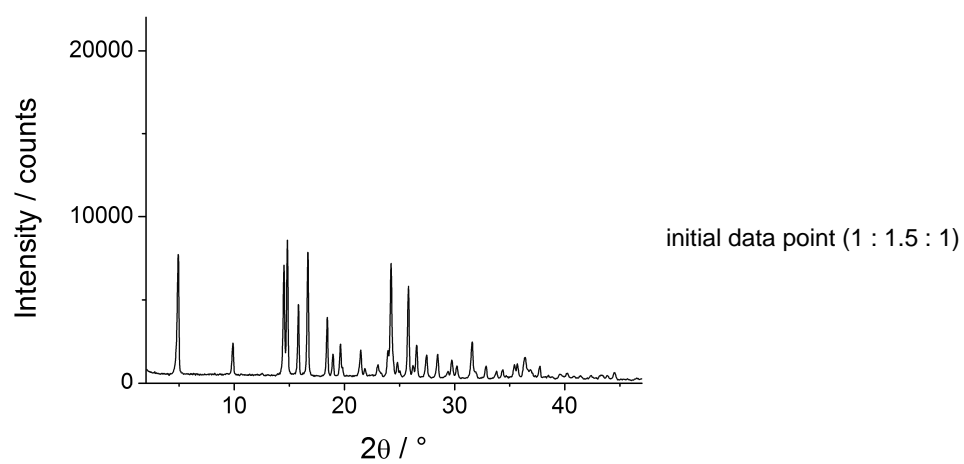
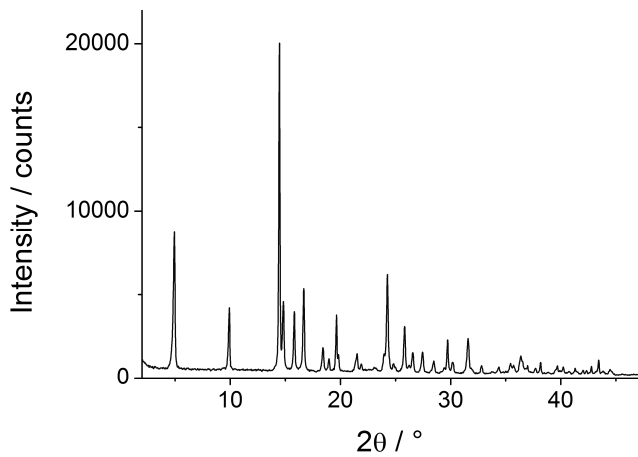
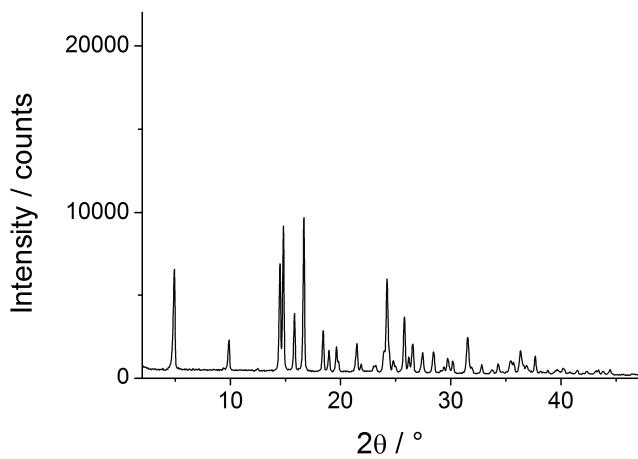
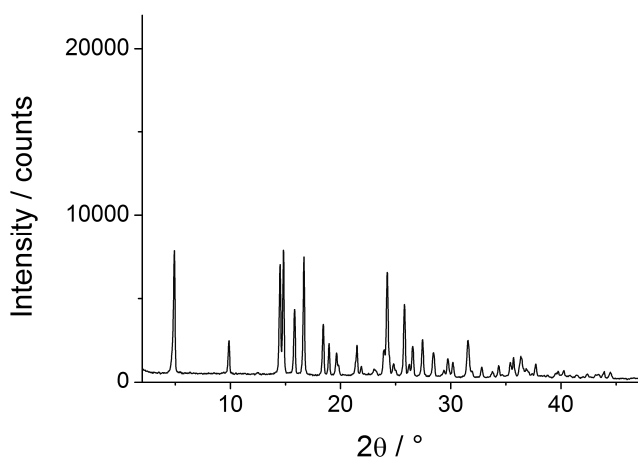


Figure S11. Plot of the function for the quality criterion used for tuning the particle sizes of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

6. PXRD patterns of the set of experiments for increasing the crystallinity of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$







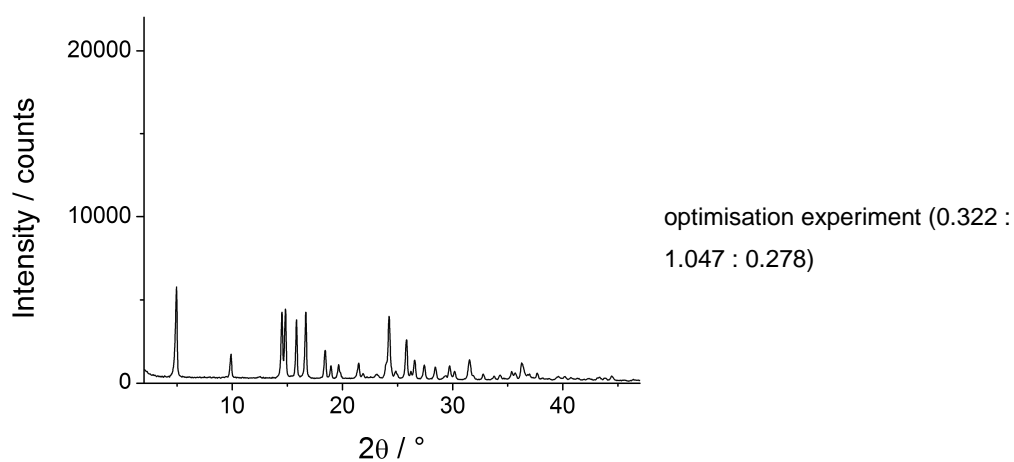
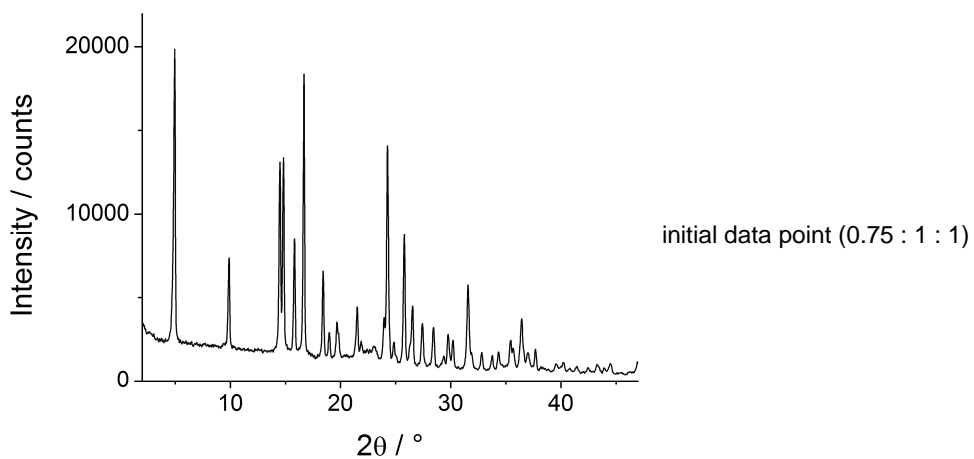
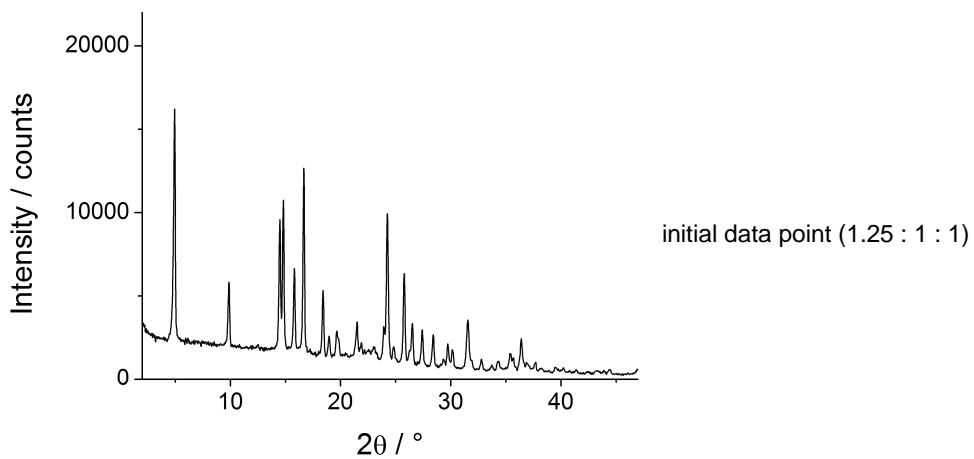
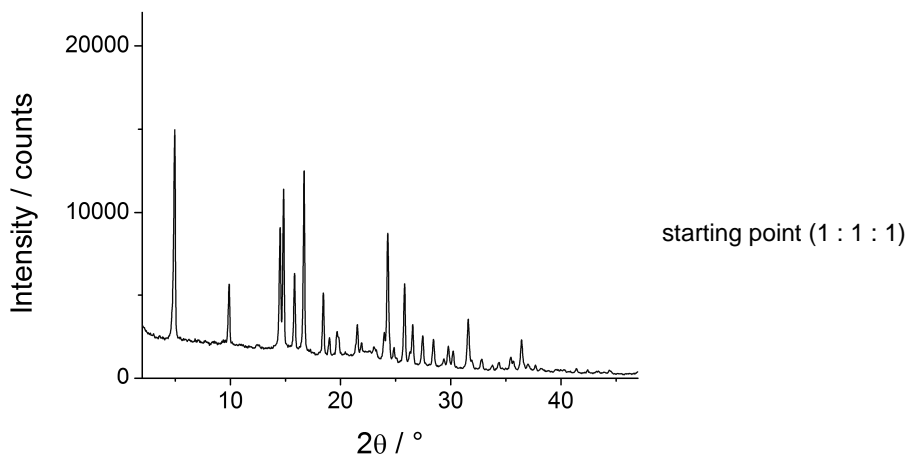
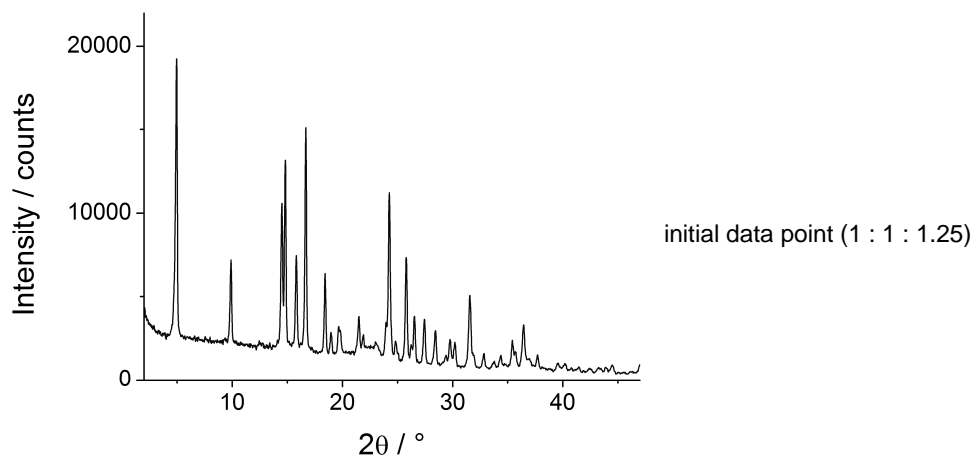
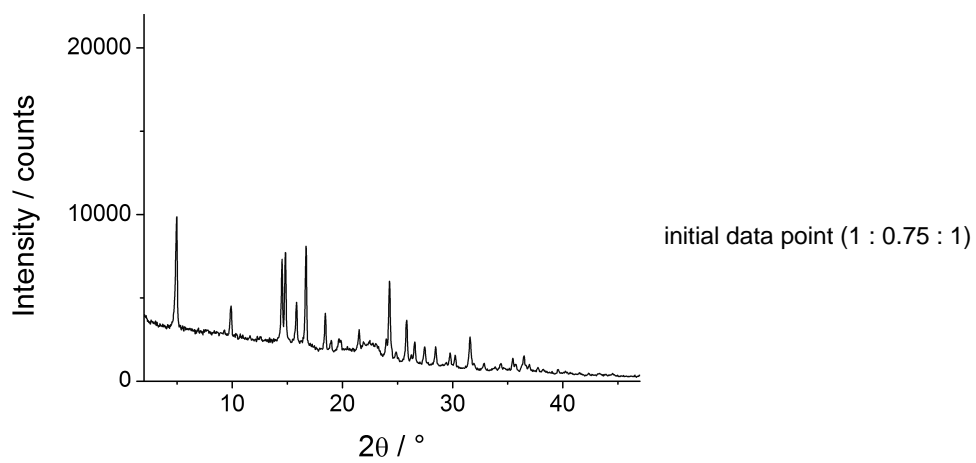
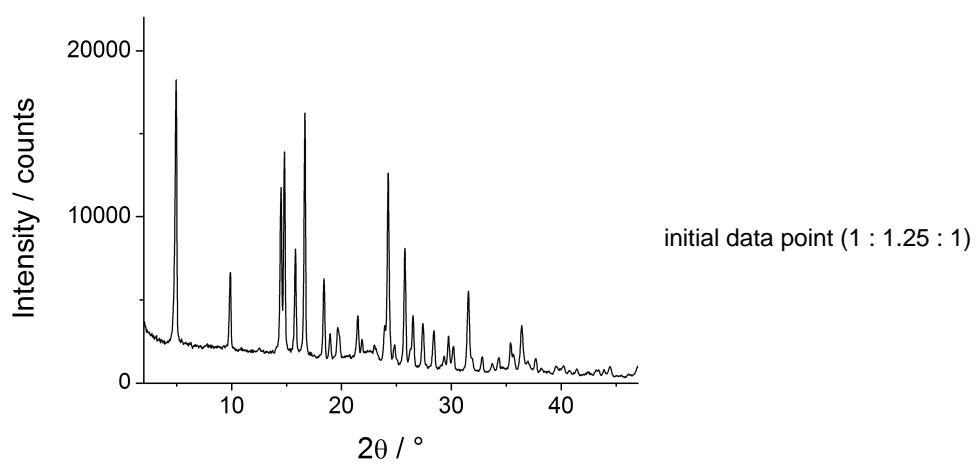


Figure S12. Averaged PXRD patterns of reaction products at the starting point (1 : 1 : 1), the six initial points and the three optimisation points. For the optimisation the height of the 010 reflection (third signal) was chosen.

7. PXRD patterns of the set of experiments for inhibiting the crystallisation of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PMBC})_2]$





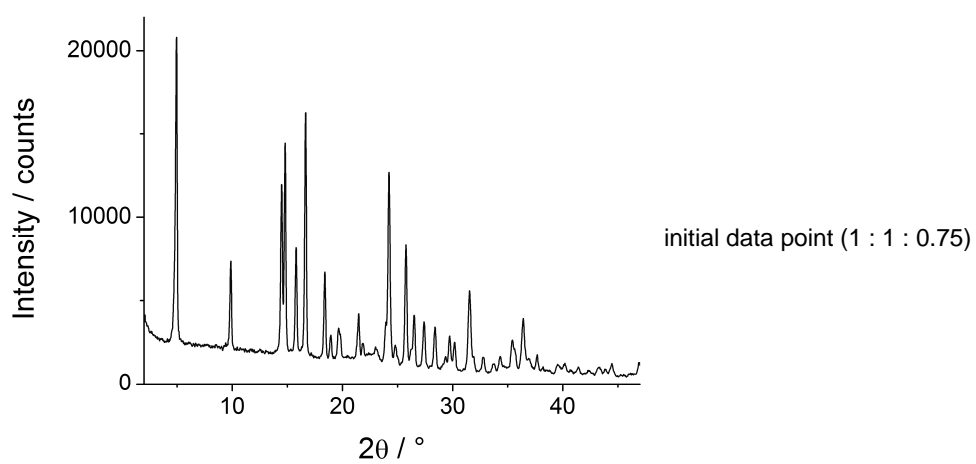


Figure S13. Averaged PXRD patterns of the starting point (1 : 1 : 1) and the six initial data points. For the optimisation the height of the 001 reflection (first signal) was chosen.

8. Dynamic light scattering measurements of dispersions of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

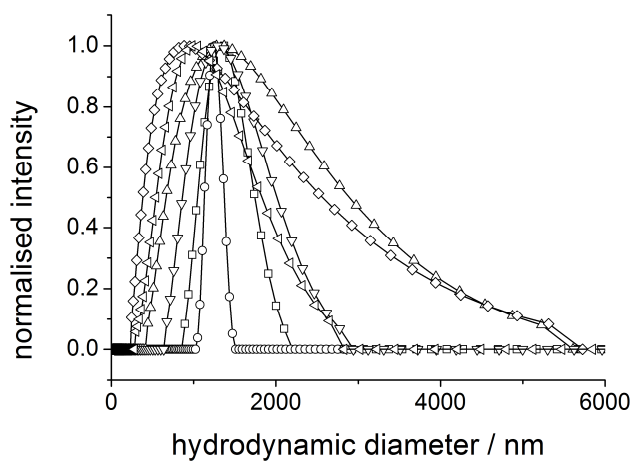


Figure S14. Hydrodynamic diameter distributions for the three reaction products obtained at the starting point of the optimisation (300 mmol L^{-1} : 45 min : $130 \text{ }^\circ\text{C}$: 600 rpm). Each sample was measured twice by DLS.

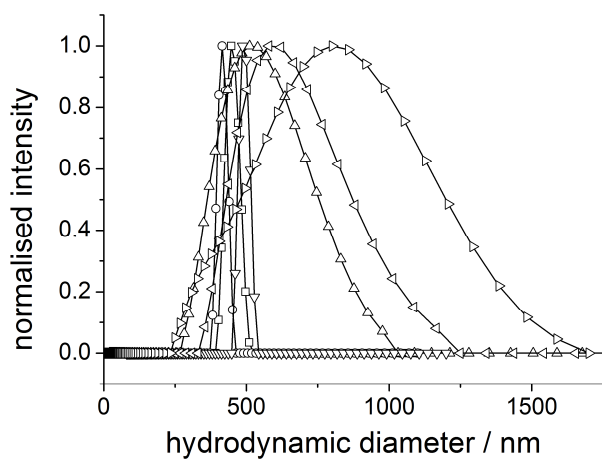


Figure S15. Hydrodynamic diameter distributions for the three reaction products obtained at the starting point of the optimisation ($204.3 \text{ mmol L}^{-1}$: 43.9 min : $130 \text{ }^\circ\text{C}$: 600 rpm). Each sample was measured twice by DLS.

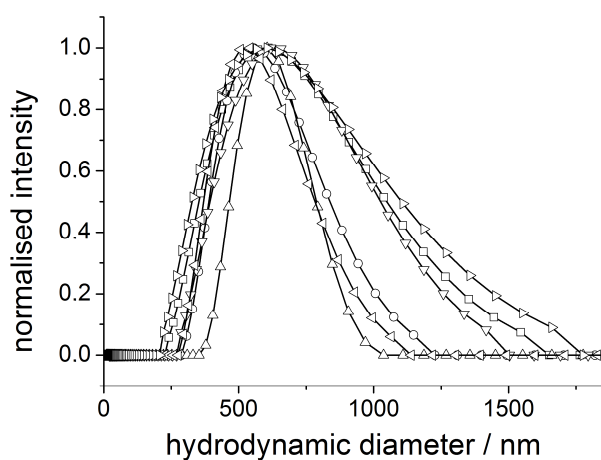


Figure S16. Hydrodynamic diameter distributions for the three reaction products obtained at the starting point of the optimisation ($204.6 \text{ mmol L}^{-1}$: 44.2 min : $130 \text{ }^\circ\text{C}$: 600 rpm). Each sample was measured twice by DLS.

9. References

- (1) Moore, K. W.; Pechen, A.; Feng, X.-J.; Dominy, J.; Beltrani, V. J.; Rabitz, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, (21), 10048-10070.
- (2) Niekel, F.; Ackermann, M.; Guerrier, P.; Rothkirch, A.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2013**.
- (3) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, (19), 9518-9526.
- (4) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G., *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10, (6), 1373-1382.
- (5) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (45), 13519-13526.
- (6) Wang, L.; Song, T.; Li, C.; Xia, J.; Wang, S.; Wang, L.; Xu, J., *J. Solid State Chem.* **2012**, 190, (0), 208-215.

Beeinflussung der Partikelgröße von CAU-1-NH₂

Begleitmaterial

Material und Methoden.....	2
Synthesen.....	2
Dynamische Lichtstreuung.....	2
Pulverdiffraktometrie.....	2
Sorptionsmessungen.....	2
NMR-Spektroskopie.....	2
Ergebnisse.....	4
Variation der Reaktionszeit.....	4
Variation der Rührgeschwindigkeit.....	5
Zusatz von wässriger Polyethylenglykol-Lösung.....	6
Zusatz von Wasser.....	7
Variation der Gesamtkonzentration.....	8
Modulatorgestützte Synthese.....	9

Material und Methoden

Synthesen. H₂BDC-NH₂ (abcr, 98%), AlCl₃·6H₂O (Grüssing, reinst), Methanol (Sigma-Aldrich, reinst), Benzoesäure (Merck). Alle Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Die Synthesen wurden in Glasreaktionsgefäßen (2-5 mL, Biotage) mit dem Mikrowellenofen Initiator der Firma Biotage durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung. Die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers erfolgte in Einwegküvetten am DelsaNano Submicron der Firma Beckman Coulter Inc. durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben verdünnt (ca. 100 µL Probe/2 mL) und für 30 min mit Ultraschall behandelt. Es wurden je Probe zwei Messungen durchgeführt und mit der Gerätesoftware ausgewertet. Die Messungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit wurden nach der CONTIN-Methode ausgewertet. Für die anderen Untersuchungen wurde die MARQUARDT-Methode verwandt. Die CONTIN-Methode ist eine gut dokumentierte Methode in der Auswertung von Lichtstreuungsdaten mit dem Hintergrund einer nicht-linearen statistischen Technik. Da die CONTIN-Methode bei der Untersuchung einiger der Proben versagte, wurden nach den Vorversuchen alle Messungen mit der MARQUARDT-Methode ausgewertet. Das Grundprinzip der MARQUARDT-Methode ist eine iterative Anpassung der Autokorrelationsfunktion, die aus den Rohdaten der Messungen erhalten wird.¹

Pulverdiffraktometrie. Die Produkte wurden mittels Röntgenpulverbeugung identifiziert. Dazu wurde das HT-STOE Stadi-P-Diffraktometer (Cu-Kα₁-Strahlung), ausgerüstet mit einem Bildplattendetektor, verwendet. Die Pulverdiffraktogramme zur Bestimmung der Kristallitgröße wurden an einem PANalytical Empyrean (Cu-Kα_{1/2}-Strahlung) aufgenommen.

Sorptionsmessungen. Nach thermischer Aktivierung bei 130 °C i. Vak. wurden Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen. Die scheinbare spezifische Oberfläche nach BET wurde nach der ISO-Empfehlung für die Werte p/p_0 ausgewertet, bei denen der Ausdruck $V(1-p/p_0)$ kleiner oder gleich dem Maximum ist. Die Auswertung der Mesoporenradienverteilung erfolgte nach der BJH-Methode aus dem Desorptionszweig.

NMR-Spektroskopie. Zur Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren wurden 0.8-1.2 mg der trockenen Probe in 550 µL eines 5 proz. NaOD/D₂O-Gemisches aufgelöst. Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX500 NMR-Spektrometer (500 MHz) und Bruker

¹ Beckman Coulter Inc., *User's Manual for Delsa Submicron Particle Size and Zeta Potential Particle Analyzer*, Galway, 2007.

Avanve 200 NMR-Spektrometer (200 MHz) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden hinsichtlich der genauen Bestimmung der Summenformel des Gerüsts ($[\text{Al}_4(\text{OH})_{2+x}(\text{OCH}_3)_{4-x}(\text{BDC-NH}_2)_{3-y}(\text{BDC-NHCH}_3)_y]$) ausgewertet. Zur Bestimmung des Verhältnisses von $\text{BDC-NHCH}_3^{2-}/\text{BDC-NH}_2^{2-}$ wurde die Signalintegrale der drei aliphatischen Protonen von BDC-NHCH_3^{2-} mit der Summe der Signalintegrale der drei aromatischen Protonen von BDC-NH_2^{2-} verglichen. Für die Bestimmung der Zahl der Methoxygruppen je Formeleinheit wurde das Signal der drei aliphatischen Protonen der Methoxygruppe integriert. Die Integrale wurden so normiert, dass die Summe der BDC-Spezies drei ergab, da drei Linker je Formeleinheit auftreten. Die relative Methylierung von BDC-NH_2^{2-} wurde berechnet, indem das normierte Signalintegral von BDC-NHCH_3^{2-} durch drei geteilt wurde. Die relative Methoxylierung wurde durch Teilen des entsprechenden Integrals durch die vier zu erwartenden Methoxygruppen je Formeleinheit erhalten. Die Zuordnung der Signale ist in Abb.1 exemplarisch gezeigt.

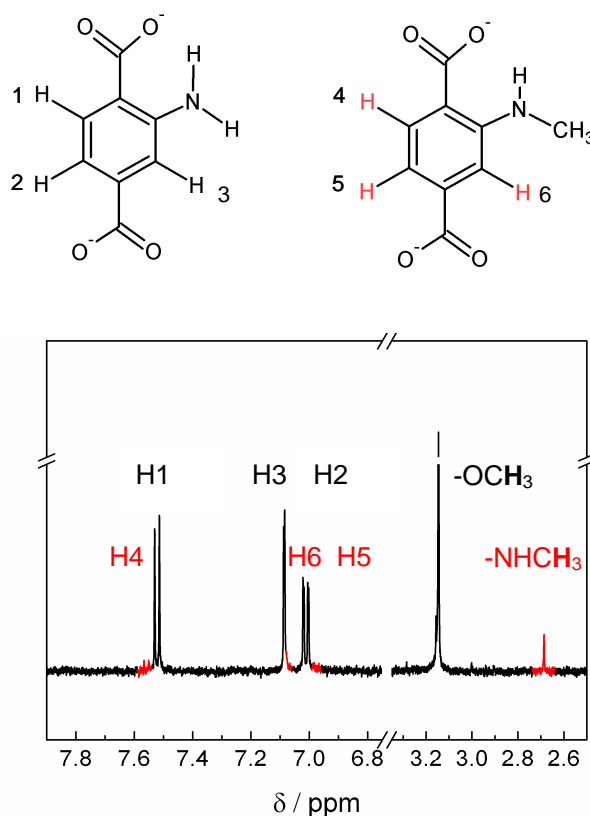


Abb. S1. Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Ergebnisse

Variation der Reaktionszeit

Tab. S1. Übersicht über die Ergebnisse der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung. Die Ausbeute der Synthesen mit Reaktionszeiten von 1-4 min war zu gering, um nach dem Waschen Messungen durchführen zu können.

Zeit / min	Tyndall Effekt?	d_H / nm			
		Maximum der Anzahlverteilung	Standart-abweichung	Median	PDI
1 (as)*	nein	-	-	-	-
1 (as)*	nein	-	-	-	-
2 (as)*	nein	-	-	-	-
2 (as)*	nein	-	-	-	-
2.5 (as)*	ja	29.1	6.8	25.9	0.356
2.5 (as)*	ja	35.8	8.8	31.7	0.299
3 (as)*	ja	36.4	9	32.3	0.076
3 (as)*	ja	45.5	11	40.7	0.122
3.5 (as)*	ja	63.1	14.9	56.8	0.091
3.5 (as)*	ja	66.8	15.4	60.4	0.096
4 (as)*	ja	110.6	19.8	102.7	0.03
4 (as)*	ja	86.6	20.2	78	0.101
4.5 (as)*	ja	102.1	22.3	92.5	0.069
4.5 (as)*	ja	129.3	19.8	?	0.062
5 (as)*	ja	105	24	95	0.082
5 (as)*	ja	97.4	23.2	87.5	0.082
5.5 (as)*	ja	124.4	24.8	114.1	0.039
5.5 (as)*	ja	123.2	25.2	112.8	0.042
6 (as)*	ja	102.7	24.1	92.2	0.092
6 (as)*	ja	114.9	25.1	104.5	0.046
8 (as)*	ja	131.1	26.5	120	0.043
8 (as)*	ja	141	25.9	131.3	0.029
10 (as)*	ja	136.9	27.2	125.1	0.072
10 (as)*	ja	139.8	26.3	129.9	0.036
4.5 (gew.)*	ja	131.5	32.3	117	0.18
4.5 (gew.)*	ja	138	34.3	122.9	0.152
5 (gew.)*	ja	140.2	35.3	124.4	0.184
5 (gew.)*	ja	144.6	35.5	128.9	0.2
5.5 (gew.)*	ja	146.2	35.5	130	0.214
5.5 (gew.)*	ja	143.9	35.6	127.9	0.199
6 (gew.)*	ja	144.4	34.8	128.6	0.172
6 (gew.)*	ja	137.8	34	122.8	0.189
8 (gew.)*	ja	156.7	38.4	139.7	0.147
8 (gew.)*	ja	150	37.2	133.7	0.164
10 (gew.)*	ja	163.4	38.7	146.1	0.13
10 (gew.)*	ja	166.4	40.1	149.1	0.099

* (as): direkt nach der Synthese (as-synthesized), in MeOH; (gew.): nach dreimaligem Waschen mit Wasser, gemessen in Wasser.

¹H-NMR-Spektroskopie

Reaktionszeit 5 min. ¹H-NMR (200 MHz) ppm 7.00 (m, 1 H, H1), 6.56 (m, 1.04 H, H3), 6.47 (d, ³J=8.2Hz, 1.10 H, H3), 2.54 (s, 3.30 H, -OCH₃) ppm.

Reaktionszeit 6 min. ¹H NMR (200 MHz, NaOD/D₂O): δ = 7.01 (m, 1 H, H1), 6.56 (m, 1 H, H3), 6.48 (m, 1.03 H, H2), 2.55 (s, 3.3 H, -OCH₃), 2.14 (s, 0.09 H, -NHCH₃) ppm.

Reaktionszeit 7 min. ¹H NMR (200 MHz, NaOD/D₂O): δ = 7.01 (m, 1 H, H1), 6.56 (m, 0.97 H, H3), 6.48 (m, 1.06 H, H2), 2.55 (s, 3.41 H, -OCH₃), 2.14 (s, 0.13 H, -NHCH₃) ppm.

Variation der Rührgeschwindigkeit

Tab. S2. Übersicht über die Ergebnisse der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung.

Rührgeschwindigkeit / Upm	d_H / nm			
	Maximum der Anzahlverteilung	Standart- abweichung	Median	PDI
300	105.7	22.6	92.5	0.066
300	107.8	24	94.3	0.054
420	86.7	22.6	74.5	0.139
420	94.2	22	81.7	0.133
540	88.7	21.6	76.9	0.102
540	111.1	23.5	97.3	0.077
660	130.8	32.2	112.6	0.109
660	132.7	32.6	114.4	0.117
780	136	30.7	118.3	0.082
780	115.4	25.3	100.2	0.117
900	79.2	19.4	68.6	0.136
900	95.3	20.6	82.9	0.104

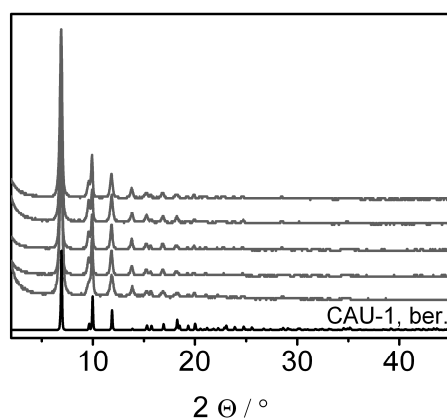


Abb. S2. Pulverdiffraktogramme der Proben, die unter Variation der Rührgeschwindigkeit hergestellt wurden. Von unten nach oben: $v = 300$ Upm, 420 Upm, 540 Upm, 660 Upm, 900 Upm.

Zusatz von wässriger Polyethylenglykol-Lösung

Tab. S3. Übersicht über die eingesetzten Eduktmengen. Die Einwaage von H_2NBDC und $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betrug immer 58 bzw. 232 mg.

0.1 M PEG	MeOH	c(PEG) im Reaktionsgemisch
/ μL	/ mL	/ mM
39.7	2.135	1.25
52.9	2.122	1.67
63.5	2.112	2.00
79.4	2.096	2.50
105.8	2.069	3.33
317.5	1.858	10.00

Tab. S4. Übersicht über die Ergebnisse der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung.

c(PEG) / mM	d _H / nm			PDI
	Maximum der Anzahlverteilung	Standart- abweichung	Median	
1.25	154.6	38	132.7	0.135
1.25	153.6	34.8	132.5	0.15
1.67	169.6	43.3	143.9	0.202
1.67	179.4	46	153.3	0.206
2.00	149.2	31.3	129.9	0.069
2.00	134.5	31.1	116.7	0.079
2.50	124.5	30.3	107.5	0.104
2.50	122.2	28.6	106	0.092
3.33	109.8	26.6	94.3	0.229
3.33	131.6	30.1	113.8	0.2
10.00	71.8	4.8	205.2	0.191
10.00	52.2	0	194.1	0.201

Zusatz von Wasser.**Tab. S5.** Übersicht über die eingesetzten Lösemittelvolumina.

H ₂ O / μL	MeOH / mL	Volumenanteil H ₂ O / %
39.7	2.135	1.25
52.9	2.122	1.67
63.5	2.112	2.00
79.4	2.096	2.5
105.8	2.069	3.33
317.5	1.858	10.0

Tab. S6. Übersicht über die Ergebnisse der der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung.

Volumenanteil H ₂ O / %	d _H / nm			PDI
	Maximum der Anzahlverteilung	Standart- abweichung	Median	
1.25	130.9	28.4	112.7	0.134
1.25	132.5	29.8	115.4	0.106
1.67	137.1	33.3	118.4	0.118
1.67	127.8	29.9	111	0.095
2.00	168.9	29.7	153.7	0.026
2.00	160.9	30.8	146	0.04
2.50	157.7	30.9	142	0.042
2.50	137.5	32.3	119.5	0.068
3.33	141.5	31.8	121.9	0.099
3.33	147.2	29.5	128.1	0.107
10.0	77.6	13.5	341.2	0.354
10.0	79	14.4	69.7	0.369

Variation der Gesamtkonzentration

Tab. S7. Übersicht über die eingesetzten Eduktmengen. Es wurden immer 3.175 mL MeOH verwendet.

H ₂ BDC-NH ₂ / mg	AlCl ₃ ·6H ₂ O / mg	c(H ₂ BDC-NH ₂) im Reaktionsgemisch / mM
29	116	0.05
52	209	0.09
58	232	0.10
64	255	0.11
87	348	0.15
116	464	0.20
145	580	0.25
174	696	0.30
290	1160	0.50

Tab. S8. Übersicht über die Ergebnisse der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung.

Volumenanteil H ₂ O / %	d _H / nm			PDI
	Maximum der Anzahlverteilung	Standart- abweichung	Median	
0.05	80	18.1	70	0.092
0.05	84.2	18.9	73.8	0.065
0.09	114.9	27.3	99.7	0.091
0.09	112.8	26.8	97.9	0.095
0.10	138.5	32.9	119.2	0.125
0.10	153.3	29.6	134.2	0.205
0.11	134	31.4	116.5	0.066
0.11	136.6	29.5	118.3	0.096
0.15	143.7	33	124.2	0.086
0.15	158.6	33.6	137.7	0.069
0.20	104.8	25.8	89.3	0.239
0.20	72.2	18.7	60.7	0.267
0.25	346.2	96.8	284.5	0.266
0.25	505.5	113.4	447.3	0.242
114.3	31.5	92.6	0.178	114.3
178.2	40	155.4	0.184	178.2
0.50	106.7	25.8	92.2	0.136
0.50	120.9	28.6	104.1	0.12

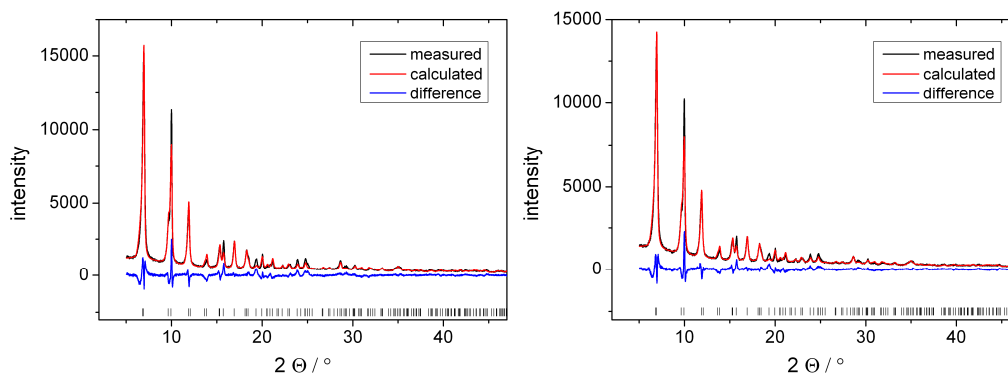
Modulatorgestützte Synthese.

Tab. S9. Übersicht über die eingesetzten Modulatormengen. Die Einwaage von H₂NBDC und AlCl₃·6H₂O betrug immer 58 bzw. 232 mg. Es wurden 3.175 mL MeOH eingesetzt.

Benzoessäure / mg	Benzoessäure/H ₂ BDC-NH ₂ / %
0	0
4	10
12	30
20	50
27	70
39	100
59	150
78	200
98	250
117	300
156	400
195	500

Tab. S10. Übersicht über die Ergebnisse der Messungen mit dynamischer Lichtstreuung.

Benz./H ₂ BDC-NH ₂ / %	dH / nm			PDI
	Maximum der Anzahlverteilung	Standart- abweichung	Median	
0	188.4	129.9	26.5	0.138
0	185.8	105.5	27.7	0.166
10	194	74.1	21.6	0.176
10	190.6	95.9	24	0.183
30	212.8	83.1	24	0.227
30	210.5	60.5	6.4	0.227
50	168.6	83.5	23.1	0.173
50	169.5	102.9	26.8	0.181
70	153.6	75.9	20.6	0.194
70	157	92.6	20.4	0.19
100	133.4	68.7	18.9	0.163
100	134.4	70	18.9	0.177
150	207.1	80.7	22.7	0.264
150	212.1	85	23.6	0.247
200	184.3	80.7	22.4	0.251
200	186.9	70.7	20.3	0.257
250	147.4	107.9	22.9	0.185
250	151	74.4	20.8	0.176
300	179.9	94.8	25.1	0.171
300	180.8	126.4	28.3	0.187
400	181.4	90	25.1	0.181
400	184.4	89.4	24.9	0.179
500	189.4	136	28.8	0.14
500	192.1	142.3	31.4	0.123



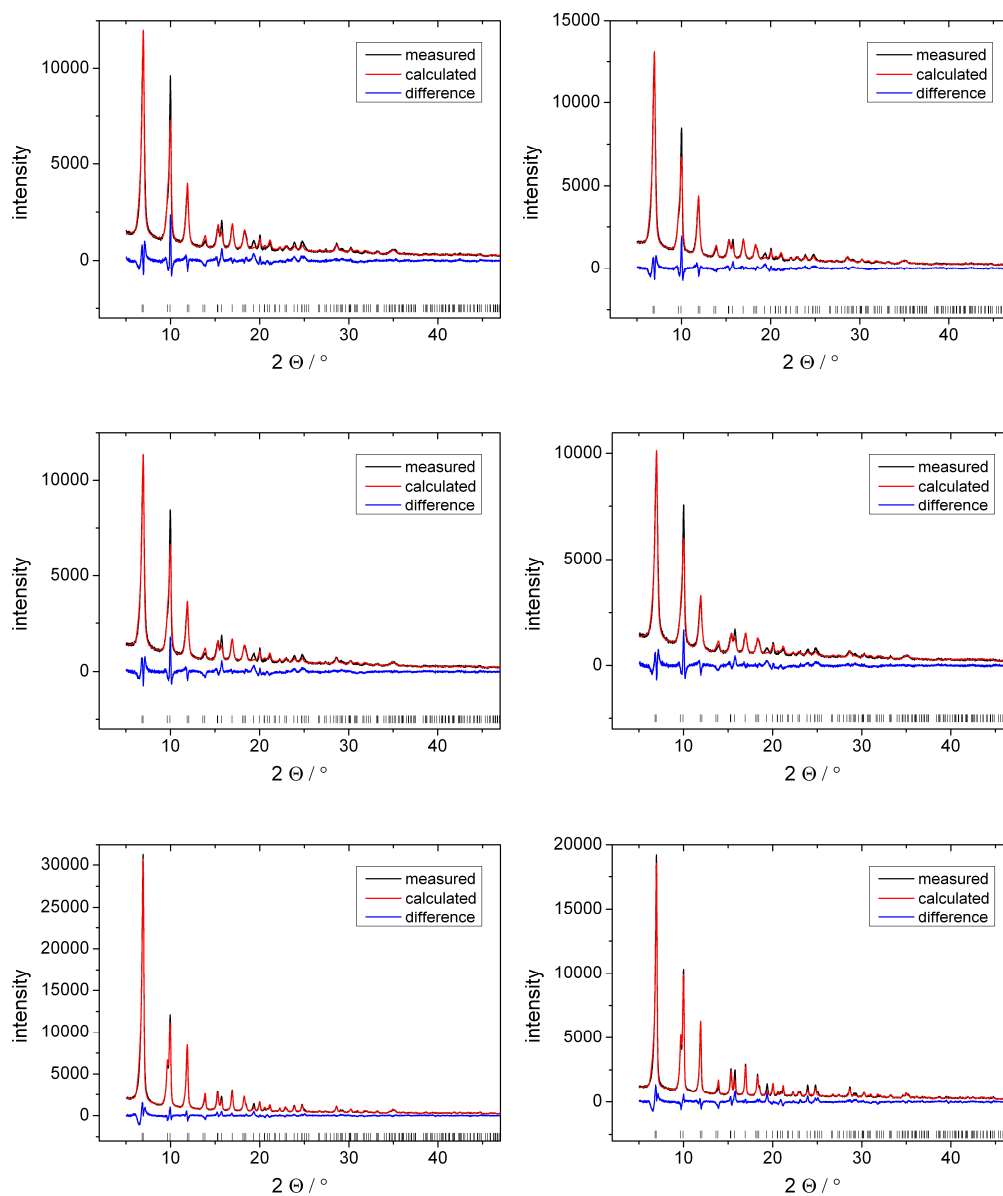


Abb. S3. Rietveldauftragungen der Auswertung der Größe der kristallinen Domänen. Von oben links nach unten rechts: Benzoessäure/ $H_2BDC-NH_2$ = 0, 10, 30, 50, 70, 150, 300, 400 und 500 %.

Tab. S11. Übersicht über die Auswertung der Größe der kristallinen Domänen mit Rietveldmethoden.

Benzoessäure/H₂BDC-NH₂	d	Standartabweichung	R_{wp}	GOF
/ %	/ nm	/ nm		
0	45.8	3.3	11.9	3.1
10	40.6	2.6	10.2	2.6
30	34.1	3.0	10.7	2.8
50	28.2	1.6	9.0	2.4
70	32.5	2.6	10.2	2.6
100	27.5	2.1	9.7	2.4
150	32.5	1.0	7.9	2.4
200	37.0	1.2	8.4	2.5
250	49.9	2.5	11.2	3.0
300	45.8	3.3	11.9	3.1
400	40.6	2.6	10.2	2.6
500	34.1	3.0	10.7	2.8

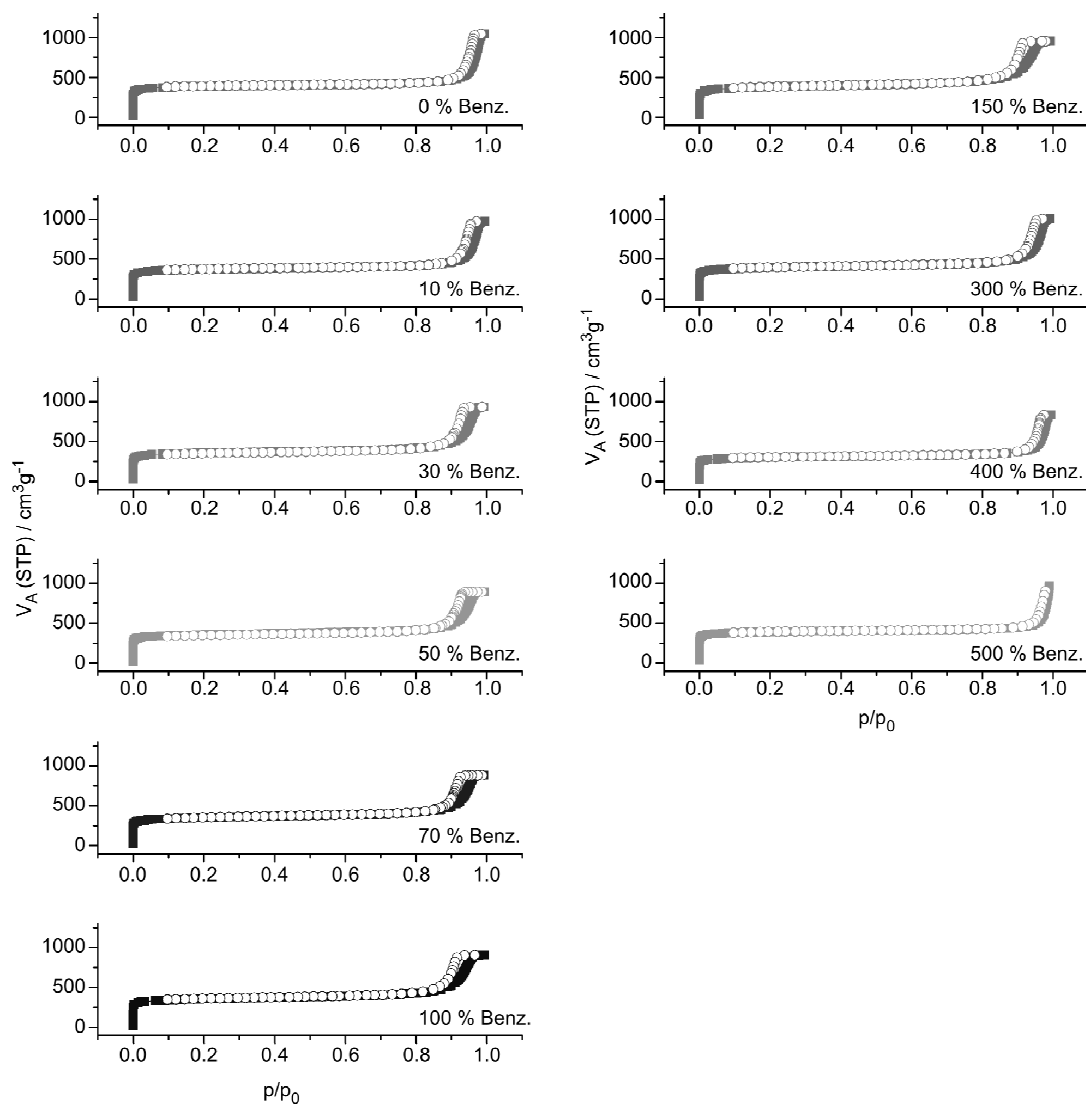


Abb. S4. Stickstoffsorptionsisothermen aller Proben, die unter Einsatz von Benzoesäure als Modulator hergestellt wurden.

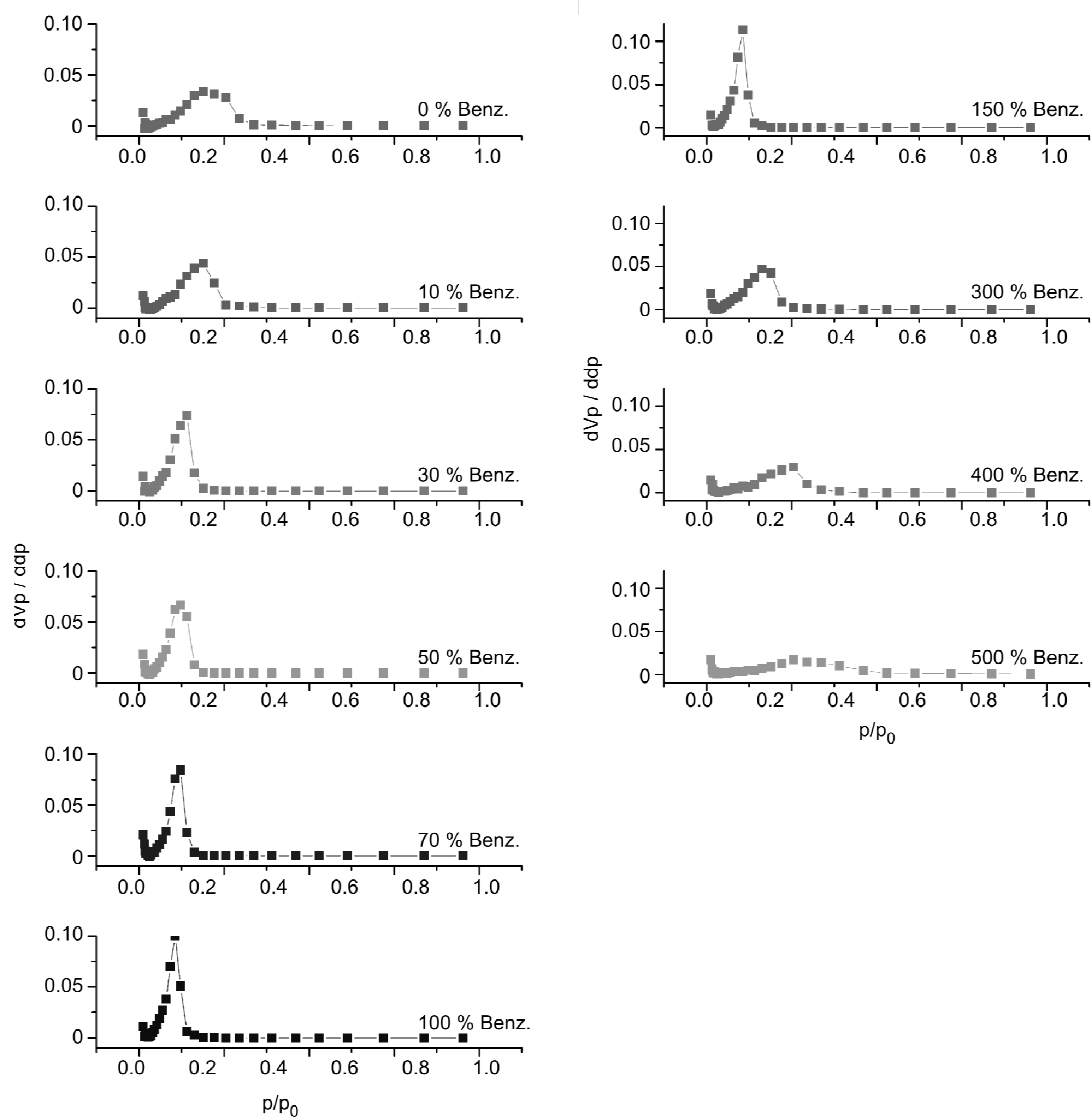


Abb. S5. Mesoporendurchmesserverteilung nach BJH.

Supporting Information

**Toward Combinatorial Sensing: MOF-based Multilayers
for Enhanced Analyte Specificity**

Annekathrin Ranft,^{†,‡,§} Felicitas Niekel,^{||} I. Pavlichenko,^{†,‡,§} Norbert Stock^{||} and

Bettina V. Lotsch^{*†,‡,§}

[†] *Max Planck Institute for Solid State Research
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Germany*

[‡] *Department of Chemistry, University of Munich (LMU)
Butenandtstr. 5-13 (D), 81377 München, Germany*

[§] *Nanosystems Initiative Munich (NIM) and Center for Nanoscience
Schellingstr. 4, 80779 München, Germany*

^{||} *Institute for Inorganic Chemistry, University of Kiel (CAU)
Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany*

** E-mail: b.lotsch@mpg.fkf.de, Fax: (+49)7116891612, Phone: (+49)7116891610
Homepage: <http://www.fkf.mpg.de/lotsch>*

Characterization details

Sorption measurements

Sorption reflectance measurements were carried out with a Woollam M2000D ellipsometer using *s*-polarized light at an incident angle of 75°. Sorption isotherms were recorded at ambient temperature using home-made Labview-controlled gas mixing systems. Digital mass flow controllers (W-101A-110-P, F-201C, Bronkhorst High-Tech) were used to control the dosing of the carrier gas nitrogen and the liquid analyte, which was vaporized in a controlled evaporation and mixing element (CEM, W-101A, Bronkhorst High-Tech). For the sorption measurements, partial pressures p were calculated using the van der Waals equation. The relative pressure p/p_0 relates to the saturation pressure p_0 .

Time-dependent reflectance measurements were conducted using a fiber optic spectrometer (USB2000+, Ocean Optics) integrated with an optical light microscope (DM2500 M, Leica). The measurements were recorded at ambient temperature using gas mixing systems. Digital mass flow controllers (L-01RAD, F-201CV, Bronkhorst High-Tech) were used to control the dosing of the carrier gas nitrogen and the liquid analyte which was vaporized in a CEM element (W-101A, Bronkhorst High-Tech). The analyte concentration was calculated using the software FLUIDAT (Bronkhorst High-Tech) in the section “CEM calculation”. The calculation is based on the respective values for the atmospheric pressure, temperature and pressure of the individual components to determine the relative analyte pressure p/p_0 .

The response of the MOF-based BS array toward different solvent vapors (water, ethanol, 2-propanol, 1-hexanol) was measured using the same setup (spectrometer and microscope). Instead of the gas mixing system, a washing bottle filled with the respective solvent was used, and the vapor was transported to the array by bubbling nitrogen through the solvent.

The home-made chamber used for the time-dependent measurements and recording of the response of the array was assembled from two object slides and a 2.5 x 2.5 cm² square piece of PDMS (for a more detailed description of the fabrication of the PDMS mold refer to [1]). In this PDMS piece, a window of 2x2 cm² was cut out. The PDMS chamber was pierced twice to create an inlet on one side of the chamber, and an outlet in the neighbouring side. For sorption measurements, the chamber was sandwiched between the two object slides and fixed with clamps to ensure a tight contact (see Figure S18 for photographic images of the setup).

[1] Exner, A. T.; Pavlichenko, I.; Baierl, D.; Schmidt, M.; Derondeau, G.; Lotsch, B. V.; Lugli, P.; Scarpa, G. *A Step Towards the Electrophotonic Nose: Integrating 1D Photonic Crystals with Organic Light-Emitting Diodes and Photodetectors*, submitted.

Determination of the thickness and RI from ellipsometric data

Ellipsometric measurements were carried out using a Woollam M2000D ellipsometer at incident angles of 65°, 70° and 75° in the spectral range of 190 nm – 1000 nm. The data were fitted between 300 nm and 1000 nm. To determine the effective RI and the thickness of the individual layers, a Cauchy-type material was used as the model layer for MOFs. The effective RI is made up of RI contributions from textural porosity ($RI_{\text{por}} = 1$), the material itself and possible residues of the solvent ($RI_{\text{res}} > 1$). RI values presented in the Supporting Information are measured at 589 nm wavelength. For fitting, average thickness values were used as starting values deduced from fitting similar thin layers.

Calculation of normalized values of Bragg diffraction peak shifts

Normalized values of Bragg diffraction peak shifts were obtained by dividing each peak shift ($\lambda_n - \lambda_0$) by the wavelength position (λ_n) at a distinct reflectance value (~ 50 % of the respective Bragg diffraction peak).

Determination of the response time

To estimate the response time of TiO₂/MOF BSs, the spectra shown in Figure S16 were used at the transition from 0 % → 25 % ethanol vapor. The values presented in the article are derived from appraising the baselines for 0 % and 25 % uptake (see Figure S17 for details). By aligning the measured curve, a right triangle is formed from which the response time (= opposite leg) can be determined.

Additional analytical data

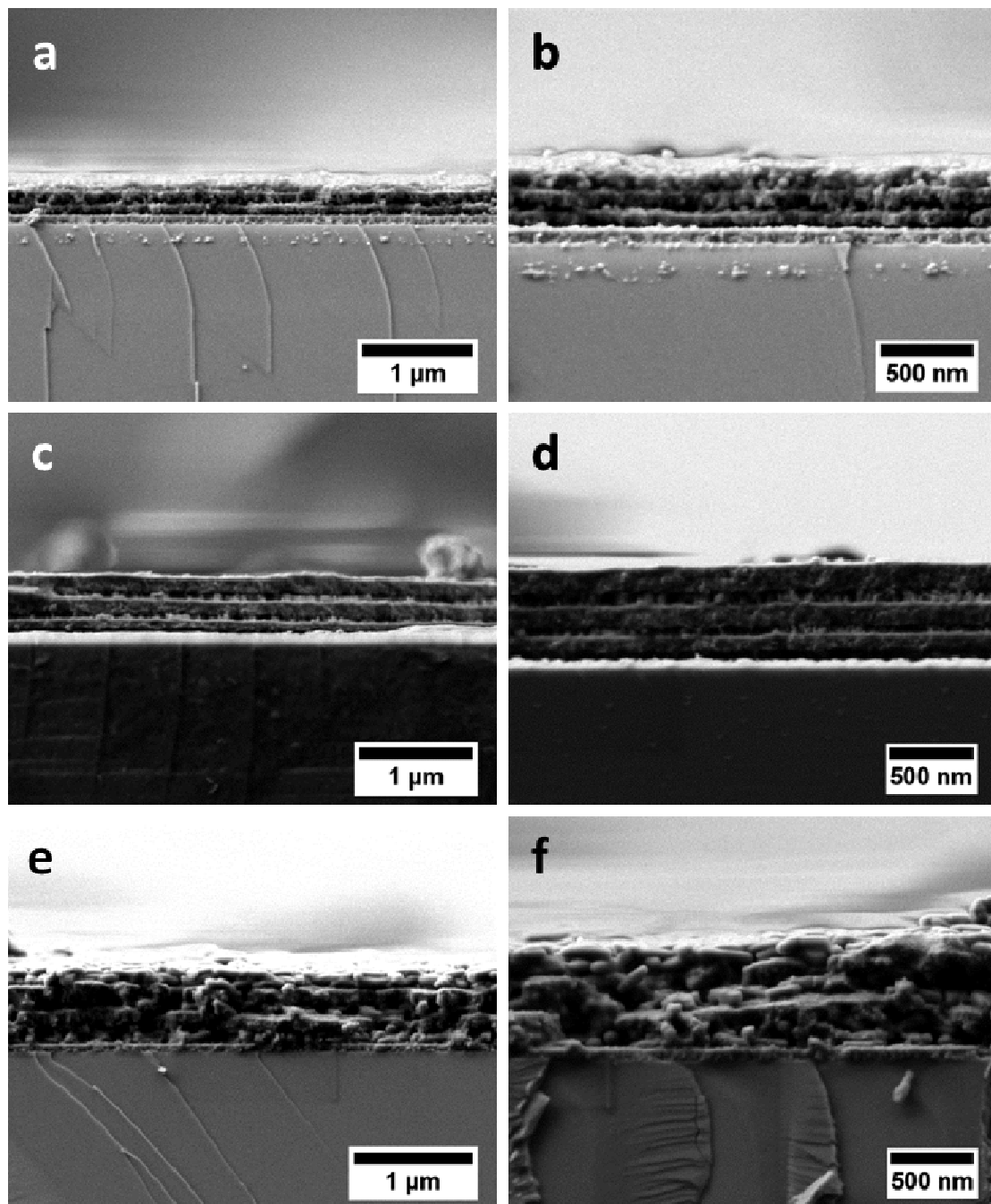


Figure S1 Cross-sectional SEM images of TiO₂/MOF BSs on Si substrates: a) and b) TiO₂/ZIF-8, c) and d) TiO₂/HKUST-1, e) and f) TiO₂/CAU-1-NH₂.

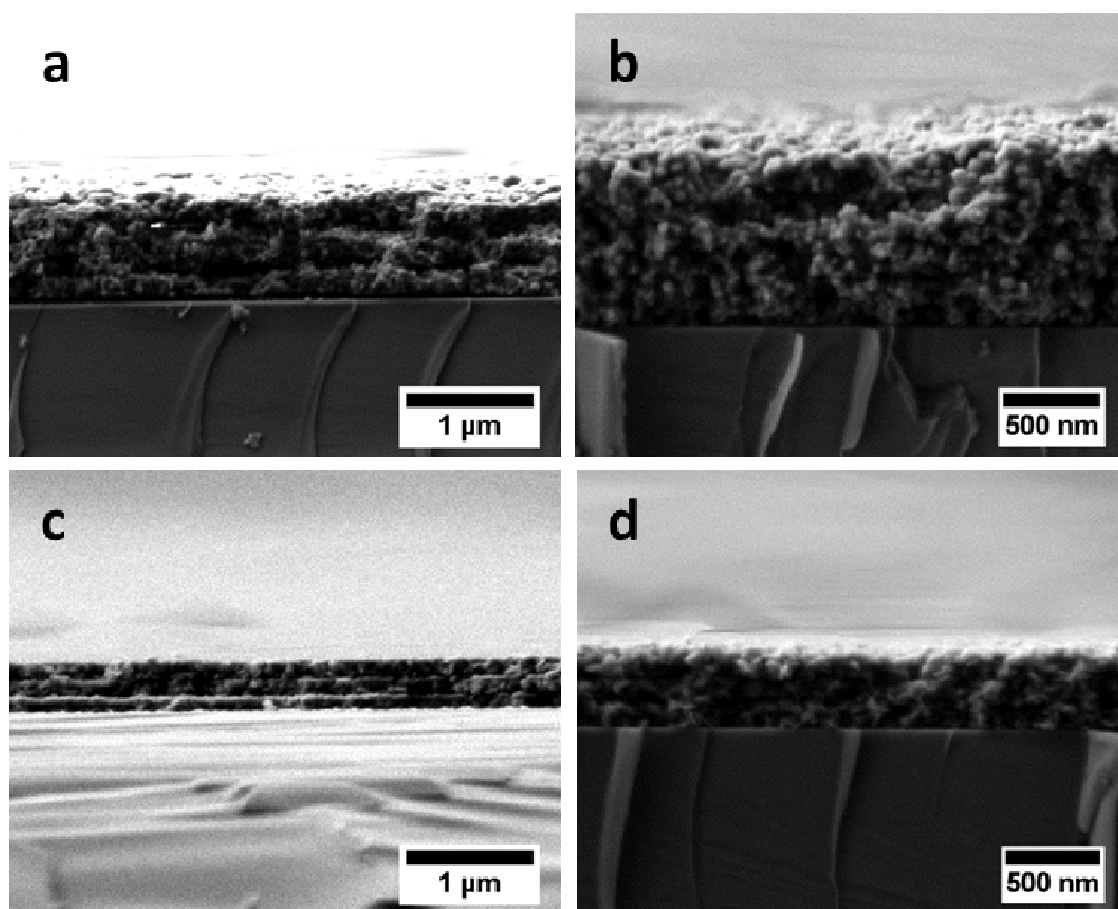


Figure S2 Cross-sectional SEM images of Tandem MOF BSs on Si substrates: a) and b) ZIF-8/HKUST-1, c) and d) ZIF-8/CAU-1-NH₂.

Table S1 EDX analysis of TiO₂/MOF BSs and Tandem MOF BSs on Si substrates.

	Zn / %	Cu / %	Al / %	Ti / %
TiO ₂ /ZIF-8	0.22			1.62
TiO ₂ /HKUST-1		0.24		2.16
TiO ₂ /CAU-1-NH ₂			0.53	2.43
<u>ZIF-8</u> /HKUST-1	0.61	0.43		
ZIF-8/ <u>HKUST-1</u>	0.31	0.80		
<u>ZIF-8</u> /CAU-1-NH ₂	0.87		0.58	
ZIF-8/ <u>CAU-1-NH₂</u>	0.35		0.44	

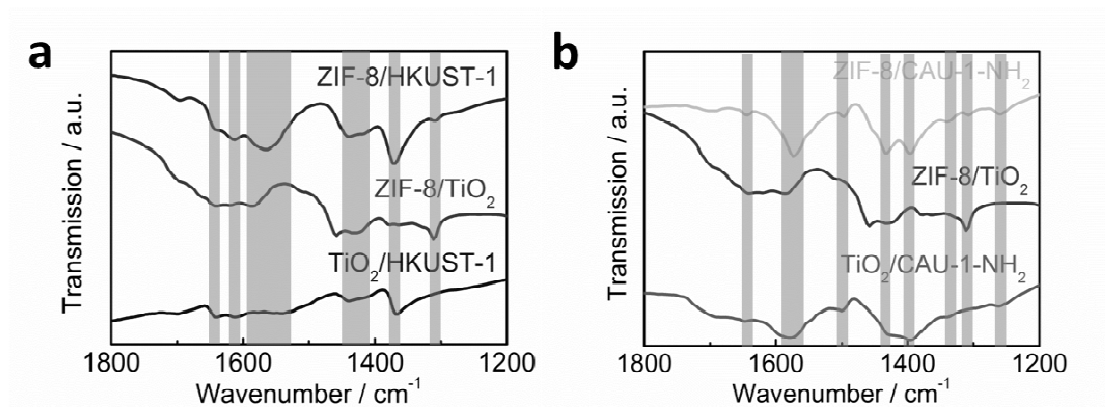


Figure S3 IR spectra of TiO_2/MOF BSs and Tandem MOF BSs on Si substrates: a) ZIF-8/HKUST-1 in comparison to ZIF-8/ TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$, b) ZIF-8/CAU-1- NH_2 in comparison to ZIF-8/ TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$.

Table S2 Simulated thicknesses and refractive indices (RI) derived from ellipsometric data of thin MOF films on Si substrates.

Material	Thickness (ellipsometry)	RI
ZIF-8	153 nm	1.20
HKUST-1	110 nm	1.25
CAU-1- NH_2	236 nm	1.30

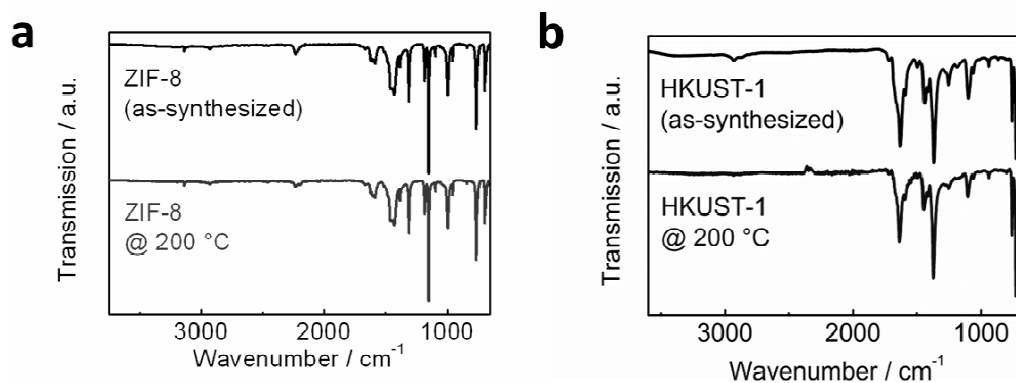


Figure S4 IR spectra of bulk MOFs prior and after thermal treatment: a) ZIF-8 and b) HKUST-1.

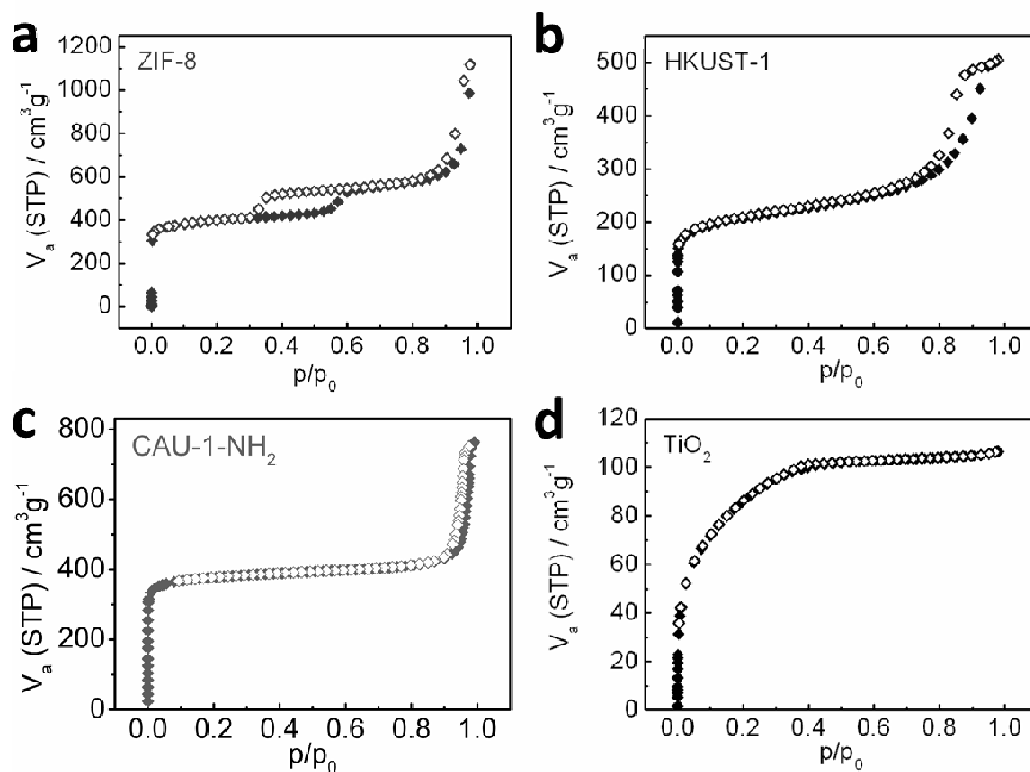


Figure S5 Sorption isotherms of bulk MOFs and TiO_2 . a) ZIF-8 (argon), b) HKUST-1 (argon), c) CAU-1-NH₂ (nitrogen) and d) TiO_2 (argon).

Table S3 Sorption data of bulk MOFs and TiO_2 . The values derive from the argon sorption isotherms for ZIF-8, HKUST-1 and TiO_2 , and from the nitrogen sorption isotherm for CAU-1-NH₂, respectively.

Compound	$a_{s,\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
ZIF-8	1352	0.48
HKUST-1	675	0.30
CAU-1-NH ₂	1482	0.61
TiO_2	278	0.07

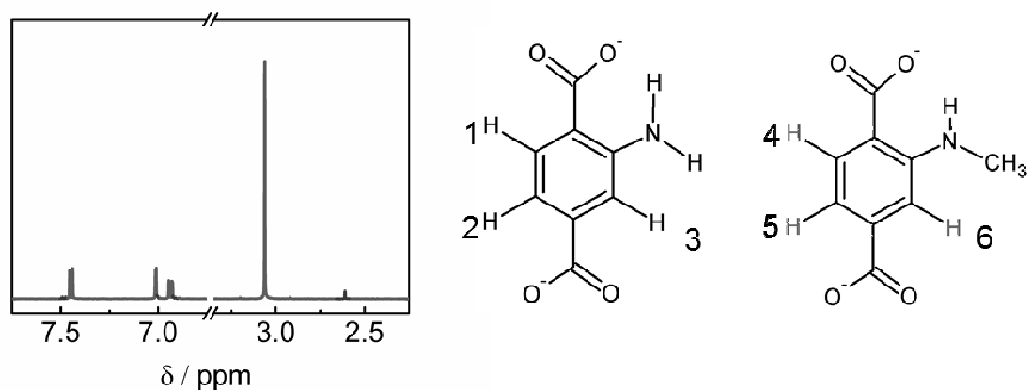


Figure S6 NMR data of bulk CAU-1-NH₂. Left: ¹H-NMR spectrum of bulk CAU-1-NH₂. Signals corresponding to BDC-NHCH₃²⁻ are marked in red. Right: Proton labeling of BDC-NH₂²⁻ and BDC-NHCH₃²⁻. ¹H-NMR (500 MHz, NaOD/D₂O): δ = 7.48 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.04 H, H4), 7.45 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, H1), 7.01 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H3), 7.00 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 0.04 H, H6), 6.94 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, H2), 6.90 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 0.04 H, H4), 3.06 (s, 3.67 H, OCH₃), 2.61 (s, 0.13 H, NH-CH₃) ppm.

Table S4 Elemental analysis of bulk CAU-1-NH₂. Calculated values refer to [Al₄(OH)_{2.34}(CH₃O)_{3.66}(BDC-NH₂)_{1.68}(BDC-NH₃)_{1.19}(BDC-NHCH₃)_{0.13}]⁻·1.19Cl⁻·H₂O.

	C / %	H / %	N / %
Found	39.5	3.53	5.00
Calculated	38.5	3.82	4.88

Table S5 EDX analysis of bulk CAU-1-NH₂.

	Al		Cl	
Found	67.3 %	75.4 %	21.6 %	20.9 %
Averaged	71.4 %		21.3 %	
Normalized to 4 Al ³⁺	4		1.19	

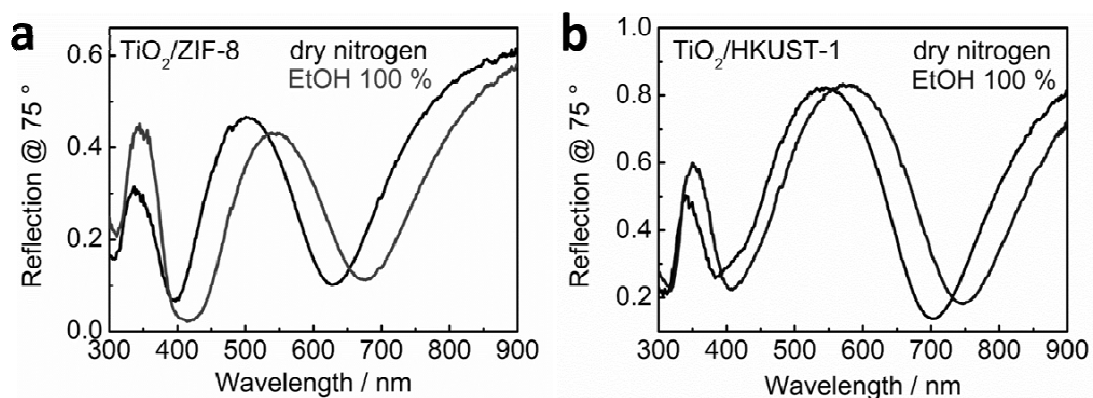


Figure S7 Reflectance spectra of a) TiO₂/ZIF-8 BS and b) TiO₂/HKUST-1 BS kept in dry nitrogen and upon the adsorption of ethanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$).

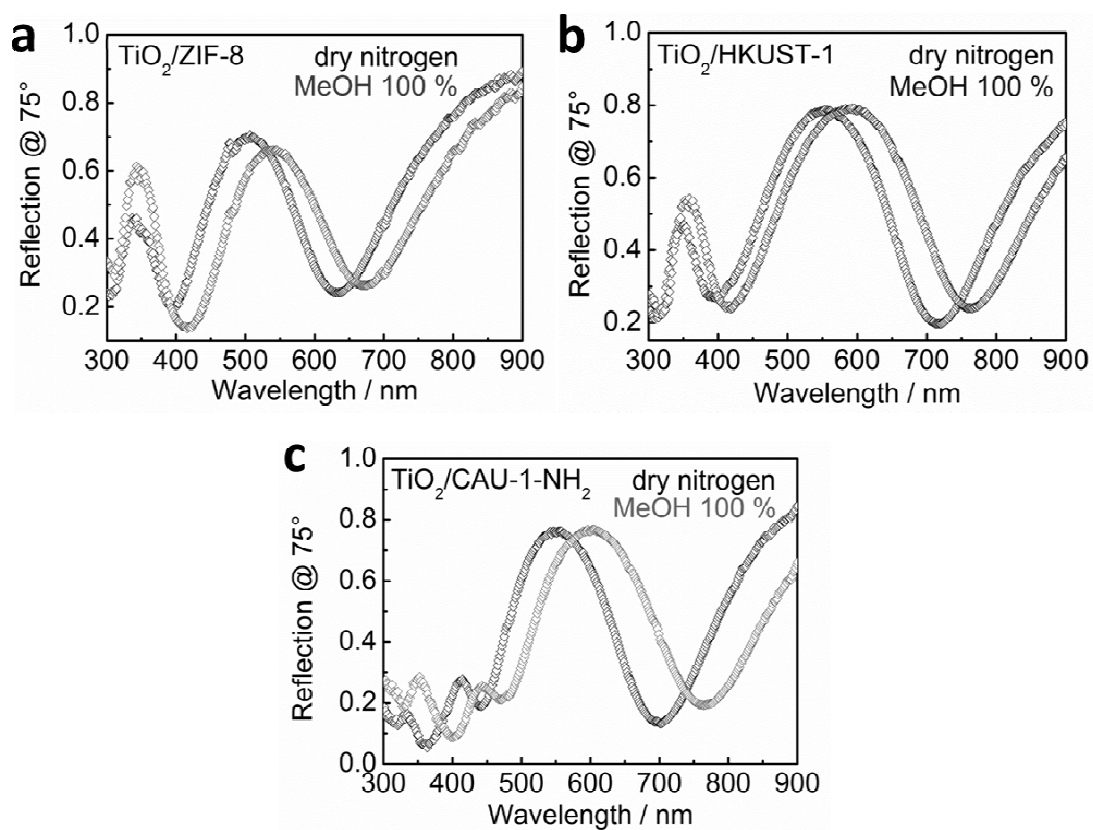


Figure S8 Reflectance spectra of a) TiO₂/ZIF-8 BS, b) TiO₂/HKUST-1 BS and c) TiO₂/CAU-1-NH₂ BS kept in dry nitrogen and upon the adsorption of methanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$).

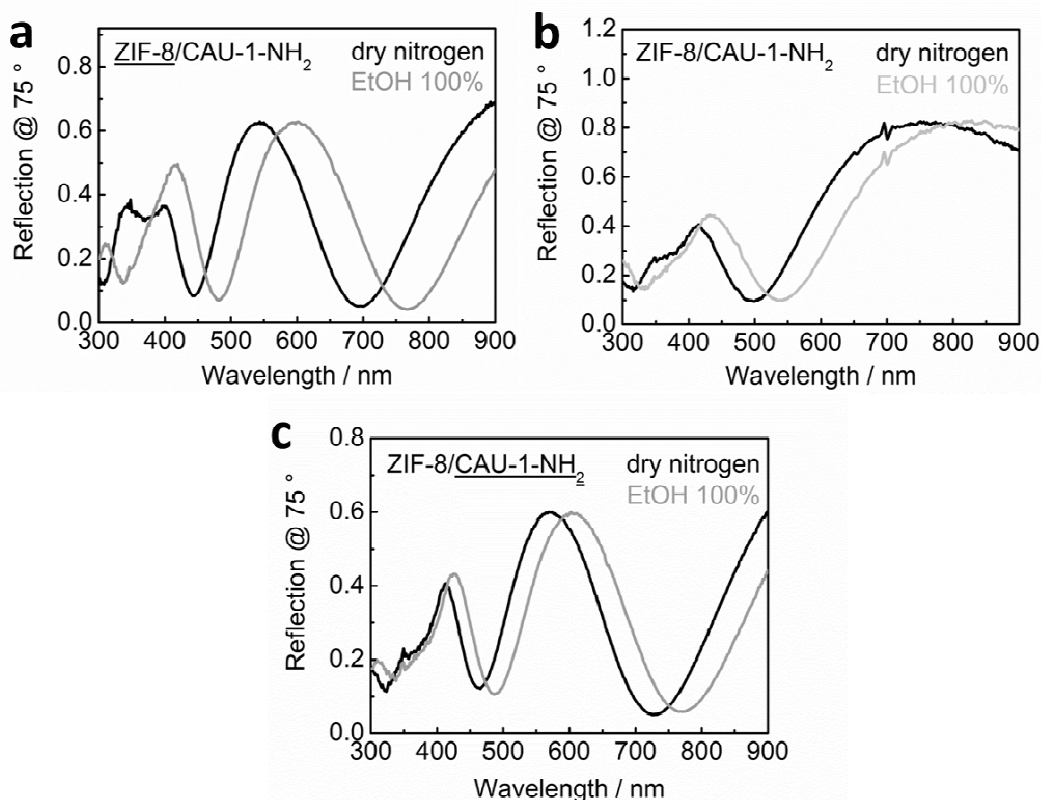


Figure S9 Reflectance spectra of ZIF-8/CAU-1-NH₂ BSs with different layer thicknesses kept in dry nitrogen and upon the adsorption of ethanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$). The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) to c), while the CAU-1-NH₂ content is increased (highlighted by underlines).

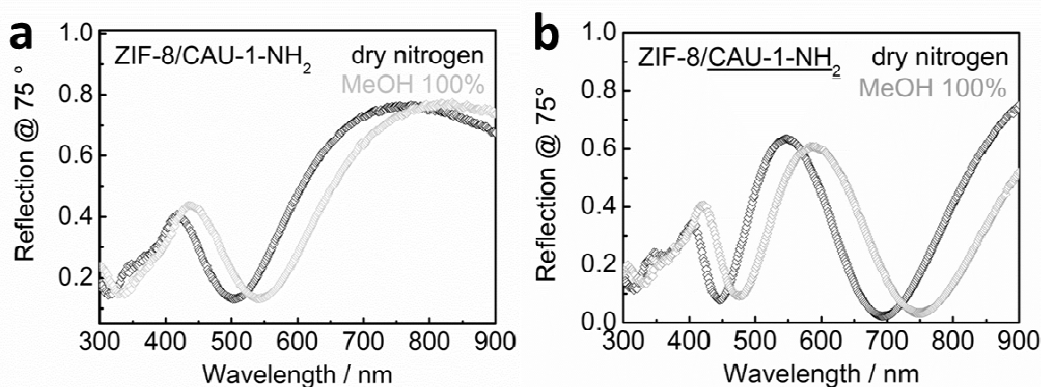


Figure S10 Reflectance spectra of ZIF-8/CAU-1-NH₂ BSs with different layer thicknesses kept in dry nitrogen and upon the adsorption of methanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$). The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) to b), while the CAU-1-NH₂ content is increased (highlighted by underlines).

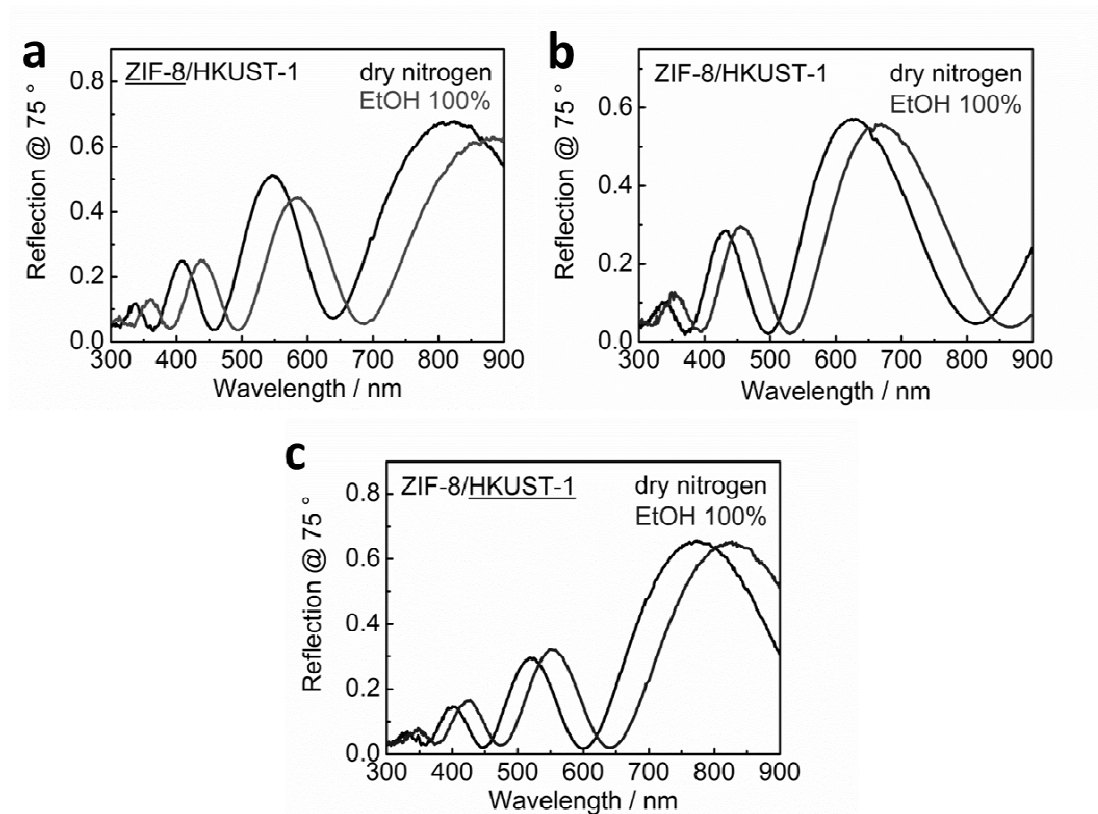


Figure S11 Reflectance spectra of ZIF-8/HKUST-1 BSs with different layer thicknesses kept in dry nitrogen and upon the adsorption of ethanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$). The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) to c), while the HKUST-1 content is increased (highlighted by underlines).

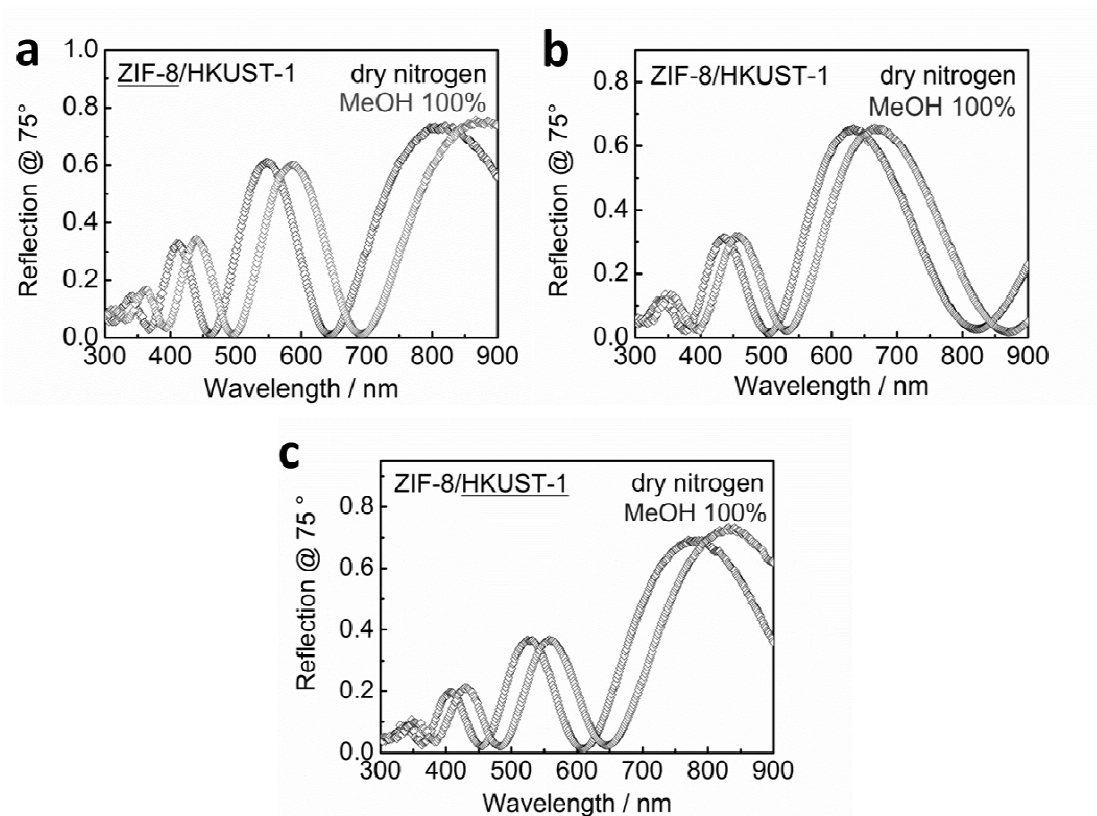


Figure S12 Reflectance spectra of ZIF-8/HKUST-1 BSs with different layer thicknesses kept in dry nitrogen and upon the adsorption of ethanol at the highest partial pressure ($p/p_0 \approx 1$). The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) to c), while the HKUST-1 content is increased (highlighted by underlines).

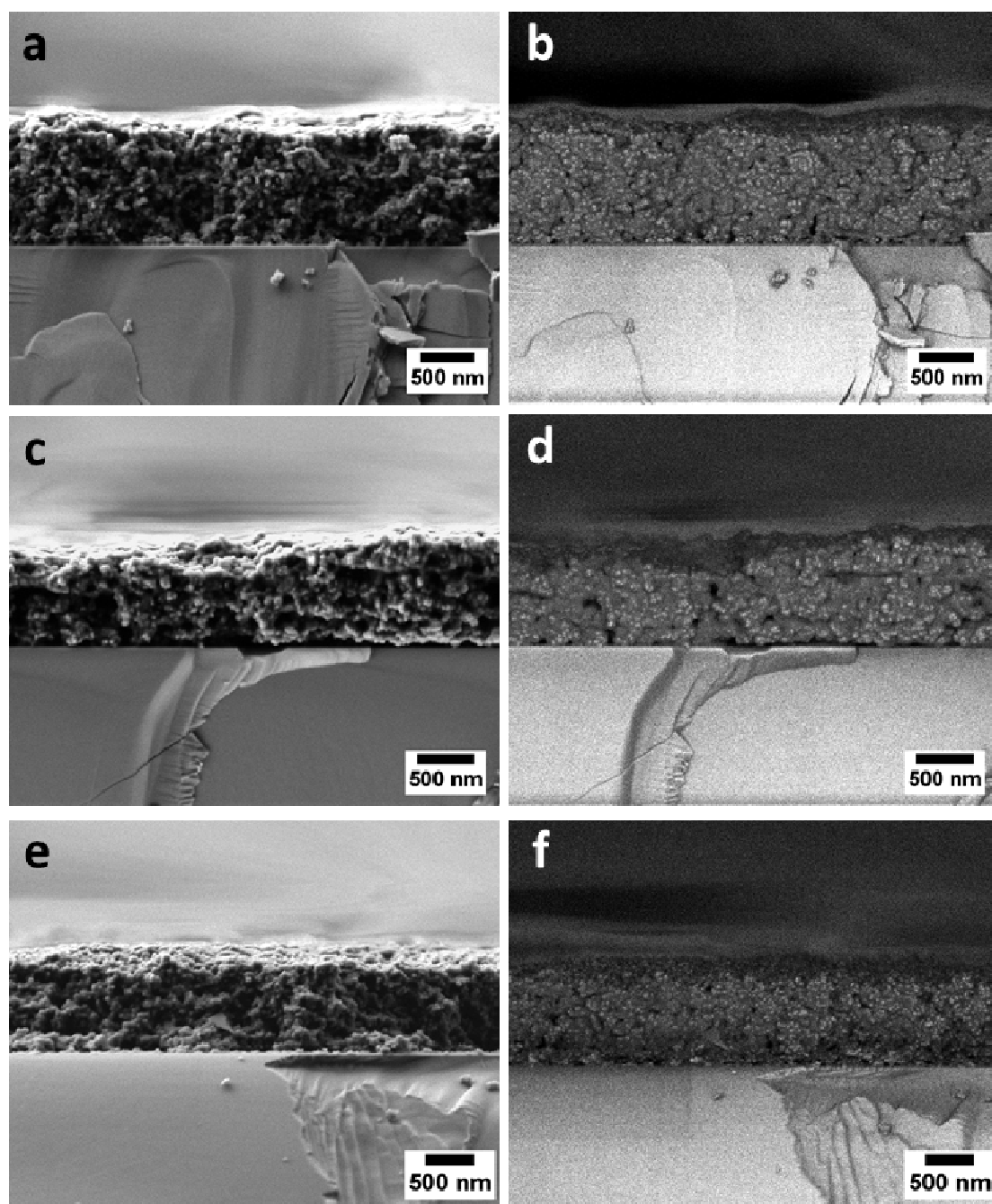


Figure S13 SEM images of ZIF-8/HKUST-1 BSs with different layer thicknesses on Si substrates. The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) over c) to e), while the HKUST-1 content is increased. Images in the same row show identical details, while different detection modes were used for imaging (left: secondary electrons, right: backscattered electrons). Note the marginal difference in material contrast for ZIF-8 and HKUST-1 particles.

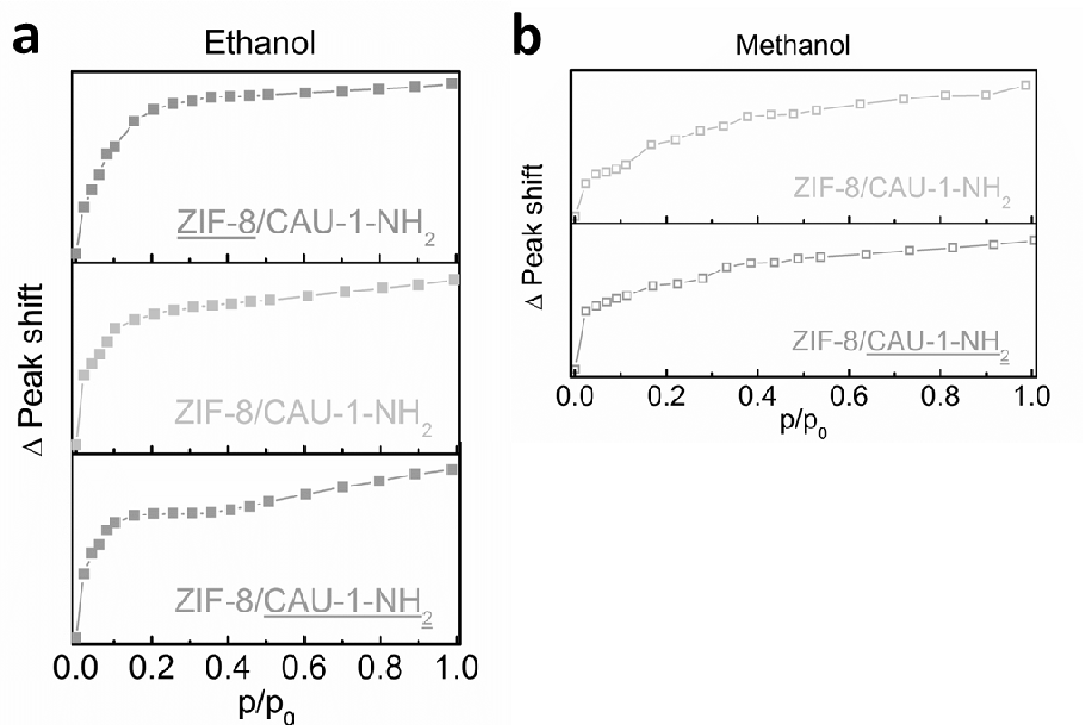


Figure S14 Sorption isotherms of ZIF-8/CAU-1-NH₂ BSs with different layer thicknesses for a) ethanol and b) methanol. The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from top to bottom, while the CAU-1-NH₂ content is increased (highlighted by underlines). The graphs show normalized peak shifts which were calculated as described in the subsection “Characterization details” (SI).

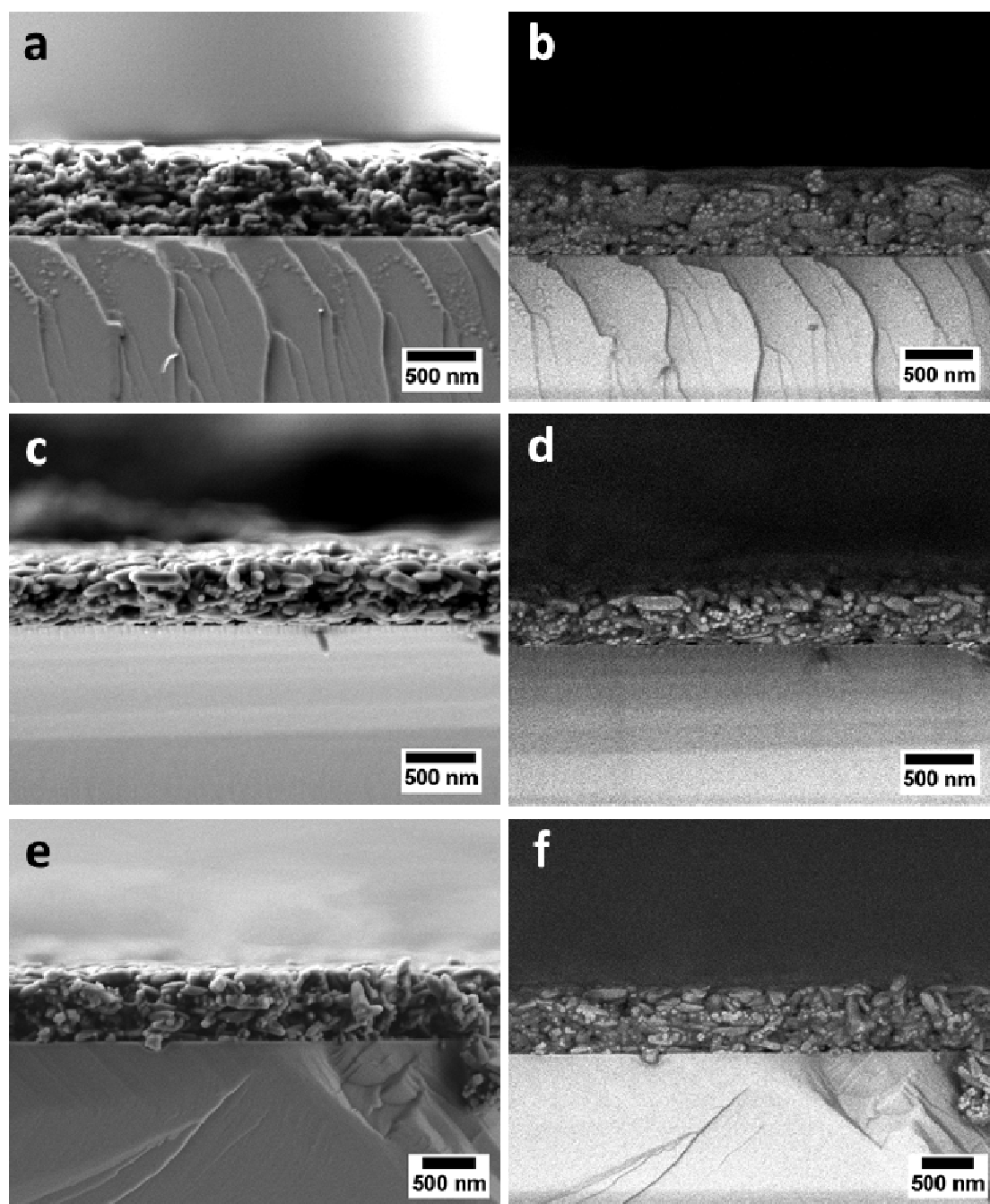


Figure S15 SEM images of ZIF-8/CAU-1-NH₂ BSs with different layer thicknesses on Si substrates. The thickness of the ZIF-8 layers is decreased from a) over c) to e), while the CAU-1-NH₂ content is increased. Images in the same row show identical details, while different detection modes were used for imaging (left: secondary electrons, right: backscattered electrons). Note the difference in material contrast for ZIF-8 and CAU-1-NH₂ particles.

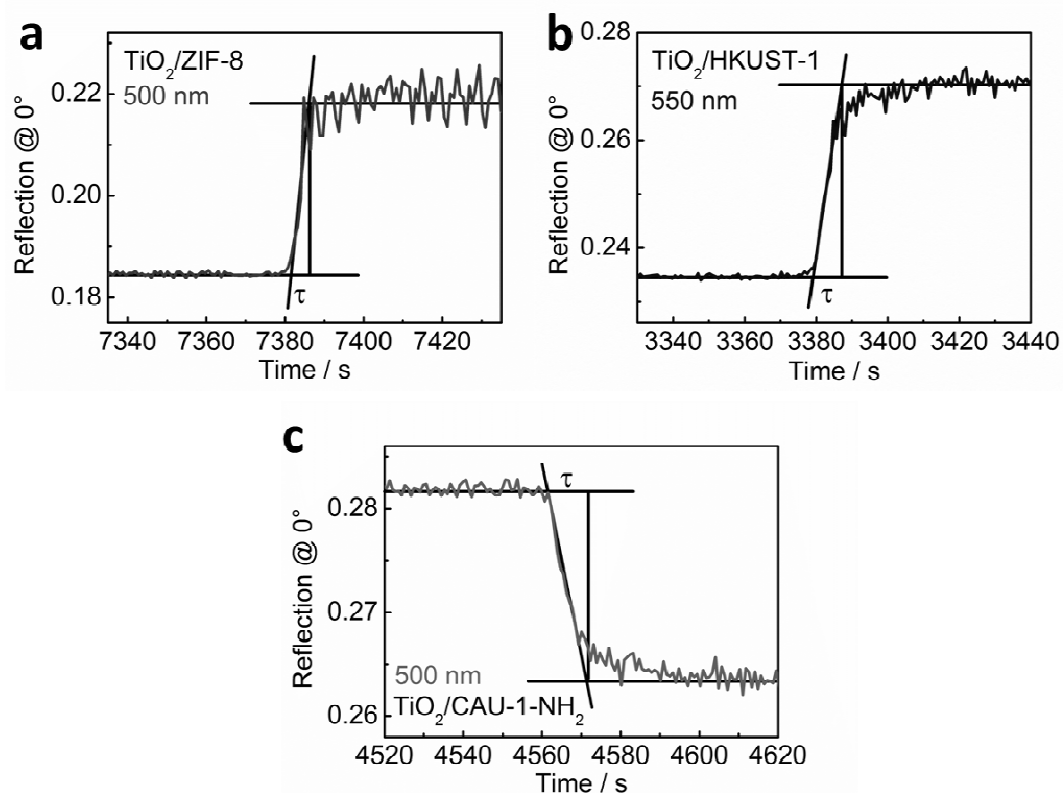


Figure S16 Determination of the response time using details of the time-dependent measurements shown in Figure 6 (main article). The response time of each BS (a: $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$; b: $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$; c: $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$) was determined exemplarily for the exposure to 0 % \rightarrow 25 % ethanol vapor.

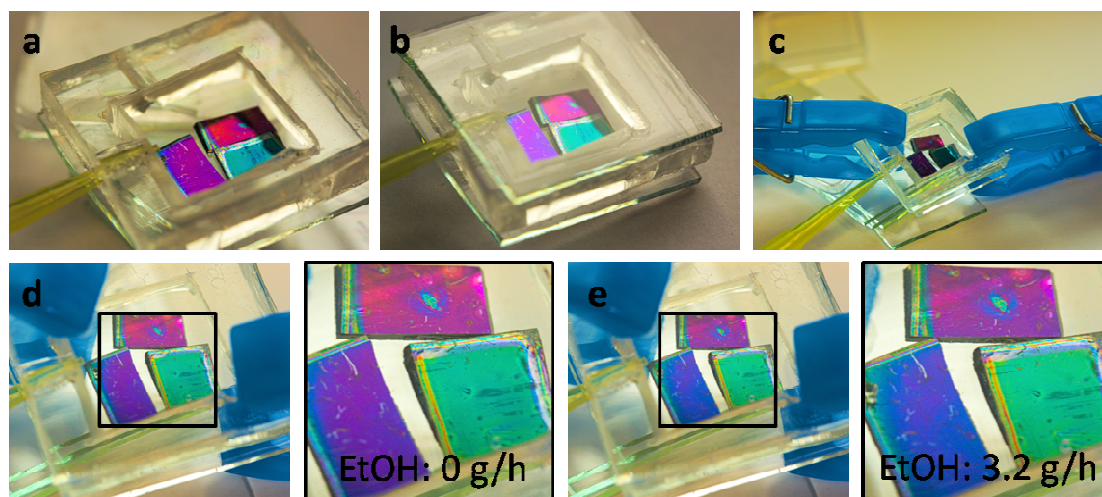


Figure S17 Photographic images of an array assembled from three TiO_2/MOF BSs (bottom-right: ZIF-8/ TiO_2 , left: $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$, top-right: $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$) arranged in our home-built chamber. The response of the BSs upon exposure to a specific ethanol concentration is illustrated by the change in color of each BS.

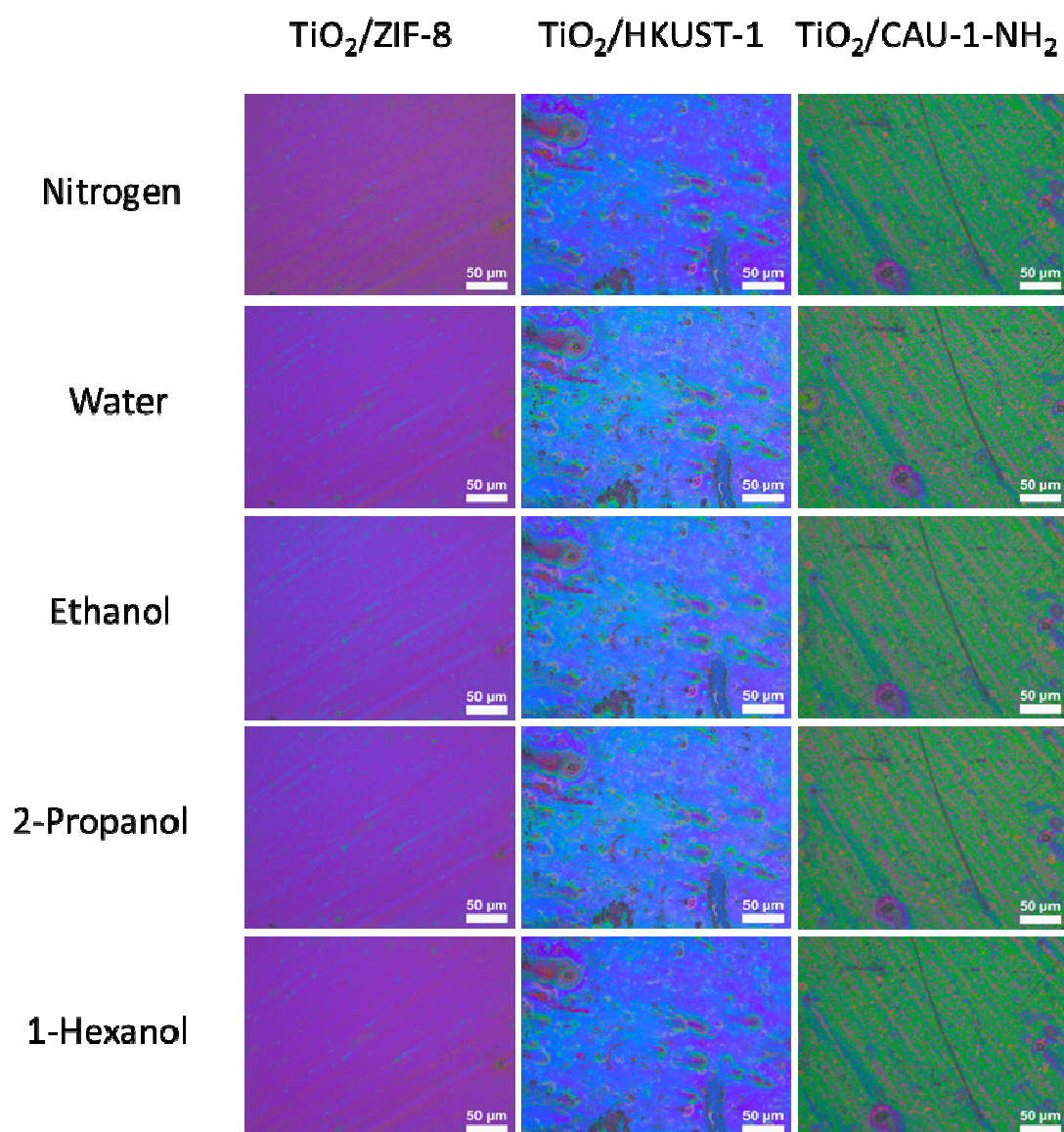


Figure S18 Photographic images of TiO₂/MOF BSs illustrating the color change upon exposure to a nitrogen stream saturated with a single sorptive (water, ethanol, 2-propanol or 1-hexanol) in comparison to pure nitrogen. The BSs were exposed one by one to the stream and the color change was recorded with a camera attached to the microscope.

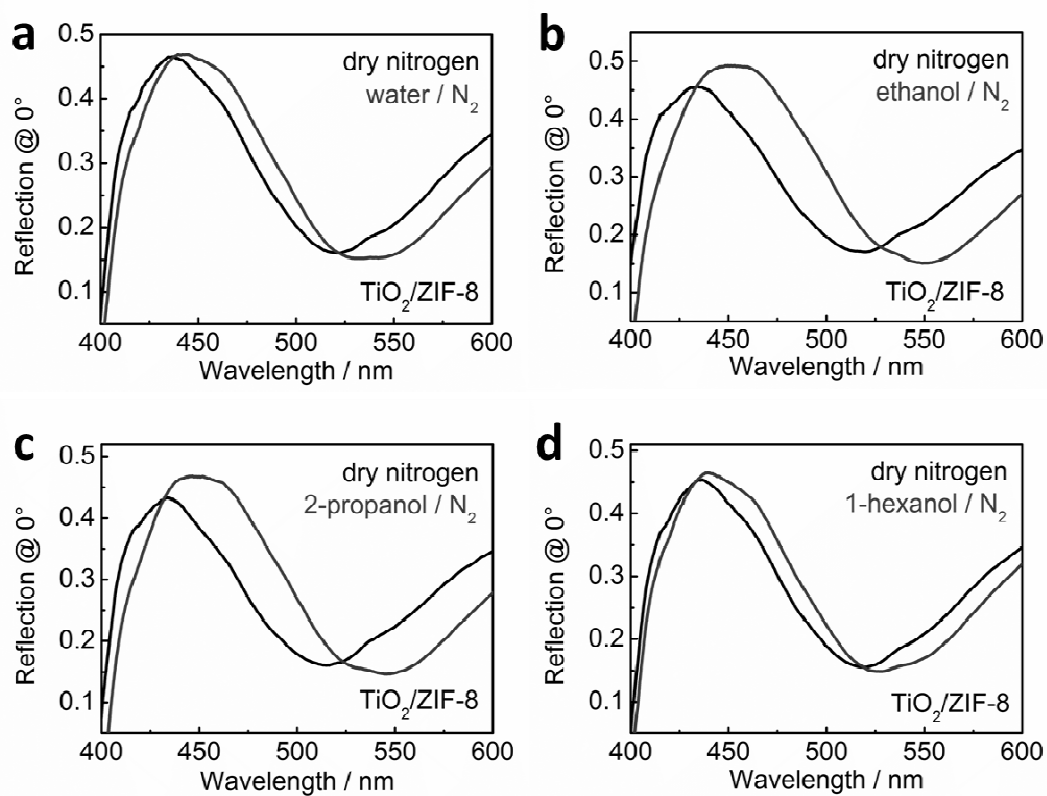


Figure S19 Reflectance spectra of a $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ BS exposed to a nitrogen stream saturated with a) water, b) ethanol, c) 2-propanol and d) 1-hexanol. The spectra were monitored simultaneously with the photographic images shown in Figure S18 for $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$.

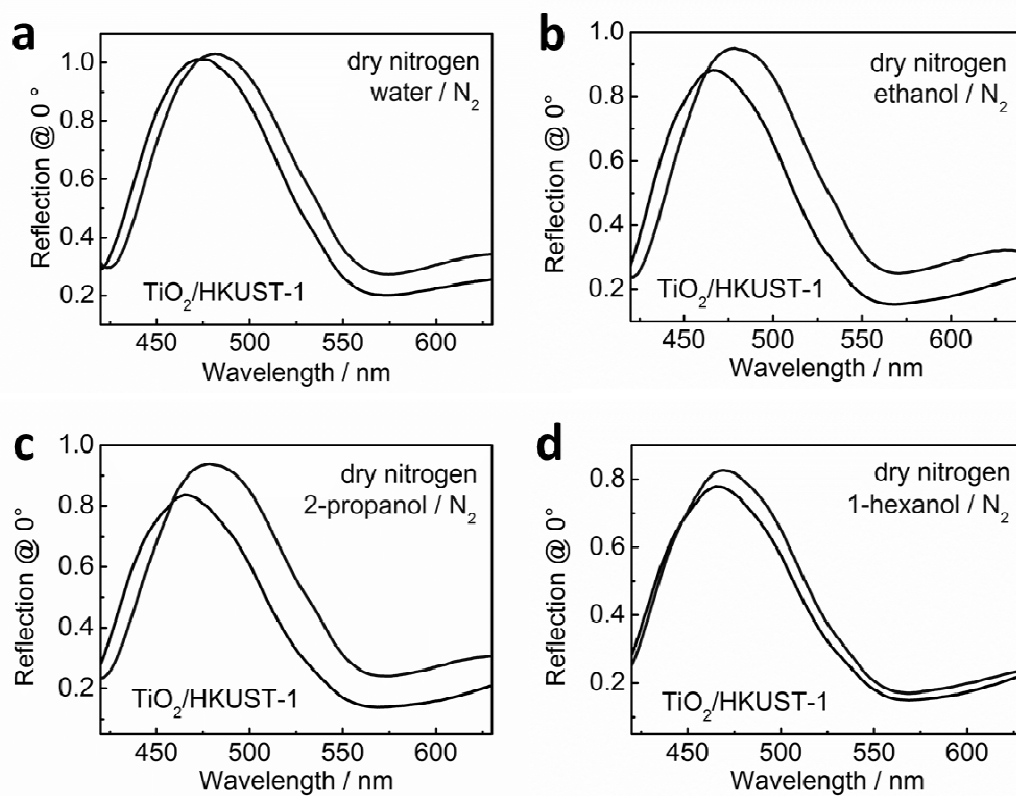


Figure S20 Reflectance spectra of a $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$ BS exposed to a nitrogen stream saturated with a) water, b) ethanol, c) 2-propanol and d) 1-hexanol. The spectra were monitored simultaneously with the photographic images shown in Figure S18 for $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$.

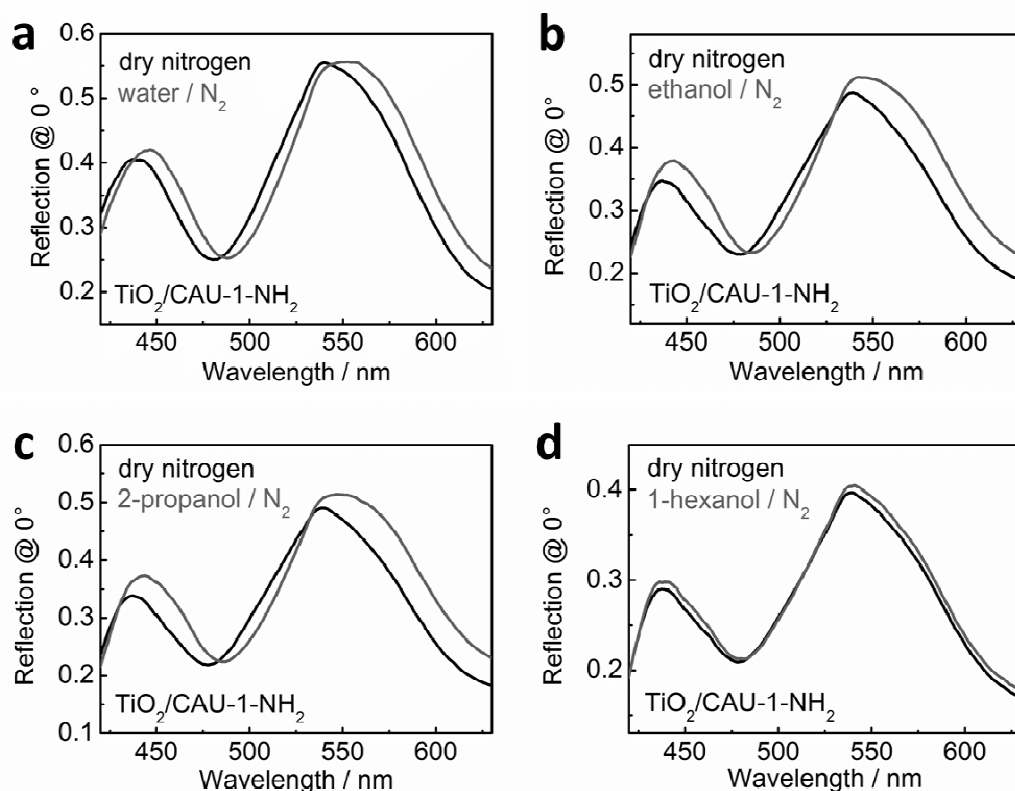


Figure S21 Reflectance spectra of a $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$ BS exposed to a nitrogen stream saturated with a) water, b) ethanol, c) 2-propanol and d) 1-hexanol. The spectra were monitored simultaneously with the photographic images shown in Figure S18 for $\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$.

Table S6 Normalized peak shifts for four different sorptives (water, ethanol, 2-propanol and 1-hexanol) for TiO_2/MOF BSs. The values derive from the respective reflection spectra shown in Figures S19-S21, and were calculated as described in the subsection “Characterization details” (SI).

	$\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$	$\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$	$\text{TiO}_2/\text{CAU-1-NH}_2$
Water	0.022	0.020	0.014
Ethanol	0.053	0.034	0.010
2-Propanol	0.050	0.040	0.012
1-Hexanol	0.019	0.012	0.001

Supporting Information

Discovery of New Calcium Etidronates Employing Ultrasound Adapted High Throughput Methods

Felicitas Niekie^a and Norbert Stock^{,a}*

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth

Straße 2, 24118 Kiel, Germany

* Prof. Dr. Norbert Stock, Tel.: +49-431-880-1675, Fax: +49-431-880-1775, stock@ac.uni-kiel.de.

Table of contents.

Crystal structures of metal etidronates reported in the literature.....	3
Figure S1. Representative section of the crystal structure of the literature known compound [Ca(HO ₃ P-C(OH)(CH ₃)-PO ₃ H)(H ₂ O) ₂]. ¹	3
Table S1. Main group metal and transition metal 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonates reported in the literature.....	3
High-Throughput Reactions.....	9
Figure S2. Left: Hielscher UIP250MTP ultrasonic processor; right: view of the modified Greiner Bio-One 24 well cell culture plate.....	9
Table S2. Reaction parameters and results obtained employing ultrasound assisted high-throughput syntheses.....	10
Table S3. Results obtained with high-throughput experiments at ambient temperature with and without agitation as well as the results obtained using a water bath at 32 °C.....	11
Figure S3. Numbering scheme for the high-throughput reactions in the ternary crystallization diagram.....	12
Figure S4. Crystallization diagrams of the system CaCl ₂ /H ₂ O ₃ P-C(OH)(CH ₃)-PO ₃ H ₂ (HEDP)/ H ₂ O/KOH at reaction times of 0.5 hours at 19 °C.....	12
Figure S5. Product identification of the HT-US experiments.....	13
Figure S6. PXRD patterns of products identified as CaClOH.....	14
Figure S7. Product identification of the HT investigation carried out at ambient conditions (no ultrasonication, 19 °C) by PXRD.....	15
Figure S8. Product identification of the HT investigation carried out at 19 °C under agitation by PXRD.....	16
Figure S9. Product identification of the HT investigation carried out at 32 °C by PXRD.....	17
Crystallographic data.....	18
Figure S10. Final Pawley plot of 3 (λ = 0.825986 Å).....	18
Figure S11. Coordination environments in compound 1	19
Figure S12. Asymmetric unit of 1	19
Table S4. Selected bond lengths of 1	20
Figure S13. Coordination environments in compound 2	21
Figure S14. Asymmetric unit of 2	22
Table S5. Selected bond lengths of 2	23
Table S6. Bond valence sum calculation for the calcium ion in compound 2	24
Table S7. Bond valence sum calculation for the potassium ion in compound 2	24
Thermogravimetric analyses.....	25
Figure S15. Identification of the TG residue of 1	25
Figure S16. Identification of the TG residue of 3	25
Figure S17. PXRD pattern of the TG residue of 2	26
Spectroscopic analyses.....	27
Figure S18. IR spectra of 1	27
References.....	28

Crystal structures of metal etidronates reported in the literature

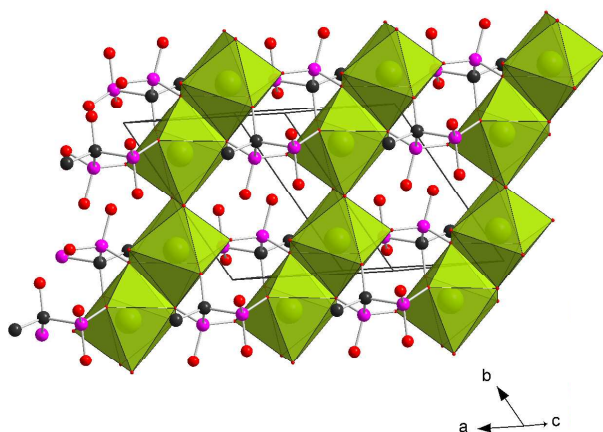


Figure S1. Representative section of the crystal structure of the literature known compound $[\text{Ca}(\text{HO}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]$.¹ Calcium, carbon, oxygen, and phosphorous are represented as green, black, red, and pink spheres, respectively. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S1. Main group metal and transition metal 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonates reported in the literature. To clarify the protonation state the ligand $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2)$ is referred to as H_4L .

Compound	Space group	Cell parameters	Structure motif	Lit.
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$P\bar{1}$	$a = 6.961(3) \text{ \AA}$ $b = 8.085(4) \text{ \AA}$ $c = 9.729(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.26^\circ$ $\beta = 106.08^\circ$ $\gamma = 60.33(5)^\circ$	chains of dimers of CaO_8 polyhedra	^{1,2}
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}_6(\text{OH})_6(\text{L})_4(\text{HL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	$a = 19.543(2) \text{ \AA}$ $b = 16.606(2) \text{ \AA}$ $c = 14.491(2) \text{ \AA}$ $\beta = 116.156^\circ$	six membered rings of GeO_6 octahedra and isolated MgO_6 octahedra	³
isostructural series of sodium aluminodiphosphonates: $\text{C}_2\text{H}_{19}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{2.33}\text{O}_{14.16}\text{P}_2$; $\text{C}_2\text{H}_{19.05}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{2.33}\text{O}_{14.19}\text{P}_2$; $\text{C}_2\text{H}_{16.50}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_3\text{O}_{13.25}\text{P}_2$; $\text{C}_2\text{H}_{19.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{2.33}\text{O}_{14}$	$P\bar{3}$	$a = 17.776(4)$ - $17.981(6) \text{ \AA}$ $c = 8.823(4)$ - $8.876(4) \text{ \AA}$	net like layers formed of NaO_6 and AlO_6 octahedra	⁴
$[\text{Sr}(\text{H}_3\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 18.411(9) \text{ \AA}$ $b = 12.769(6) \text{ \AA}$ $c = 8.323(5) \text{ \AA}$ $\beta = 100.72^\circ$	chains of edge sharing SrO_8 polyhedra	⁵

[K(H ₃ L)]·2H ₂ O	$P\bar{1}$	$a = 7.499(1) \text{ \AA}$ $b = 11.015(2) \text{ \AA}$ $c = 6.679(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.92(3)^\circ$ $\beta = 109.92(3)^\circ$ $\gamma = 78.03(1)^\circ$	chains of KO ₇ polyhedra	⁶
(NH ₄) ₂ [Cu ₃ (HL) ₂ (H ₂ O) ₄]	$P2_1/n$	$a = 6.2137(13) \text{ \AA}$ $b = 14.7472(15) \text{ \AA}$ $c = 11.1802(12) \text{ \AA}$ $\beta = 105.834(15)^\circ$	chains of planar CuO ₄ and square pyramidal CuO ₅ units	⁷
[M(H ₃ L)(H ₂ L)]·5H ₂ O M ³⁺ = Y ³⁺ , Tb ³⁺ - Lu ³⁺	$P2_1/n$	$a = 10.461(3) \text{ \AA}$ $b = 11.416(4) \text{ \AA}$ $c = 17.197(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.396(5)^\circ$	chains of isolated MO ₇ polyhedra	⁸
[Eu(H ₂ L)]·12H ₂ O·H ₃ O	$P\bar{1}$	$a = 10.0988(2) \text{ \AA}$ $b = 11.4846(1) \text{ \AA}$ $c = 11.9303(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.637(1)^\circ$ $\beta = 91.277(1)^\circ$ $\gamma = 95.828(1)^\circ$	chains of isolated MO ₈ polyhedra	⁸
[Nd(H ₃ L)(H ₂ L)]·7H ₂ O	$P\bar{1}$	$a = 9.318(6) \text{ \AA}$ $b = 10.272(3) \text{ \AA}$ $c = 11.766(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.09(7)^\circ$ $\beta = 111.24(5)^\circ$ $\gamma = 98.50(4)^\circ$	chains of isolated MO ₈ polyhedra	⁸
Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Cl]·16H ₂ O and Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Br]·16H ₂ O	$P\bar{1}$	$a = 7.5019(15) \text{ \AA}$ $b = 10.996(2) \text{ \AA}$ $c = 11.585(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 61.872(3)^\circ$ $\beta = 88.680(4)^\circ$ $\gamma = 77.460(4)^\circ$	two isomorphous compounds with chains of mixed-valent [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ paddlewheels connected via Cl ⁻ or Br ⁻	⁹
K ₃ [Ru ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	$P2_1/n$	$a = 9.4925(16) \text{ \AA}$ $b = 14.476(3) \text{ \AA}$ $c = 9.7163(16) \text{ \AA}$ $\beta = 113.348(3)^\circ$	isolated mixed-valent [Ru ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁻ paddlewheels	⁹
Na ₇ [Ru ₂ (L) ₂ Fe(CN) ₆]·24H ₂ O	$P\bar{1}$	$a = 11.4854(18) \text{ \AA}$ $b = 11.7200(18) \text{ \AA}$ $c = 11.7770(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 67.254(3)^\circ$ $\beta = 61.284(3)^\circ$ $\gamma = 64.113(3)^\circ$	chains of mixed-valent [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ paddlewheels connected via [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ in analogy to Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Cl]·16H ₂ O and Na ₄ [Ru ₂ (L) ₂ Br]·16H ₂ O	⁹
[K ₄ Na ₂ Cu(L) ₂ (H ₂ O) ₁₂]	$P\bar{1}$	$a = 11.951(3) \text{ \AA}$ $b = 6.220(1) \text{ \AA}$ $c = 11.789(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.166(11)^\circ$ $\beta = 108.944(15)^\circ$	dense structure	¹⁰

		$\gamma = 97.563(14)^\circ$		
$[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	$a = 23.3415(11) \text{ \AA}$ $b = 8.9555(4) \text{ \AA}$ $c = 9.2110(4) \text{ \AA}$ $\beta = 111.905(1)^\circ$	chains of edge sharing as well as chains of corner sharing CuO_6 octahedra	¹¹
$[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)	$P2_1/n$	$a = 10.451(2) \text{ \AA}$ $b = 11.395(3) \text{ \AA}$ $c = 17.173(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.28(1)^\circ$	chains of LnO_7 polyhedra connected by phosphonate groups	¹²
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	$a = 14.904(3) \text{ \AA}$ $b = 13.293(3) \text{ \AA}$ $c = 13.461(3) \text{ \AA}$ $\beta = 104.39(2)^\circ$	isolated $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ clusters	¹³
$(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6\text{L}^*)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{L}^*: (\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)^{5-}$	$Pnmm$	$a = 9.0500(3) \text{ \AA}$ $b = 19.4931(7) \text{ \AA}$ $c = 12.0533(4) \text{ \AA}$	two dimers of edge sharing MoO_6 octahedra are connected (corner sharing) by one FeO_6 octahedron	¹⁴
$(\text{NH}_4)_4(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6\text{L})_2] \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$	$Pnmm$	$a = 19.340(3) \text{ \AA}$ $b = 8.9709(15) \text{ \AA}$ $c = 12.180(2) \text{ \AA}$	two dimers of edge sharing MoO_6 octahedra are connected (corner sharing) by one FeO_6 octahedron	¹⁴
$(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{L}^*)_2] \cdot 6.65\text{H}_2\text{O}$ $\text{L}^*: (\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)^{5-}$	$P2_1/c$	$a = 17.531(3) \text{ \AA}$ $b = 19.863(3) \text{ \AA}$ $c = 12.896(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.480^\circ$	three edge sharing dimers of edge sharing MoO_6 octahedra	¹⁴
$[\text{Na}_6\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{21}(\text{H}_3\text{O})_3$	$P\bar{3}$	$a = 17.974(4) \text{ \AA}$ $b = 17.974(4) \text{ \AA}$ $c = 8.853(4) \text{ \AA}$	net like layers formed of NaO_6 and CrO_6 octahedra	¹⁵
$[\text{CuRb}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P-1$	$a = 5.324(1) \text{ \AA}$ $b = 7.826(2) \text{ \AA}$ $c = 11.877(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.15(2)^\circ$ $\beta = 98.45(2)^\circ$ $\gamma = 91.47(2)^\circ$	chains of corner sharing RbO_8 and CuO_6 polyhedra	¹⁶
$(\text{NH}_4)_8\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4[(\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6)(\text{L}^*)_2]\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{L}^*: (\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3)^{5-}$	$P\bar{1}$	$a = 11.063(2) \text{ \AA}$ $b = 14.309(3) \text{ \AA}$ $c = 16.467(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.34(3)^\circ$ $\beta = 105.32(3)^\circ$ $\gamma = 101.98(3)^\circ$	trimers of edge sharing dimers of MoO_6 octahedra	¹⁷
$[\text{Na}_6\text{Co}_7(\text{L})_2(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 10.712(2) \text{ \AA}$ $b = 11.203(2) \text{ \AA}$ $c = 12.311(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.62(3)^\circ$ $\beta = 86.29(3)^\circ$ $\gamma = 86.74(3)^\circ$	net like layers formed of NaO_6 and CoO_6 polyhedra	¹⁸
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 5.303(1) \text{ \AA}$	chains of CuO_6	¹⁹

		$b = 8.665(2) \text{ \AA}$ $c = 10.685(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.65(3)^\circ$ $\beta = 97.66(3)^\circ$ $\gamma = 100.50(3)^\circ$	octahedra connected by ligand	
[K ₂ Cu(H ₂ L) ₂ (H ₂ O) ₂] and [Cs ₂ Cu(H ₂ L) ₂ (H ₂ O) ₂]	<i>P2₁/c</i>	$a = 12.530(1) \text{ \AA}$ $b = 12.143(1) \text{ \AA}$ $c = 12.787(1) \text{ \AA}$ $\beta = 108.95(1)^\circ$	two isomorphous compounds exhibiting a layered structure with trimeric units of CuO ₆ and KO ₈ /CsO ₈ polyhedra	²⁰
Na ₈ [CoMo ₄ O ₁₂ (L [*]) ₂]·18H ₂ O	<i>P2₁/n</i>	$a = 9.660(3) \text{ \AA}$ $b = 22.381(8) \text{ \AA}$ $c = 10.441(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.049(5)^\circ$	dense structure	²¹
L [*] : (O ₃ P-C(O)(CH ₃)-PO ₃) ⁵⁻ (NH ₄) ₃ [Ru ₂ (L) ₂]·2H ₂ O	<i>P2₁/c</i>	$a = 10.0371(19) \text{ \AA}$ $b = 8.7358(16) \text{ \AA}$ $c = 10.6706(19) \text{ \AA}$ $\beta = 95.364(4)^\circ$	layered structure with mixed valent [Ru ₂ (L) ₄] ⁵⁻ paddlewheels	²²
(NH ₄)Na ₄ [MoO ₂ (L)(HL)]·15H ₂ O	<i>C2/c</i>	$a = 11.980(4) \text{ \AA}$ $b = 13.876(3) \text{ \AA}$ $c = 19.410(6) \text{ \AA}$ $\beta = 106.03(2)^\circ$	dense structure built up from corner and edge sharing MoO ₆ and NaO ₆ octahedra	²³
Na ₃ [Ru ₂ (L) ₂]·4H ₂ O	<i>C2/c</i>	$a = 19.285(5) \text{ \AA}$ $b = 9.528(3) \text{ \AA}$ $c = 10.050(3) \text{ \AA}$ $\beta = 96.499(5)^\circ$	layers of [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ paddlewheels interconnected by NaO ₆ octahedra to 3D framework	²⁴
[Cu ₂ (H ₂ L) ₂ (H ₂ O) ₂]·7H ₂ O	<i>C2/c</i>	$a = 16.650(9) \text{ \AA}$ $b = 9.229(5) \text{ \AA}$ $c = 17.650(9) \text{ \AA}$ $\beta = 114.98(4)^\circ$	chains of CuO ₅ square pyramids connected by ligand anions	^{25, 26}
[Cu(H ₃ L) ₂ (H ₂ O) ₂]·3H ₂ O	<i>C2/c</i>	$a = 14.981(9) \text{ \AA}$ $b = 11.332(6) \text{ \AA}$ $c = 12.553(8) \text{ \AA}$ $\beta = 118.68(4)^\circ$	isolated CuO ₆ octahedra	^{27, 28}
Zn ₄ [Ge ₆ (OH) ₄ (O) ₂ (L) ₆]·~38H ₂ O	<i>P2₁/c</i>	$a = 11.3999(6) \text{ \AA}$ $b = 17.1720(9) \text{ \AA}$ $c = 23.5338(12) \text{ \AA}$ $\beta = 99.288(1)^\circ$	six membered rings of GeO ₆ octahedra with each L ⁴⁻ connecting two octahedra	²⁹
[Na ₂ Cu ₁₅ (L) ₆ (OH) ₂ (H ₂ O)]	<i>P$\bar{3}$</i>	$a = 11.72(2) \text{ \AA}$ $b = 11.72(2) \text{ \AA}$ $c = 9.5309(10) \text{ \AA}$	18 membered rings containing (Cu ^{II} ₃ O) ₃ units and edge-sharing NaO ₆ octahedra/Cu ^{II} O ₄ planes	³⁰
Na ₈ [W ₆ O ₁₇ (L [*]) ₂]·26H ₂ O	<i>P2₁/n</i>	$a = 9.034(4) \text{ \AA}$ $b = 9.488(3) \text{ \AA}$ $c = 33.300(8) \text{ \AA}$ $\beta = 94.68(3)^\circ$	chains of NaO ₆ octahedry interconnected by chains of WO ₆ octahedra	³¹
L [*] : (O ₃ P-C(O)(CH ₃)-PO ₃) ⁵⁻ M ₄ [M ₁₂ V ₂₄ O ₂₄ (OH) ₈ (HL) ₈]	<i>P4₂/m</i>	$a = 23.9796(4) \text{ \AA}$	cyclic trinuclear	³²

$(L)_{16}(H_2O)_{64+n} \cdot (88+y)H_2O$ $(M^{3+} = Y^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+},$ $Eu^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+})$	<i>bc</i>	$b = 23.9796(4) \text{ \AA}$ $c = 16.0716(5) \text{ \AA}$	$[V_3O_3(OH)(HL)(L)_2]^{6-}$ anions	
$(NH_4)_6[Mo_6O_{17}(L)_2] \cdot 10H_2O$	<i>P2₁/c</i>	$a = 8.636(2) \text{ \AA}$ $b = 31.255(4) \text{ \AA}$ $c = 16.619(5) \text{ \AA}$ $\beta = 96.82(2)^\circ$	layered structure with chain fragments of six edge and corner sharing MoO_6 octahedra	³³
$(NH_4)_5[MoO_2(L)(HL)] \cdot 5H_2O$	<i>P2₁</i>	$a = 9.232(1) \text{ \AA}$ $b = 15.375(3) \text{ \AA}$ $c = 9.260(1) \text{ \AA}$ $\beta = 98.23(1)^\circ$	isolated MoO_6 octahedra	³⁴
$(NH_4)_{18}[(Mo_2O_4)_6(OH)_6(L)_6] \cdot 35H_2O$	<i>C2/c</i>	$a = 31.040(5) \text{ \AA}$ $b = 17.1296(19) \text{ \AA}$ $c = 23.651(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.017(4)^\circ$	12 membered rings of MoO_6 octahedra	³⁵
$[K_2Zn(H_2O)_2(H_2L)_2] \cdot 7H_2O$	<i>P2₁/c</i>	$a = 14.8763(10) \text{ \AA}$ $b = 12.9487(8) \text{ \AA}$ $c = 13.3648(10) \text{ \AA}$ $\beta = 105.007(4)^\circ$	layers containing trimeric building units of ZnO_6 , KO_7 and KO_8 polyhedra	³⁶
$(NH_4)_3[MoO_2(H_2L)(HL)] \cdot 6.75H_2O$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 9.916(4) \text{ \AA}$ $b = 8.785(3) \text{ \AA}$ $c = 6.264(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 103.80(3)^\circ$ $\beta = 99.22(3)^\circ$ $\gamma = 105.78(3)^\circ$	isolated MoO_6 octahedra	³⁷
$[Cu_3(HL)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 6.265(2) \text{ \AA}$ $b = 8.792(3) \text{ \AA}$ $c = 9.915(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.78(3)^\circ$ $\beta = 99.14(3)^\circ$ $\gamma = 103.81(3)^\circ$	chains of CuO_6 octahedra and CuO_5 square bipyramids connected by ligand anions	^{38, 39}
$Na_5(NH_4)\{V[(Mo_2O_6)(L^*)_2]_2\} \cdot 13H_2O$ $L^*: (O_3P-C(O)(CH_3)-PO_3)^{5-}$	<i>Pnnm</i>	$a = 8.964(3) \text{ \AA}$ $b = 19.451(4) \text{ \AA}$ $c = 12.282(3) \text{ \AA}$	dense structure based on polyoxometalates	⁴⁰
$[K_6MoO_2(L)_2] \cdot 12H_2O$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 9.189(2) \text{ \AA}$ $b = 9.681(2) \text{ \AA}$ $c = 13.750(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.899(4)^\circ$ $\beta = 71.041(4)^\circ$ $\gamma = 89.750(3)^\circ$	dense structure	⁴¹
$[(UO_2)(H_2O)(H_2L)] \cdot 2H_2O$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 9.556(2) \text{ \AA}$ $b = 17.9278(13) \text{ \AA}$ $c = 9.5221(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.899(4)^\circ$ $\beta = 71.041(4)^\circ$ $\gamma = 89.750(3)^\circ$	bilayers of UO_7 polyhedra interconnected by ligand anions	⁴²
$(H_3O)_2\{[(UO_2)(H_2O)]_3(L)_2\} \cdot 2H_2O$ H_3O^+ can be exchanged by	<i>Cmc2₁</i>	$a = 18.5715(14) \text{ \AA}$ $b = 17.9278(13) \text{ \AA}$ $c = 9.5221(7) \text{ \AA}$	channels built up from rings of UO_7 polyhedra; cations captured in the	⁴²

Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , and Ag ⁺		channels	
Ln(H ₂ O) ₄ [Ru ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂] ·5.5H ₂ O	<i>P2₁/n</i>	<i>a</i> = 12.8719(19) Å <i>b</i> = 12.783(2) Å <i>c</i> = 15.692(2) Å <i>β</i> = 108.219 (3)°	[Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ paddlewheels connected by LnO ₈ polyhedra
(Ln ³⁺ = La ³⁺ , Ce ³⁺)			
Ln(H ₂ O) ₄ [Ru ₂ (hedp) ₂ (H ₂ O) ₂]]·8H ₂ O	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 12.376(4) Å <i>b</i> = 14.501(5) Å <i>c</i> = 15.451(5) Å <i>β</i> = 94.416(3)°	zig-zag chains of [Ru ₂ (L) ₂] ³⁻ paddlewheels
(Ln ³⁺ = La ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺)			

High-Throughput Reactions

The high-throughput ultrasonic experiments were carried out applying the Hielscher UIP250MTP ultrasound device operating at 250 W. The effective power input is ~150 Watt and the operational frequency is 20 kHz. The oscillation amplitude can be adjusted manually. The device also offers the possibility of pulsed sonication for different sonication periods. The reported experiments were performed non-pulsed at an oscillation amplitude of 80 % of the device's maximum output. More details on the Hielscher UIP250MTP can be obtained at <http://www.hielscher.com>.

The utilized Greiner Bio-One 24 well culture plates contain 24 wells set on a continuous bottom plate. To employ them in the HT ultrasonic experiments the bottom plate was drilled several times to ensure even water flow around the wells which grants an equal distribution of ultrasonic power.



© 2013 www.hielscher.com

Figure S2. Left: Hielscher UIP250MTP ultrasonic processor; right: view of the modified Greiner Bio-One 24 well cell culture plate with holes of 3 mm diameter drilled through the plates.

Table S2. Reaction parameters and results obtained employing ultrasound assisted high-throughput syntheses. The products were identified by PXRD measurements which are presented below.

no.	reactant ratio			reactant volume [μL]				pH	product after ..			
	HEDP	CaCl ₂	KOH	1 M HEDP	H ₂ O	2 M CaCl ₂	2 M KOH		.. 5 min	.. 10 min	.. 15 min	.. 30 min
1	1	1	1	200.0	600	100.0	100.0	1	1	1	1	1
2	1	1	2	200.0	500	100.0	200.0	2	1	1	1	1
3	1	1	3	200.0	400	100.0	300.0	6	X-ray amorphous	X-ray amorphous	2	1
4	1	1	4	200.0	300	100.0	400.0	8	-	-	-	X-ray amorphous
5	1	1	5	200.0	200	100.0	500.0	12	-	-	3	3
6	1	1	6	200.0	100	100.0	600.0	13	-	-	3	3
7	2	1	3	200.0	600	50.0	150.0	2	1	1	1	1
8	2	1	2	200.0	650	50.0	100.0	1	1	1	1	1
9	2	1	1	200.0	700	50.0	50.0	1	-	1	1	1
10	2	1	4	200.0	550	50.0	200.0	3	1	1	1	1
11	2	1	5	200.0	500	50.0	250.0	5	X-ray amorphous	2	-	1 + 2
12	2	1	6	200.0	450	50.0	300.0	7	-	2	2	2
13	1	2	1	200.0	500	200.0	100.0	1	1	1	1	1
14	1	2	2	200.0	400	200.0	200.0	1	1	1	1	1
15	1	2	3	200.0	300	200.0	300.0	6	CaClOH	X-ray amorphous	1+2	1
16	1	2	4	200.0	200	200.0	400.0	7	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous
17	1	2	5	200.0	100	200.0	500.0	9	X-ray amorphous	CaClOH	X-ray amorphous	X-ray amorphous
18	1	2	6	200.0	0	200.0	600.0	10	CaClOH	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous
19	1	3	0	200.0	500	300.0	0.0	1	1	-	-	1
20	1	3	1	200.0	400	300.0	100.0	1	1	1	1	1
21	1	3	2	200.0	300	300.0	200.0	1	1	1	1	1
22	3	1	0	200.0	767	33.3	0.0	1	-	-	-	-
23	3	1	1	200.0	733	33.3	33.3	1	-	-	-	-
24	3	1	2	200.0	700	33.3	66.7	1	-	-	-	-
								T(start) / °C	18	16	17	18
								T (finish) / °C	21	28	26	32

Table S3. Results obtained with high-throughput experiments at ambient temperature with and without agitation as well as the results obtained using a water bath at 32 °C. The reaction numbers correspond to the reactant ratios given in Table S2.

no. / t	ambient temperature (19 °C), non-agitated		ambient temperature (19°C), agitated			water bath (32 °C)	
	.. 0.5 h	.. 5 h	.. 0.5 h	.. 5 h	.. 24 h	.. 5 h	.. 24 h
1	-	1	1	1	1	1	1
2	-	1	1	1	1	X-ray amorphous	1
3	not identified	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	1 + 2	X-ray amorphous	1 + 2
4	2	X-ray amorphous	-	-	2	X-ray amorphous	2
5	-	-	-	-	3	X-ray amorphous	3
6	-	-	-	3	3	X-ray amorphous	3
7	-	1	1	1	1	1	1
8	1	1	-	1	1	1	1
9	-	-	1	-	1	1	1
10	-	1 + 2	1	1	1	2	1
11	-	-	not identified	1 + not ident.	1 + not ident.	-	1 + not ident.
12	-	2	2	2	not ident.	-	2 + not ident.
13	-	1	1	1	1	1	1 + not ident.
14	-	-	1	1	1	X-ray amorphous	1
15	1	X-ray amorphous	1	not ident.	1	not ident.	1
16	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	not ident.	X-ray amorphous	X-ray amorphous
17	2	X-ray amorphous	*	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous
18	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous	X-ray amorphous
19	-	1 + not ident.	1 + not ident.	1	1 + not ident.	1	1
20	-	1	1 + not ident.	X-ray amorphous	1	1	1
21	1	-	1 + not ident.	1	1	1	1
22	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	1	-	-
24	-	-	-	-	1	-	1

* not investigated

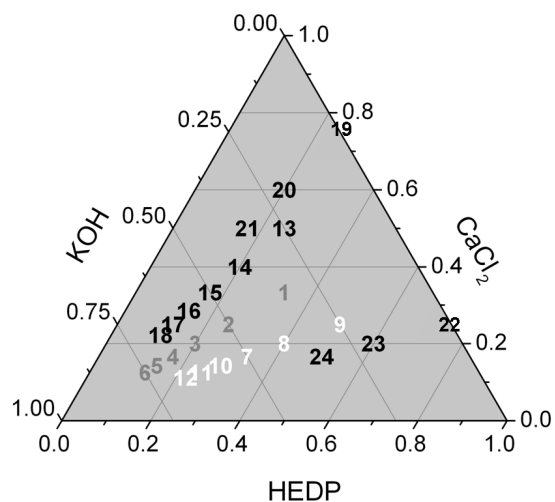


Figure S3. Numbering scheme for the high-throughput reactions in the ternary crystallization diagram.

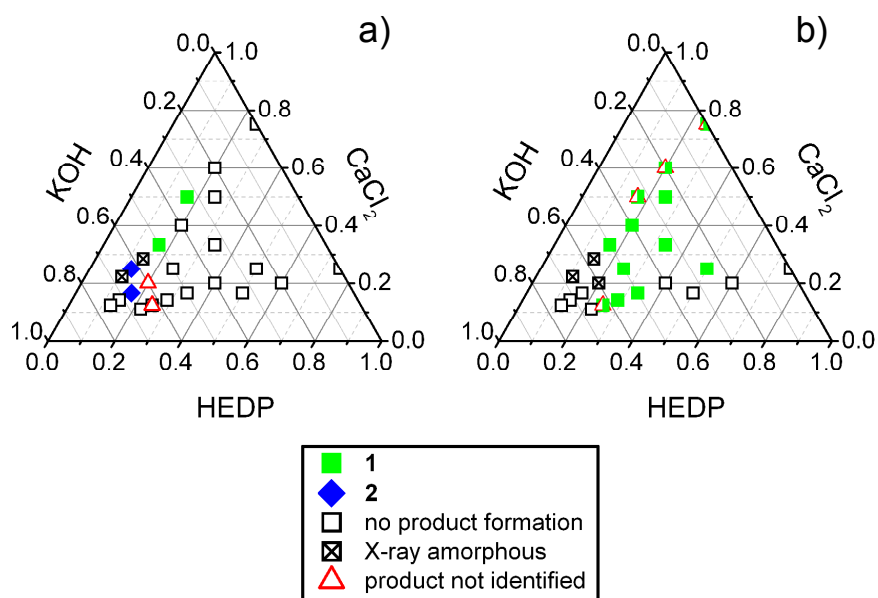


Figure S4. Crystallization diagrams of the system $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C(OH)(CH}_3\text{)-PO}_3\text{H}_2\text{(HEDP)}/\text{H}_2\text{O/KOH}$ at reaction times of 0.5 hours at 19 °C. a) Non-agitated reactor, b) reactor agitated using a laboratory shaker at 300 rpm.

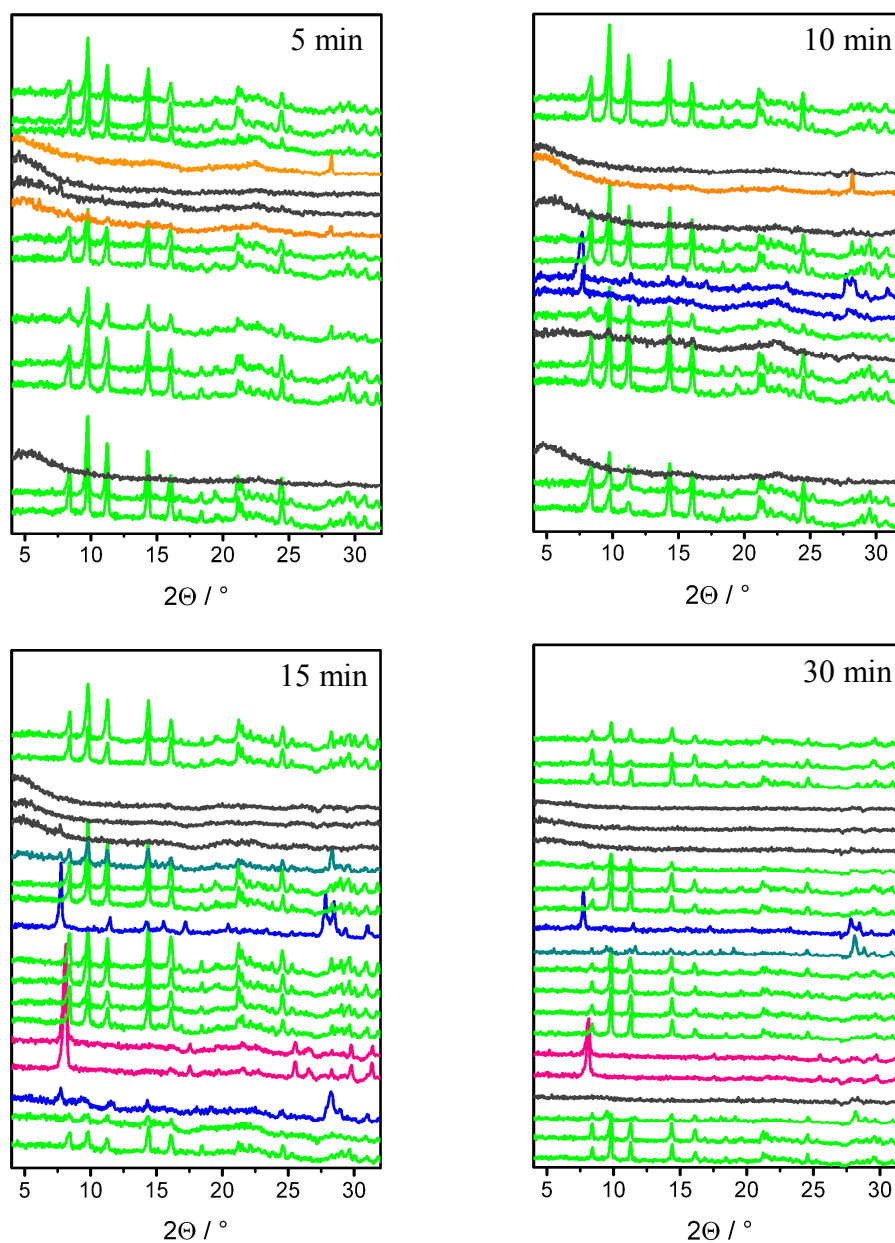


Figure S5. Product identification of the HT-US experiments by PXRD; green: **1**, blue: **2**, pink: **3**, orange: CaClOH, gray: X-ray amorphous product. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction no. 1 to 21. Empty spaces stand for reactions without the formation of any solid product.

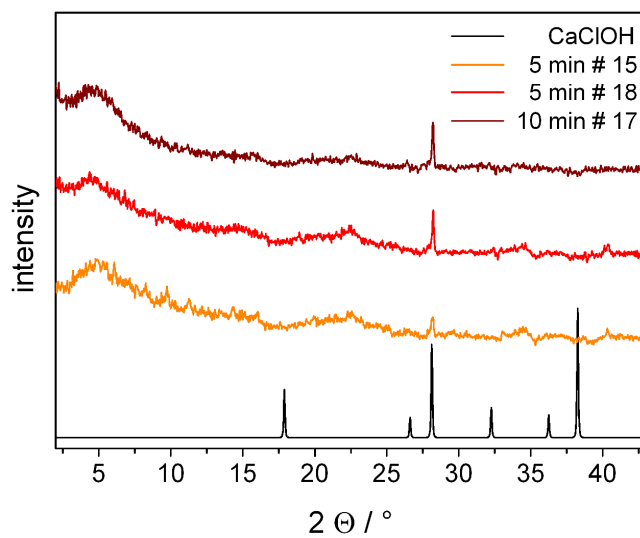


Figure S6. PXRD patterns of products identified as CaClOH. Black: calculated powder pattern of CaClOH (ICSD entry # 24403).

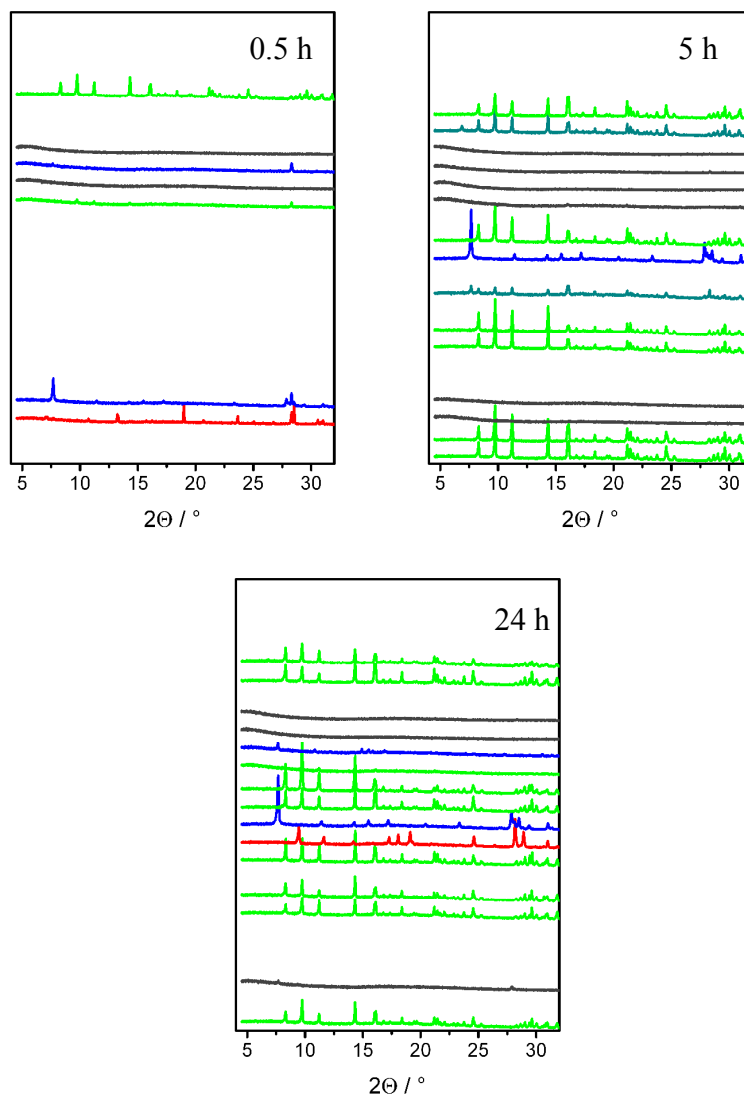


Figure S7. Product identification of the HT investigation carried out at ambient conditions (no ultrasonication, 19 °C) by PXRD; green: **1**, blue: **2**, pink: **3**, red: not identified products, cyan: mixed phases, gray: X-ray amorphous product. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction no. 1 to 21. Empty spaces stand for reactions without the formation of any solid product.

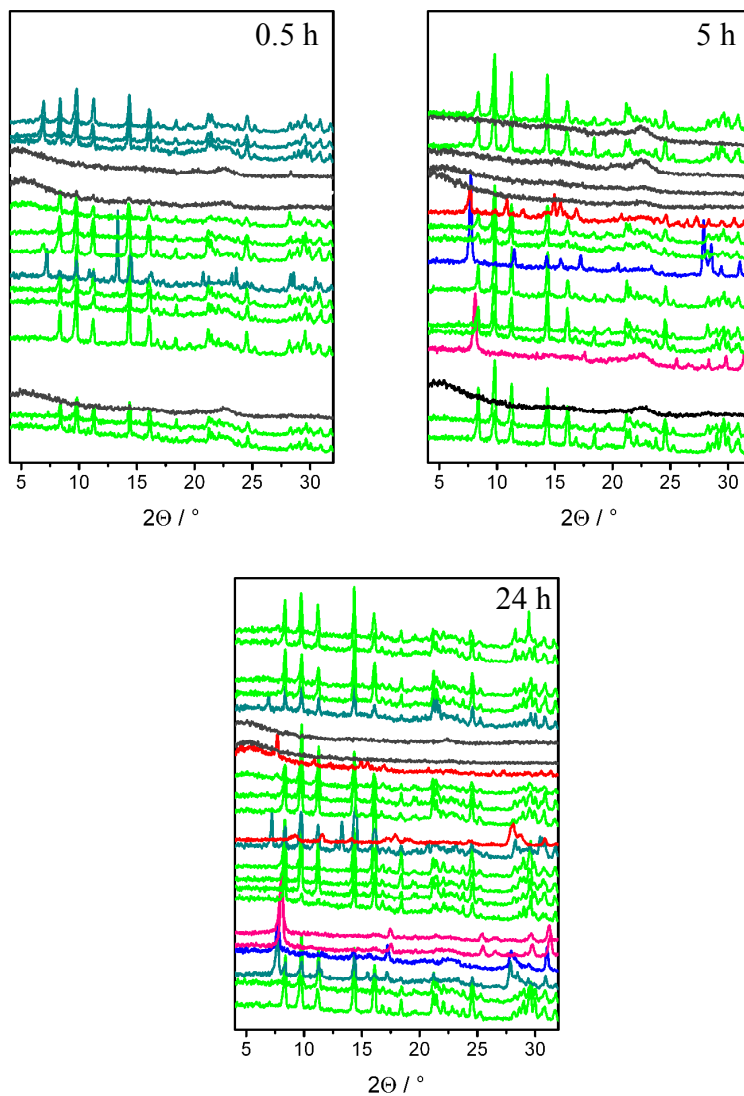


Figure S8. Product identification of the HT investigation carried out at 19 °C under agitation by PXRD; green: **1**, blue: **2**, pink: **3**, red: not identified products, cyan: mixed phases, gray: X-ray amorphous product. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction no. 1 to 24. Empty spaces stand for reactions without the formation of any solid product.

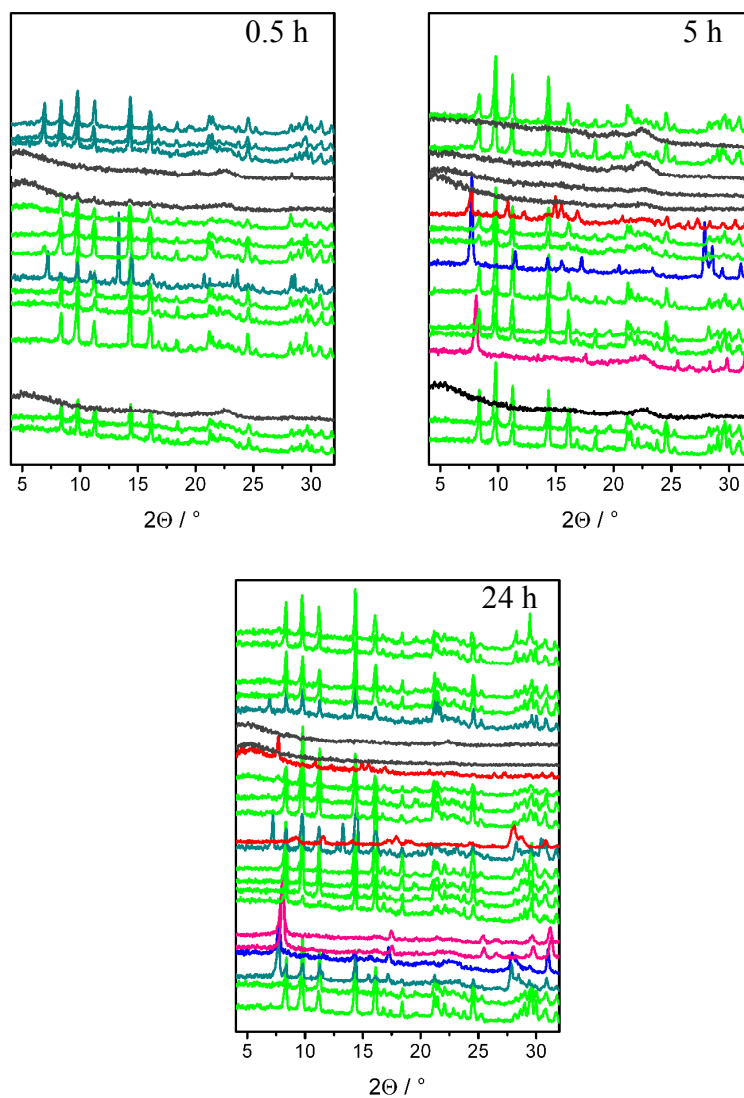


Figure S9. Product identification of the HT investigation carried out at 32 °C by PXRD; green: **1**, blue: **2**, pink: **3**, red: not identified products, cyan: mixed phases, gray: X-ray amorphous product. The patterns are listed from bottom to top in the order of reaction no. 1 to 24. Empty spaces stand for reactions without the formation of any solid product.

Crystallographic data

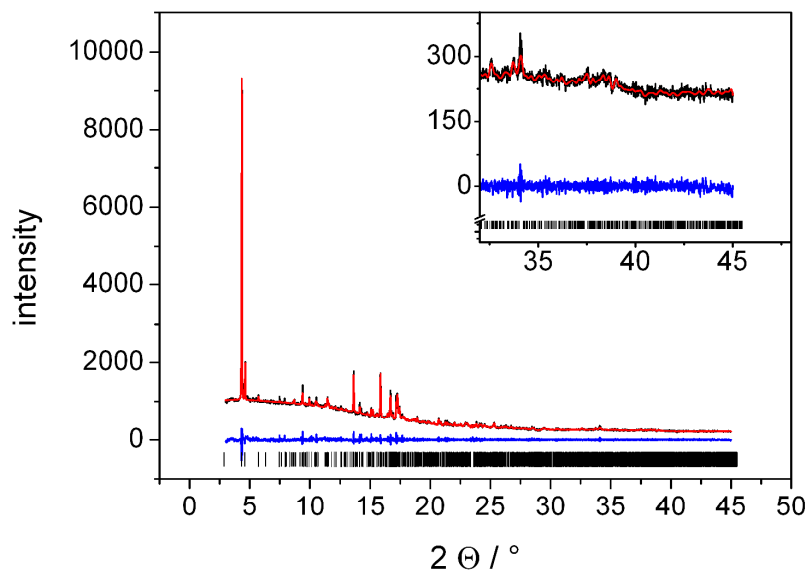


Figure S10. Final Pawley plot of **3** ($\lambda = 0.825986 \text{ \AA}$). The observed powder pattern is shown as a black line. The calculated powder pattern is given as red line, and the difference plot (observed-calculated) as blue line. The tics mark the allowed Bragg peak positions.

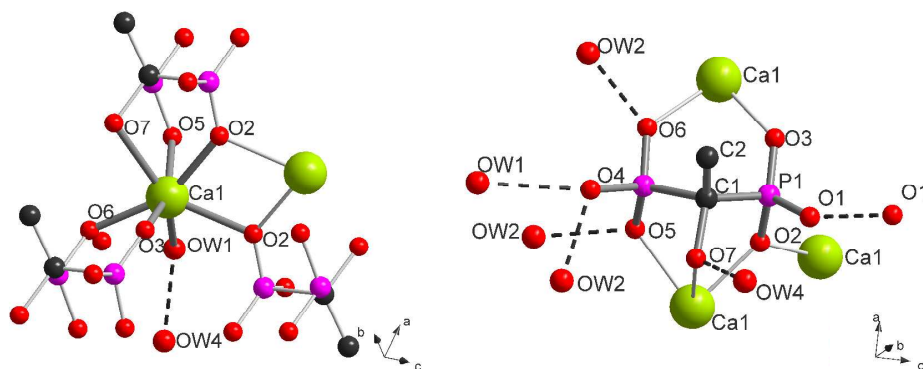


Figure S11. Coordination environments in compound **1**. Left: coordination sphere of Ca1, right: coordination scheme of H_2L^{2-} . Calcium, carbon, oxygen and phosphorous are represented as green, black, red, and pink spheres, respectively.

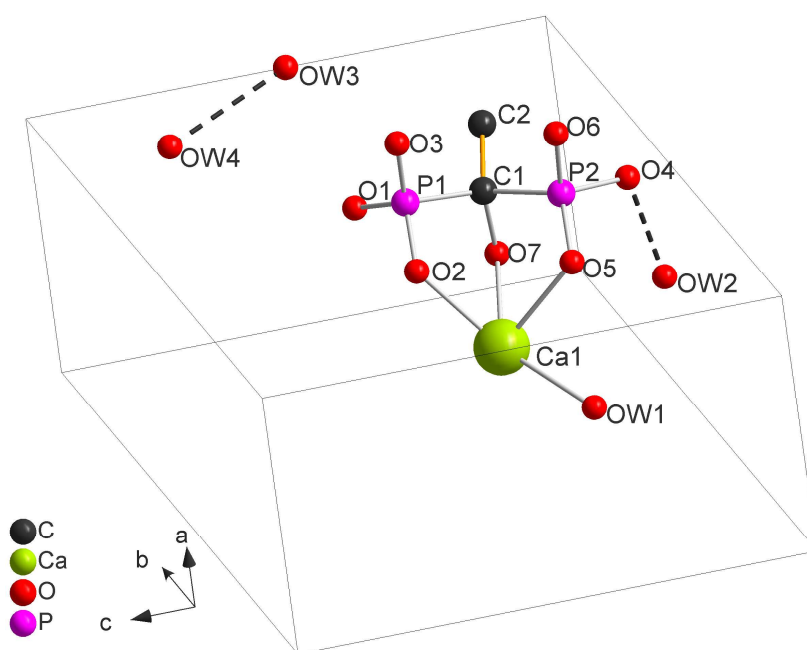


Figure S12. Asymmetric unit of **1** with numbering scheme as used in Table S4.

Table S4. Selected bond lengths of **1**.

atom 1	atom 2	Count	distance [Å]	atom 1	atom 2	Count	distance [Å]
Ca1	O2	1x	2.35(2)	O4	OW1	1x	2.88(4)
	O2 ^a	1x	2.49(2)		OW2	1x	2.43(5)
	O3	1x	2.35(3)		P2	1x	1.79(3)
	O5	1x	2.48(3)	O5	Ca1	1x	2.48(3)
	O6	1x	2.35(3)		OW2	1x	2.81(5)
	O7	1x	2.57(4)		P2	1x	1.60(4)
	OW1	1x	2.64(4)	O6	Ca1	1x	2.35(3)
P1	C1	1x	1.79(2)		OW1	1x	2.73(4)
	O1	1x	1.67(3)		OW2	1x	2.76(4)
	O2	1x	1.49(2)	P2	1x	1.53(3)	
	O3	1x	1.49(2)	O7	C1	1x	1.59(4)
P2	C1	1x	1.93(2)		Ca1	1x	2.57(4)
	O4	1x	1.79(3)		OW4	1x	2.68(5)
	O5	1x	1.60(4)	OW1	Ca1	1x	2.64(4)
	O6	1x	1.53(3)		O4	1x	2.88(4)
C1	C2	1x	1.57(4)		O6	1x	2.73(4)
	O7	1x	1.59(4)	OW4	1x	2.90(5)	
	P1	1x	1.79(2)	OW2	O4	1x	2.43(5)
	P2	1x	1.93(2)		O5	1x	2.81(5)
C2	C1	1x	1.57(4)		O6	1x	2.76(4)
	O1	1x	1.67(3)	OW4	1x	2.83(4)	
O2	Ca1	1x	2.35(2)	OW3	OW4	2x	2.94(3)
	Ca1 ^a	1x	2.49(2)	OW4	O7	1x	2.68(5)
	P1	1x	1.49(2)		OW1	1x	2.90(5)
O3	Ca1	1x	2.35(3)		OW2	1x	2.83(4)
	P1	1x	1.49(2)	OW3	1x	2.94(3)	

^a(1-x,1-y,1-z)

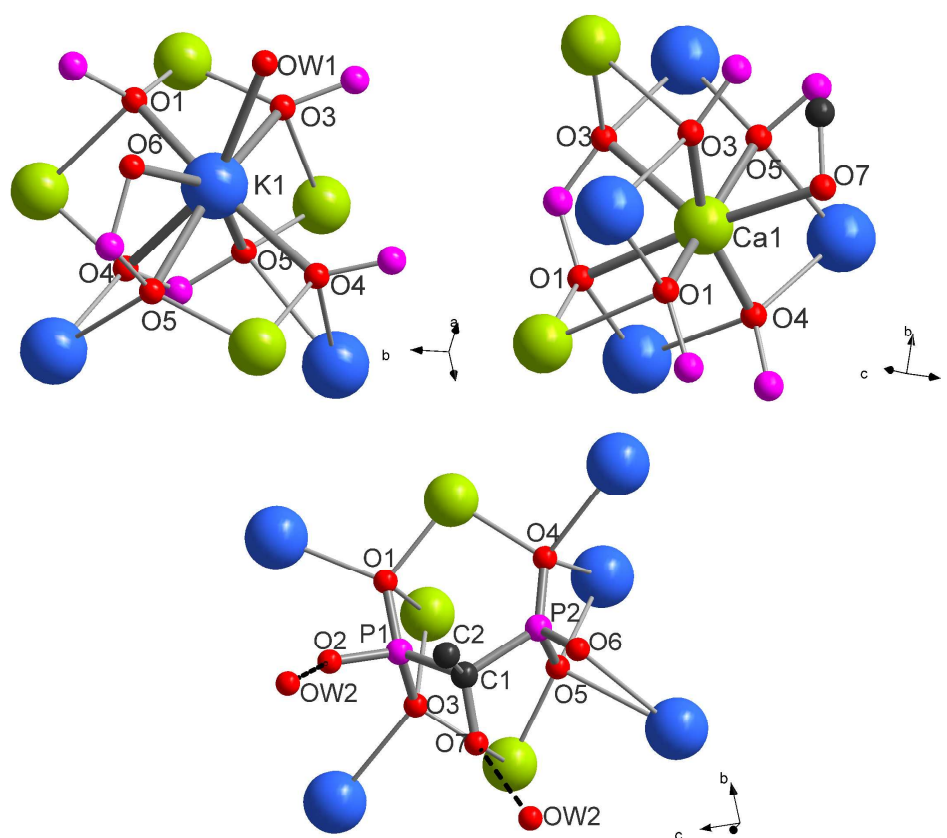


Figure S13. Coordination environments in compound **2**. Top, left: coordination sphere of K1; top, right: coordination sphere of Ca1; bottom: coordination scheme of H_2L^{2-} . Calcium, potassium, carbon, oxygen and phosphorous are represented as green, blue, black, red and pink spheres, respectively.

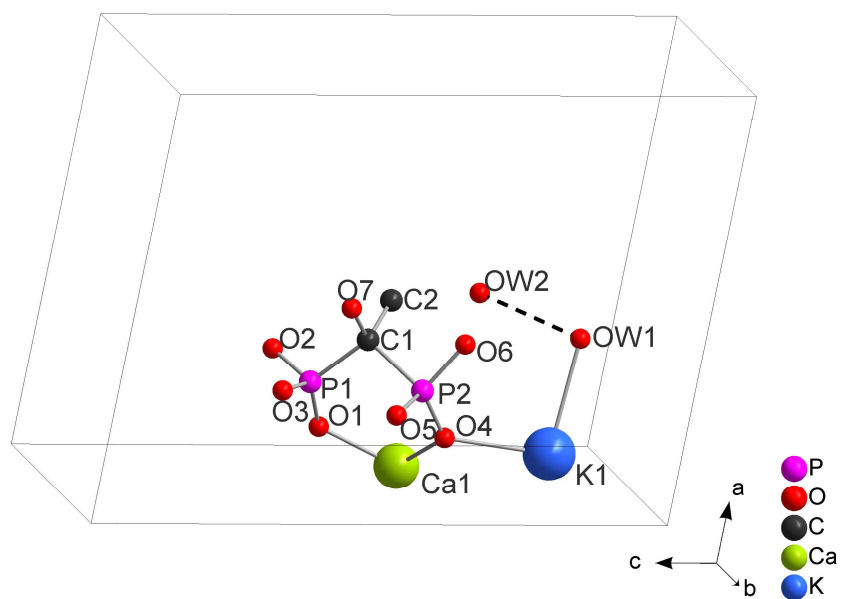


Figure S14. Asymmetric unit of **2** with numbering scheme as used in Table S5.

Table S5. Selected bond lengths of **2**.

atom 1	atom 2	Count	distance [Å]	atom 1	atom 2	Count	distance [Å]
Ca1	O1	1x	2.21(10)	O1	Ca1	1x	2.21(10)
	O1 ^a	1x	2.86(4)		Ca1 ^a	1x	2.86(4)
	O3 ^b	1x	2.33(9)		K1	1x	2.51(4)
	O3 ^a	1x	2.86(3)		P1	1x	1.55(4)
	O4	1x	2.35(9)	O2	P1	1x	1.56(2)
	O5	1x	2.38(8)	OW2	1x	2.75(4)	
	O7	1x	2.65(4)	O3	Ca1	1x	2.33(9)
K1	O1	1x	2.51(4)	Ca1	1x	2.86(3)	
	O3	1x	2.84(4)	K1	1x	2.84(4)	
	O4	1x	2.77(2)	P1	1x	1.51(3)	
	O4 ^c	1x	2.89(2)	O4	Ca1	1x	2.35(9)
	O5	1x	2.76(3)	K1	1x	2.77(2)	
	O5 ^c	1x	2.96(4)	K1	1x	2.89(2)	
	O6	1x	3.06(4)	P2	1x	1.52(2)	
OW1	1x	2.94(4)	O5	Ca1	1x	2.38(8)	
P1	C1	1x	1.94(3)	K1	1x	2.76(3)	
	O1	1x	1.55(4)	K1	1x	2.96(4)	
	O2	1x	1.56(2)	P2	1x	1.53(3)	
	O3	1x	1.51(3)	O6	K1	1x	3.06(4)
P2	C1	1x	1.91(3)	P2	1x	1.60(4)	
	O4	1x	1.52(2)	O7	Ca1	1x	2.65(4)
	O5	1x	1.53(3)	C1	1x	1.45(3)	
	O6	1x	1.60(4)	OW2	1x	2.87(5)	
C1	C2	1x	1.52(4)	OW1	K1	1x	2.94(4)
	O7	1x	1.45(3)	OW2	1x	2.98(4)	
	P1	1x	1.94(3)	OW2	O2	1x	2.75(4)
	P2	1x	1.91(3)	O7	1x	2.87(5)	
C2	C1	1x	1.52(4)	OW1	1x	2.98(4)	

^a(-x,1-y,1-z), ^b(x,1+y,z), ^c(-x,0.5+y,0.5+z)

Table S6. Bond valence sum calculation for the calcium ion in compound **2**.

atom pair	bond valence according to ref ⁴⁴	bond valence according to ref ⁴⁵
Ca1-O1	0.52	0.46
Ca1-O1	0.90	0.10
Ca1-O3	0.37	0.35
Ca1-O3	0.90	0.10
Ca1-O4	0.36	0.33
Ca1-O5	0.33	0.31
Ca1-O7	0.16	0.16
bond valence sum	1.91	1.80
averaged bond valence sum		1.86

Table S7. Bond valence sum calculation for the potassium ion in compound **2**.

atom pair	bond valence according to ref ⁴⁴	bond valence according to ref ⁴⁶	bond valence according to ref ⁴⁵	bond valence according to ref ⁴⁷
K1-O1	0.36	0.34	0.27	0.25
K1-O3	0.15	0.14	0.13	0.12
K1-O4	0.18	0.17	0.15	0.14
K1-O4	0.13	0.12	0.11	0.11
K1-O5	0.18	0.17	0.15	0.15
K1-O5	0.11	0.10	0.10	0.10
K1-O6	0.08	0.08	0.08	0.08
K1-OW1	0.11	0.11	0.10	0.10
bond valence sum	1.30	1.23	1.10	1.05
averaged bond valence sum			1.17	

Thermogravimetric analyses

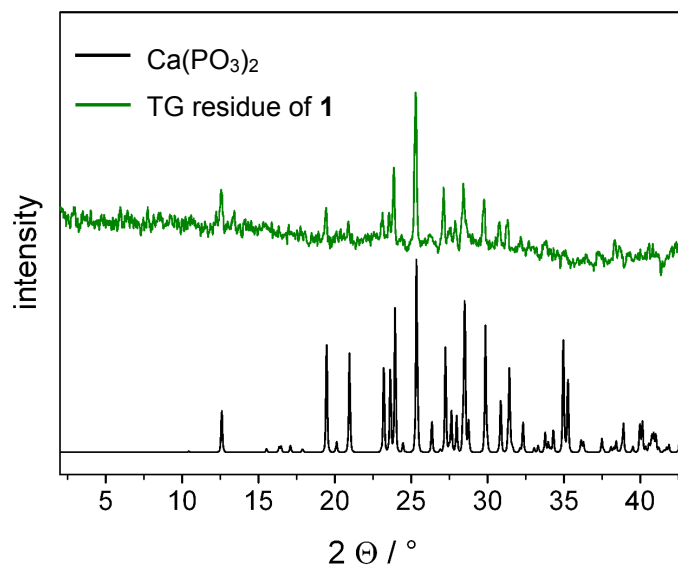


Figure S15. Identification of the TG residue of **1** as $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ICSD entry # 60117).

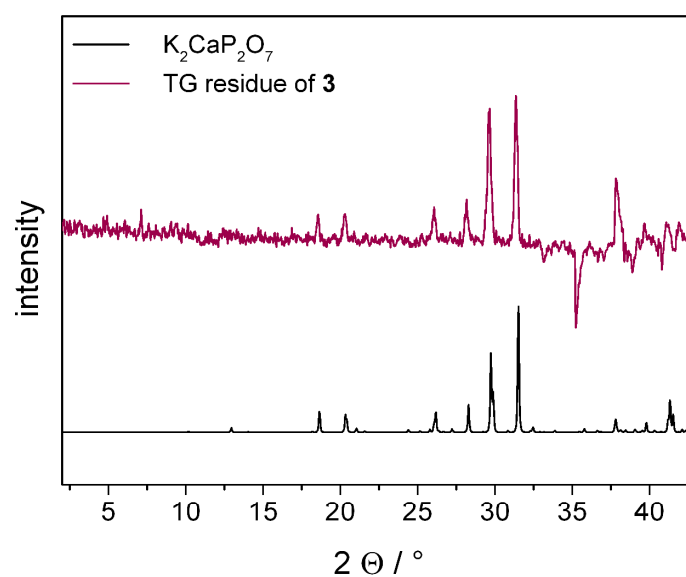


Figure S16. Identification of the TG residue of **3** as $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (ICSD entry # 281572). The observed negative intensity at $\sim 35^\circ 2\theta$ is a measuring artifact which does not interfere with the identification of the TG residue of **3**.

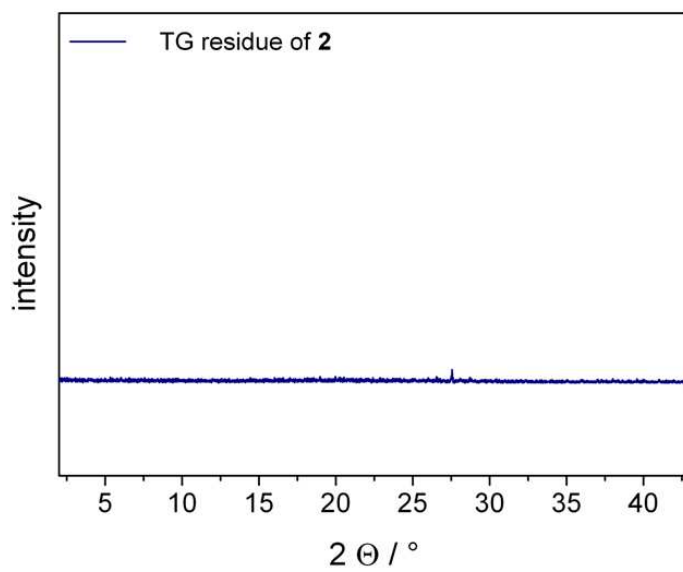


Figure S17. PXRD pattern of the TG residue of **2**.

Spectroscopic analyses

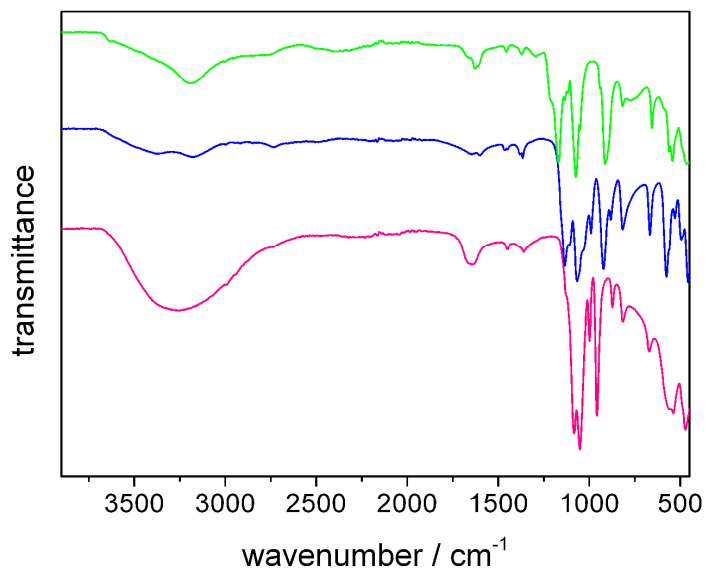


Figure S18. IR spectra of **1** (top, green), **2** (middle, blue) and **3** (bottom, pink). The differences in the intensity of the OH bands ($3655\text{--}2800$ and $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) underline the different amounts of water molecules in the crystal structure. In the fingerprint region of the spectra the characteristic P-C and P-O bands can be observed.

1 $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3180 (b, H₂O str), 2758 (w, POH str), 1627 (b, OH def), 1455 (w, asym CH def), 1369 (w, sym CH def), 1294 (w, POH def), 1169 (s, P=O), 1073 (s, asym PO str), 914 (s, sym PO str), 816 (m, asym PCP def), 769 (m, asym PCP def), 656 (m, PC str).

2 $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3388 (b, H₂O str), 3174 (b, H₂O str), 2735 (w, POH str), 1648 (b, OH def), 1458 (w, asym CH def), 1366 (w, sym CH def), 1137 (s, P=O), 1067 (s, asym PO str), 921 (s, sym PO str), 816 (m, asym PCP def), 666 (m, PC str).

3 $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3264 (vb, H₂O str), 1650 (b, OH def), 1450 (w, asym CH def), 1360 (w, sym CH def), 1048 (s, P=O), 1049 (s, asym PO str), 955 (s, sym PO str), 816 (m, asym PCP def), 669 (m, PC str).

References

1. Uchtman, V. A., *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 1304-1310.
2. Stavgianoudaki, N.; Papathanasiou, K. E.; Colodrero, R. M. P.; Choquesillo-Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Demadis, K. D., *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5385.
3. Seifullina, I. I.; Martsinko, E. E.; Aleksandrov, G. G.; Sergienko, V. S., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **2004**, *49*, 928.
4. Wu, Z.; Liu, Z.; Tian, P.; Yang, Y.; Xu, L.; Song, H.; Bao, X.; Liu, X.; Liu, X., *J.Cryst.Growth* **2004**, *264*, 400.
5. Rochdaoui, R.; Silvestre, J.-P.; Dao, N. Q.; Lee, M.-R.; Neuman, A., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* **1992**, *48*, 2132.
6. Shkol'nikova, L. M.; Masyuk, A. A.; Polyanchuk, G. V.; Krinitskaya, L. V.; Afonin, E. G.; Pechurova, N. I.; Dyatlova, N. M., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1989**, *15*, 486.
7. Zheng, L.-M.; Song, H.-H.; Duan, C.-Y.; Xin, X.-Q., *Inorg.Chem.* **1999**, *38*, 5061.
8. Nash, K. L.; Rogers, R. D.; Ferraro, J.; Zhang, J., *Inorg.Chim.Acta* **1998**, *269*, 211.
9. Yi, X.-Y.; Liu, B.; R.Jimenez-Aparicio; F.A.Urbanos; Gao, S.; Xu, W.; Chen, J.-S.; Song, Y.; Zheng, L.-M., *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 4309.
10. Zuohua, P.; Xianglin, J.; Meicheng, S.; Ruifang, Z.; Yongzhuang, X., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Univ.(Chinese Edition))* **1985**, *6*, 69.
11. Chen, H.; Sun, Z.; Dong, D.; Meng, L.; Zheng, X.; Zhu, Y.; Zhao, Y.; Zhang, J., *J.Coord.Chem.* **2008**, *61*, 1316.
12. Meervelt, L. V.; P.Martello; J.-P.Silvestre; R.Rochdaoui; M.-R.Lee; N.Q.Dao; C.Gorller-Walrand, *Z.Kristallogr.* **2002**, *217*, 27.

13. Sergienko, V. S.; Afonin, E. G.; Aleksandrov, G. G., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1998**, *24*, 293.
14. Zhang, L.; Sun, J.; Zhou, Y.; ul Hassan, S.; Wang, E.; Shi, Z., *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4826.
15. Wu, Z.; Liu, Z.; Tian, P.; Xu, L.; Song, H.; Bao, X.; Liu, X.; Liu, X., *Cryst.Res.Technol.* **2006**, *41*, 1049.
16. Aleksandrov, G. G.; Sergienko, V. S.; Afonin, E. G., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1998**, *43*, 1811.
17. Tan, H.-Q.; Chen, W.-L.; Liu, D.; Wang, E.-B., *J.Cluster Sci.* **2010**, *21*, 147.
18. Yin, P.; Gao, S.; Zheng, L.-M.; Wang, Z.; Xin, X.-Q., *Chem.Commun.* **2003**, 1076.
19. Sergienko, V. S.; Aleksandrov, G. G.; Afonin, E. G., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1998**, *24*, 455.
20. Sergienko, V. S.; Aleksandrov, G. G.; Afonin, E. G., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1999**, *25*, 451.
21. Ren, S.; Xue, G.; Li, J.; Shi, Q.; Wang, D.; Wang, J., *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* **2003**, *59*, m759.
22. Yi, X.-Y.; Zheng, L.-M.; Xu, W.; Feng, S., *Inorg.Chem.* **2003**, *42*, 2827.
23. Krol', I. A.; Tolkacheva, E. O.; Starikova, Z. A.; Popov, K. I., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1990**, *16*, 1621.
24. Liu, B.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M., *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1041.
25. Aleksandrov, G. G.; Sergienko, V. S., *Kristallografiya(Russ.)(Crystallogr.Rep.)* **1999**, *44*, 1061.
26. Marsh, R. E., *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.* **2004**, *60*, 252.
27. Lyssenko, K. A.; Akimov, V. M.; Antipin, M. Y.; Abakumov, P. N.; Struchkov, Y. T.; Skvortsov, V. G.; Ershov, M. A., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1997**, *42*, 1283.

28. Afonin, E. G.; Aleksandrov, G. G.; Sergienko, V. S., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **1997**, 23, 846.
29. Martsinko, E. E.; Seifullina, I. I.; Sergienko, V. S.; Churakov, A. V., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **2005**, 50, 953.
30. Zheng, L.-M.; Duan, C.-Y.; Ye, X.-R.; Zhang, L.-Y.; Wang, C.; Xin, X.-Q., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1998**, 905.
31. Tolkacheva, E. O.; Sergienko, V. S.; Ilyukhin, A. B.; Meshkov, S. V., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1997**, 42, 752.
32. Rocha, J.; Paz, F. A. A.; Shi, F.-N.; Ferreira, R. A. S.; Trindade, T.; Carlos, L. D., *Eur.J.Inorg.Chem.* **2009**, 4931.
33. Krol', I. A.; Starikova, Z. A.; Sergienko, V. S.; Tolkacheva, E. O., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1990**, 35, 2817.
34. Krol', I. A.; Starikova, Z. A.; Tolkacheva, E. O., *Zh.Strukt.Khim.(Russ.)(J.Struct.Chem.)* **1991**, 32, 159.
35. Compain, J.-D.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Mialane, P.; Secheresse, F., *C. R. Chim.* **2010**, 13, 329.
36. Trunova, O. K.; Shovkova, G. V.; Bon', V. V.; Gudima, A. O., *Ukr.Khim.Zh.(Russ.)(Ukrain.J.Chem.)* **2009**, 75, 71.
37. Tolkacheva, E. O.; Popov, K. I.; Krol', I. A.; Starikova, Z. A.; Dyatlova, N. M., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1990**, 35, 2265.
38. Neuman, A.; Safsaf, A.; Gillier, H.; Leroux, Y.; El Manouni, D., *Phosphorus,Sulfur,Silicon,Relat.Elem.* **1992**, 70, 273.
39. Aleksandrov, G. G.; Afonin, E. G.; Sergienko, V. S., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **2000**, 26, 547.
40. Tan, H.; Chen, W.; Liu, D.; Li, Y.; Wang, E., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1245.

41. Sergienko, V. S.; Tolkacheva, E. O.; Ilyukhin, A. B.; Starikova, Z. A., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)* **1993**, *38*, 1311.
42. Yang, W.; Wu, H.-Y.; Wang, R.-X.; Pan, Q.-J.; Sun, Z.-M.; Zhang, H., *Inorg.Chem.* **2012**, *51*, 11458.
43. Liu, B.; Li, B.-L.; Li, Y.-Z.; Chen, Y.; Bao, S.-S.; Zheng, L.-M., *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 8524.
44. Brown, I. D.; Altermatt, D., *Acta Crystallographica* **1985**, *B41*, 244-247.
45. Allmann, R., *Monatshefte Chem.* **1975**, *106*, 779.
46. Adams, S., *Acta Crystallographica* **2001**, *B57*, 278-287.
47. Wood, R. M.; Palenik, G. J., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1031-1034.

Curriculum Vitae

Felicitas Niekel

Persönliche Details

Geburtsdatum	20.09.1984
Geburtsort	Kiel
wohnhaft in	Kiel
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

Seit 09/2009	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Thema der Dissertation: „ <i>Anorganisch-Organische Hybridverbindungen: Entdeckung, Optimierung, Charakterisierung und Anwendung.</i> “
10/2004-09/2009	Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Abschluss: Diplom Thema der Diplomarbeit: „ <i>Herstellung und Charakterisierung von Kern-Schale-Partikeln unter Einsatz von Polyelektrolyten</i> “
08/2007-01/2008	Studium an der Universität Lund (Schweden) im Rahmen eines ERASMUS-Aufenthalts
1995-2004	Meldorfer Gelehrtenschule, Abschluss: Abitur

Tagungsbeiträge und Publikationen

Vorträge

- 28.11.2012 Status Report Meeting 2012 des SPP 1362, MOFs, Dresden
Annekathrin Ranft, Florian Hinterholzinger, Felicitas Niekiel,
Tandemvortrag
*One-dimensional Metal-Organic Framework Photonic Crystals Used
as Platforms for Vapor Sorption.*
- 22.01.2013 Anorganisch-Chemisches Kolloquium der Christian-Albrechts-
Universität zu Kiel, Kiel
Felicitas Niekiel
„Atmende“ Metall-Organische Gerüstverbindungen.

Poster

- 03.03.2010 22. Deutsche Zeolithtagung, München
Felicitas Niekiel, Sönke Ziesmer, Steffen Schmidt, Thomas Bein,
Norbert Stock
*Synthesis of Nanoscaled Zeolite-PNIPAm Core Shell Particles Em-
ploying Functionalised Polyelectrolytes*
- 24.09.2010 Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald
Felicitas Niekiel, Norbert Stock
*Polyelectrolyte-Mediated Formation of Core-Shell Particles with a
Crystalline Porous Core and a Temperature-Responsive Microgel
Shell*
- 08.03.2012 24. Deutsche Zeolithtagung, Magdeburg
Felicitas Niekiel, Norbert Stock
*Influencing the Particle Size of the Aluminium Based MOF
[Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(BDC-NH₂)₃]*
- 06.03.2013 25. Deutsche Zeolithtagung, Hamburg
Felicitas Niekiel, Norbert Stock, Universität Kiel/D; Alexis Munn,
Richard Walton, University of Warwick, Coventry/UK
*CAU-13 - A New Aluminum- MOF with a Flexible Linker Molecule
[Al(OH)(trans-CDC)] (CDC²⁻ = Cyclohexanedicarboxylate)*

Tagungsbeiträge und Publikationen

wissenschaftliche Veröffentlichungen

Felicitas Niekief, Maximilian Ackermann, Paul Guerrier, André Rothkirch, Norbert Stock
Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-
Dependent in Situ EDXRD Studies
Inorganic Chemistry **2013**, *52*, 8699-8705.

Felicitas Niekief, Norbert Stock
Discovery of New Calcium Etidronates Employing Ultrasound Adapted High-Throughput
Methods
Crystal Growth & Design **2014**, *14*, 599-606.

Lars-Hendrik Schilling, Felicitas Niekief, Norbert Stock, Bernd Hartke
Implementing the Local Optimisation Algorithm BOBYQA for Computer-Assisted
Synthesis Optimisation of Crystalline Products
ChemPlusChem **2014**, *angenommen*.

Annekathrin Ranft, Felicitas Niekief, Ida Pavlichenko, Norbert Stock, Bettina V. Lotsch
Toward Combinatorial Sensing: MOF-based Multilayers for Enhanced Analyte Specificity
Journal of the American Chemical Society **2014**, *eingereicht*.

Felicitas Niekief, Jeroen Lannoeye, Helge Reinsch, Alexis S. Munn, Andreas Heerwig, Ivo
Zizak, Stefan Kaskel, Richard I. Walton, Dirk de Vos, Philip Llewellyn, Alexandra Lieb,
Guillaume Maurin, Norbert Stock
Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF
[Al(OH)(CDC)]
Inorganic Chemistry **2014**, DOI: 10.1021/ic500288w.

Kurzbeiträge

In den folgenden Ausgaben der Nachrichten aus der Chemie, Wiley-VCH, wurden Kurz-
beiträge über die Aktivitäten Jungchemikerforums in Kiel veröffentlicht:

- Felicitas Niekief, *NadCh* **2011**, *59*, 491.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2011**, *59*, 903.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2012**, *60*, 500.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2012**, *60*, 595.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2012**, *60*, 936.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2013**, *61*, 588.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2013**, *61*, 969.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2014**, *62*, 483.
- Felicitas Niekief, *NadCh* **2014**, *62*, 484.

