

Neue poröse Metallphosphonate

Entdeckung, Optimierung der Synthesebedingungen und Charakterisierung

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

vorgelegt von

Nele Hermer

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

2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2017

Danksagung

Ich möchte all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Stock für die Themenstellung, seine vielfältige Unterstützung und Motivation sowie die geduldige Begleitung während der gesamten Bearbeitungsphase.

Außerdem danke ich dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Stock für die freundliche Hilfestellung, insbesondere für die gute Arbeitsatmosphäre im Großraumlabor.

Besonders danke ich Mark Feyand, Michael T. Wharmby, Ken A. Inge und Helge Reinsch für ihren unermüdlichen Einsatz. In unzähligen Gesprächen haben sie mich mit wertvollen Anregungen und Ideen bei meiner Arbeit unterstützt.

Niclas Heidenreich danke ich für die Erstellung des Titelbildes der Veröffentlichung „Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ “.

Des Weiteren danke ich den F-Praktikanden und Bachelor Studenten Hanna Gronenberg, Thorsten Bies, Nadja Stucke, Mana Abdirahman Mohamed und Timo Rabe für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch der Analytischen Abteilung für infrarotspektroskopische Messungen und Elementaranalysen sowie allen Beteiligten an den thermogravimetrischen Messungen.

Für die Durchführung der Messungen an Einkristallen danke ich Herrn Prof. Dr. Christian Näther und Frau Inke Jess sowie Herrn Dr. Peter Mayer vom LMU München.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich besonders für ihre Unterstützung und Ermutigung sowie den Rückhalt während meines gesamten Studiums.

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
α -ZrP	α -Zirkoniumphosphat $Zr(O_3POH)_2 \cdot H_2O$
γ -ZrP	γ -Zirkoniumphosphat $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$
Bipy	4,4'-Bipyridin
CALF	Calgary Framework
CAU	Cristian-Albrechts-Universität
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EDX Spektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
H ₆ PPB	1,3,5- <i>Tris</i> -(4-phosphonophenyl)-benzol
H ₆ PPP	2,4,6- <i>Tris</i> -(4-phosphonophenyl)-pyridin
H ₆ PPT	2,4,6- <i>Tri</i> -(4-phosphonophenyl)-s-triazin
H ₆ TMBTMP	(2,4,6- <i>Trimethylbenzol</i> -1,3,5- <i>triy</i> l) <i>tris</i> (methylene) <i>triphosphonsäure</i>
H ₆ TTBMP	2,4,6- <i>Tris</i> (4-(phosphonomethyl)phenyl)-1,3,5-triazin
H _n LN	Abkürzung für ein Linkermolekül; wobei N eine laufende Nummer ist und n die Anzahl der aciden Protonen bezeichnet (siehe S. 4)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MOF	Metal-organic framework (metallorganische Gerüstverbindung)
MIL	Material Institut Lavoisier
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
PPEET	2,4,6- <i>Tri</i> -(phenylen-4-phosphon- <i>di</i> -ethylester)-s-triazin
STA	St. Andrews Microporous Material
UPG	University of Perugia

Abkürzungsverzeichnis für Linkermoleküle

1	H ₄ L1 =	[(3,3',5,5'- <i>Tetramethyl</i>) <i>biphenyl</i>]-4,4'- <i>biphosphonsäure</i>
2	H ₄ L2 =	<i>Biphenyl</i> -4,4'- <i>diphosphonsäure</i>
3	H ₄ L3 =	<i>N,N'</i> -Piperazin <i>bismethylenphosphonsäure</i>
4	H ₄ L4 =	<i>N,N'</i> -2-Methylpiperazin <i>bis(methylenphosphonsäure)</i>
5	H ₄ L5 =	<i>N,N'</i> -4,4'-bipiperidin <i>bis(methylenphosphonsäure)</i>
6	H ₂ L6 =	4-(4H-1,2,4-Triazol-4-yl)phenylphosphonsäure
7	H ₂ L7 =	1,4-Benzol <i>diphosphonsäure-bis(monomethylester)</i>
8	H ₄ L8 =	<i>Tetraethyl</i> -1,3,6,8-pyren <i>tetraphosphonsäure</i>
9	H ₈ L9 =	1,3,5,7- <i>Tetrakis</i> (4-phenylphosphonsäure)-adamantan
10	H ₆ L10 =	1,3,5-Benzol <i>triphosphonsäure</i>
11	H ₄ L11 =	<i>N,N'</i> -2,5- <i>Di</i> -methylpiperazin <i>bis(methylenphosphonsäure)</i>
	H ₆ PPB =	1,3,5- <i>Tris</i> -(4-phosphonophenyl)-benzol
	H ₆ TTBMP =	2,4,6- <i>Tris</i> -(4-(phosphonomethyl)phenyl)-1,3,5-triazin
	H ₆ TMBTMP=	(2,4,6- <i>Trimethylbenzol</i> -1,3,5- <i>triy</i> l) <i>tris</i> (methylene) <i>triphosphonsäure</i>
	H ₆ PPT =	2,4,6- <i>Tri</i> -(4-phosphonophenyl)- <i>s</i> -triazin
	H ₆ PPP=	2,4,6- <i>Tris</i> -(4-phosphonophenyl)-pyridin
	PPEET =	2,4,6- <i>Tri</i> -(phenylen-4-phosphon- <i>di</i> -ethylester)- <i>s</i> -triazin

Neue poröse Metallphosphonate: Entdeckung, Optimierung der Synthesebedingungen und Charakterisierung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer poröser Metallphosphonate. Dabei wurden zwei Ansätze verfolgt, um die Ausbildung von für Metallphosphonate typischen dichten Schichtstrukturen zu verhindern. Im Fall von MIL-91 ($[M(OH)(H_2L)] \cdot xH_2O$ ($M = Al, Fe, Ga$, $H_4L = N,N'$ -Piperazinbismethylenphosphonsäure oder N,N' -2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure), $x \sim 3-4$)) wird die Ausbildung des Schichtmotivs durch Einbringen einer Aminfunktionalität verhindert. Alternativ kann durch die geometrische Form von Triphosphonsäuren wie 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) ebenfalls die Ausbildung des typischen Schichtmotivs vermieden werden.

Auf Basis bereits veröffentlichter Daten^[1] wurde die Synthese von MIL-91(Al) ($[Al(OH)(H_2L3)] \cdot xH_2O$ ($x \sim 3$, $H_4L3 = N,N'$ -Piperazinbismethylenphosphonsäure)) optimiert und die Kristallstruktur aus hochaufgelösten Röntgenpulverdaten in einer niedrigsymmetrischeren Raumgruppe ($P\bar{1}$ statt $C2/m$) neu bestimmt. Das Pulverdiffraktogramm wurde indiziert, ein neues Strukturmodell wurde erstellt und die Struktur wurde durch Rietveld-Methoden verfeinert. Die Reinheit des Produktes wurde über Elementaranalyse, thermogravimetrische Messungen und N_2 -Sorptionsmessungen bestätigt. Außerdem wurden, basierend auf dem Prinzip der isoretikulären Synthese die Verbindungen $[Fe(OH)(H_2L3)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91(Fe)) und $[Ga(OH)(H_2L3)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91(Ga)) sowie $[Al(OH)(H_2L4)] \cdot 3H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Al)), $[Fe(OH)(H_2L4)] \cdot 3H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Fe)) und $[Ga(OH)(H_2L4)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Ga)) ($H_4L4 = N,N'$ -2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure)) synthetisiert. Mittels Hochdurchsatzmethoden wurden die Synthesebedingungen optimiert, die Zusammensetzungen wurden anhand von Elementaranalysen und thermogravimetrischen Messungen bestätigt. Die permanente Porosität der MIL-91 Analoga wurde durch Sorptionsmessungen mit Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser als Adsorptiv nachgewiesen. Die Pulverdiffraktogramme der MIL-91 Analoga wurden indiziert und es wurden Pawley Verfeinerungen durchgeführt, um die Zellparameter zu bestimmen.

Auf Basis von Triphosphonsäuren wurden drei neue poröse Metallphosphonate entdeckt. Die Synthesen von $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ (CAU-25), $[Cu_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 10H_2O$ (CAU-14) und $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ wurden mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Die Zusammensetzungen wurden durch Elementaranalysen und thermogravimetrischen Messungen bestätigt. CAU-25 ist permanent porös gegen Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die permanente Porosität von CAU-14 und $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ wurde mittels Stickstoff-, Kohlenstoffdioxid-, Wasserstoff- und Wassersorptionsmessungen nachgewiesen. Durch

thermische Aktivierung können an das Nickel bzw. Kupferion koordinierte Wassermoleküle entfernt werden. Die Strukturbestimmung von CAU-25 erfolgte durch eine Kombination von Einkristallröntgendiffraktometrie, Kraftfeldberechnungen und Rietveld-Verfeinerung. Die Struktur von CAU-25 weist ein ungewöhnliches Doppelschichtmotiv mit Interschichtporosität auf. Die Doppelschichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten und es bilden sich eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 5 Å. Die Strukturbestimmung von CAU-14 war durch Einkristallröntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung möglich. Die Gerüststruktur von CAU-14 ähnelt einem Bienenwabennetzwerk und enthält eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von 9.4 Å. Aufgrund geringer struktureller Fernordnung der anfallenden Produkte war keine Strukturbestimmung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ möglich, jedoch weisen die Elementarzelle sowie die Eigenschaften von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ große Ähnlichkeit zu der von CAU-14 ($[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) auf.

New porous metal phosphonates: Discovery, optimisation of synthesis conditions, characterisation

The present work deals with the solvothermal synthesis and characterisation of new porous metal phosphonates. The formation of the dense inorganic layered structure motif of metal phosphonates was prevented by two different approaches. In the case of MIL-91 ($[M(OH)(H_2L)] \cdot xH_2O$ ($M = Al, Fe, Ga, H_4L = N,N'$ -piperazinebismethylenephosphonic acid or N,N' -2-methylpiperazinebis(methylenephosphonic acid), $x \sim 3-4$)) a second functional group (tertiary amine in the linker) coordinates the metal which prevents the formation of dense layers. The formation of the dense-layer structure motif can also be disrupted by adjustment of the geometry of the phosphonic acid, for example by using trifunctional phosphonic acids like 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)benzene (H_6PPB) and 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine (H_6PPT).

The synthesis of MIL-91(Al) ($[Al(OH)(H_2L_3)] \cdot xH_2O$ ($x \sim 3, H_4L_3 = N,N'$ -piperazinebismethylenephosphonic acid)) was optimised and the previously reported structure^[1] was re-determined using high resolution synchrotron powder X-ray diffraction data. The data was re-indexed in a unit cell with triclinic symmetry, a new structural model was developed and a Rietveld refinement was performed. Elemental analysis as well as thermogravimetric and N_2 sorption measurements were carried out to confirm that the synthesized compound has the same properties as the literature MIL-91(Al) and to rule out the presence of impurities.

Based on the principles of isorecticular synthesis the compounds $[Fe(OH)(H_2L_3)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91(Fe)), $[Ga(OH)(H_2L_3)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91(Ga)), $[Al(OH)(H_2L_4)] \cdot 3H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Al)), $[Fe(OH)(H_2L_4)] \cdot 3H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Fe)) and $[Ga(OH)(H_2L_4)] \cdot 4H_2O$ (MIL-91- CH_3 (Ga)) ($H_4L_4 = N,N'$ -2-methylpiperazinebis(methylenephosphonic acid)) were synthesised. The synthesis conditions were optimised applying high-throughput methods. Compositions were confirmed by elemental analysis and thermogravimetric measurements. All MIL-91 analogues are porous against CO_2 and water. MIL-91(Fe) is also porous against N_2 . X-ray powder diffraction data of the MIL-91 analogues were indexed and refined using the Pawley fitting method.

Three new porous metal phosphonates were discovered based on trifunctional phosphonic acids. The synthesis conditions of $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ (CAU-25), $[Cu_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 10H_2O$ (CAU-14) and $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ were optimised applying high-throughput methods. Compositions were confirmed by elemental analysis and thermogravimetric measurements. CAU-25 is permanently porous towards CO_2 and H_2O . The permanent porosity of CAU-14 and $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ was shown by N_2, H_2, CO_2 and H_2O sorption measurements. Upon activation the water molecules in CAU-14 and $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ which are coordinated to the copper respectively nickel ions can be

removed. The structure determination of CAU-25 was possible by a combination of single crystal X-ray diffraction, universal force-field calculations and Rietveld refinement. CAU-25 shows a double layered structure motif with interlayer porosity containing one-dimensional channels between hydrogen bonded layers with a pore diameter of approximately 5 Å. The structure of CAU-14 was determined by single crystal X-ray diffraction using synchrotron radiation. CAU-14 has a honeycomb network with pores of approximately 9.4 Å in diameter. Structure determination of $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ was not possible due to the low long-range order of the product. The unit cell as well as properties of $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ show a high resemblance to CAU-14.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1. Einleitung	12
2. Präparative Methoden	15
2.1 Solvothermalsynthese	15
2.2 Hochdurchsatzmethoden	17
3. Charakterisierungsmethoden	20
3.1 Übersicht über verwendete Methoden	20
3.2 Röntgenbeugung	22
3.2.1 Einkristallstrukturanalyse	23
3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	26
3.2.3 Strukturverfeinerung aus Röntgenpulverdaten	27
4. Strategien zur Synthese poröser Metallphosphonate	29
4.1 Metallorganische Gerüstverbindungen	29
4.2 Poröse Metallphosphonate	29
4.2.1 Poröse Metallphosphonate mit Schichtstruktur	33
4.2.2 Verhinderung der Ausbildung des Schichtmotives	37
4.2.2.1 Phosphonsäuren mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen	37
4.2.2.2 Phosphonsäure Monoester	46
4.2.2.3 Nutzung der geometrischen Form nichtlinearer Phosphonsäuren	48
4.2.3 Mischlinkerverbindungen	54

Spezieller Teil

5. Synthese poröser Metallphosphonate	57
5.1 Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Phosphon- säuren mit Aminfunktionalität	58
5.1.1 Re-Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)	59
5.1.2 Metallphosphonate mit MIL-91 Struktur	65
5.2 Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Triphosphonsäuren	78
5.2.1 Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$	79

5.2.2 The new triazine-based porous copper phosphonate [Cu ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·10H ₂ O	85
5.2.3 Synthese und Charakterisierung des triazinbasierten porösen Nickelphosphonates [Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·12H ₂ O	90
6. Zusammenfassung und Ausblick	97
Literaturverzeichnis	110
7. Anhang	114
7.1.1 Synthese von <i>N,N'</i> -Piperazin bis methylenphosphonsäure) (H ₄ L3)	114
7.1.2 Synthese von <i>N,N'</i> -2-Methylpiperazin bis (methylenphosphonsäure) (H ₄ L4)	117
7.1.3 Synthese von [Fe ₃ O(H ₃ CCO ₂) ₆ (H ₂ O) ₃]	120
7.1.4 Weiterführende Informationen zu der Veröffentlichung „Re- Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)“	121
7.1.5 Syntheseoptimierung MIL-91(Fe)	135
7.1.6 Syntheseoptimierung von MIL-91(Ga)	139
7.1.7 Infrarotspektroskopische Messungen der MIL-91 Analoga	142
7.1.8 Thermogravimetrische Messungen der MIL-91 Analoga	146
7.1.9 N ₂ -Sorptionsmessungen und pulverdiffraktometrische Messungen der MIL-91 Analoga vor und nach den Sorptionsmessungen	148
7.2.1 Produkte auf Basis von 2,4,6- <i>Tri</i> -(4-phosphonophenyl)- <i>s</i> - triazin (H ₆ PPT)	152
7.2.2 Produkte auf Basis von 1,3,5- <i>Tris</i> -(4-phosphonophenyl)-benzol (H ₆ PPB)	158
7.2.3 Weiterführende Information zu der Veröffentlichung „Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate [Zn ₂ (H ₂ PPB)(H ₂ O) ₂ ·xH ₂ O“	162
7.2.4 Weiterführende Informationen zu der Veröffentlichung „The new triazine-based porous copper phosphonate [Cu ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·10H ₂ O“	184
7.2.5 Syntheseoptimierung von [Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·12H ₂ O unter Einsatz der Triphosphonsäure 2,4,6- <i>Tri</i> -(4-phosphonophenyl)- <i>s</i> -triazin (H ₆ PPT)	205
7.2.6 Syntheseoptimierung von [Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·12H ₂ O unter Einsatz des Phosphonsäureesters 2,4,6- <i>tri</i> -(phenylen-4-phosphon- <i>di</i> - ethylester)- <i>s</i> -triazin (PPEET)	208
7.2.7 Infrarotspektroskopische Messung von [Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃ ·12H ₂ O	213

Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs: Metal organic frameworks) sind eine Verbindungsklasse mit herausragenden Eigenschaften.^{[2]-[4]} Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definiert einen MOF als ein Koordinationsnetzwerk aus Metallionen und organischen Liganden, welches potentielle Hohlräume enthält. Ein Koordinationsnetzwerk ist nach der IUPAC ein Stoff, welcher sich über sich wiederholende Koordinationseinheiten in eine Dimension ausdehnt, mit Verknüpfungen zwischen den Ketten, Ringen o. ä. oder ein sich über Wiederholung der Koordinationseinheiten zweidimensional oder dreidimensional ausdehnender Stoff.^[5] In der Regel sind MOFs kristalline, mikroporöse Verbindungen basierend auf der Verknüpfung einer anorganischen Baueinheit (beispielsweise Metallionen oder Metall-oxo-Cluster) und einem polyfunktionalisierten organischen Molekül (Linker).^{[2]-[4]} Die funktionellen Gruppen können dabei beispielsweise Carboxylate, Phosphonate oder auch N-Donor-Gruppen sein. MOFs besitzen Eigenschaften, die einzigartig im Bereich der kristallinen Festkörper sind. Diese Eigenschaften und ihre große strukturelle Vielfalt führte zu zahlreichen Untersuchungen z.B. für Adsorptions- und Trennungsprozesse,^{[6]-[9]} heterogene Katalyse,^{[10]-[12]} Freisetzung von Wirkstoffen,^[13] Protonenleitung,^[14] Wärmetransformation^{[15],[16]} oder Sensorik.^{[17]-[19]}

Die bisherige Forschung konzentriert sich dabei hauptsächlich auf den Einsatz von Carbonsäuren als organische Liganden. Gründe dafür sind zum einen die Verfügbarkeit von Carbonsäuren (relativ einfache Synthese, kommerzielle Erhältlichkeit), zum anderen können Carboxylat basierte MOFs oft als Einkristalle erhalten werden. Dies vereinfacht die strukturelle Charakterisierung enorm. Ein weiterer Vorteil ist die eher simple und eingeschränkte Koordinationschemie der Carboxylatgruppe. Der modulare Aufbau von MOFs ermöglicht dabei in der Theorie ein Design einer Verbindung (Porengröße und/ oder die Funktionalität der Porenoberfläche) für einen bestimmten Zweck.^{[20],[21]} Das Prinzip der isoretikulären Synthese beruht dabei auf Austausch des Linkermoleküles oder der anorganischen Baueinheit ohne die Topologie der Struktur zu verändern. Das Prinzip des modularen Aufbaus hat einen großen Anteil an den Fortschritten im Bereich der Carboxylat basierten MOFs. Die Stabilität von Carboxylat basierten MOFs, insbesondere gegenüber Feuchtigkeit, ist jedoch oft nicht zufriedenstellend unter anwendungsnahen Bedingungen.^[22]

Metallphosphonate sind im Vergleich zu Metallcarboxylaten oft thermisch und chemisch stabiler.^{[23]-[27]} Gründe dafür sind die höhere Ladung und die größere Anzahl von bindenden Atomen der Phosphonatgruppe, sowie die Tendenz mehr als nur eine Metall-Sauerstoff-Bindung pro Sauerstoffatom auszubilden.^[28] Metallphosphonate wurden bereits für Anwendungen wie Protonenleitung,^[29] Ionenaustausch,^[30] Behandlung von radioaktiven Abfall,^[31] sowie in der Katalyse,^{[32],[33]} der Adsorption und in Trennungsprozessen^{[34]-[38]}

getestet. Aufgrund der vielseitigen Koordinationschemie von Phosphonatgruppen (Mono, bi- oder tridentate Koordination, einfache oder zweifache Deprotonierung) lässt sich der Design Ansatz, wie man ihn aus der Metallcarboxylatchemie kennt, nicht einfach auf Metallphosphonate übertragen. Die Vorhersagbarkeit der Kristallstrukturen ist durch die vielseitige Koordinationschemie stark erschwert. Unter vielen synthetischen Bedingungen ist zudem oft die Bildung von dichten Schichtverbindungen bevorzugt. Eine weitere Herausforderung kann die Strukturaufklärung sein, da durch die geringe Löslichkeit von Metallphosphonaten oft keine Einkristalle erhalten werden können. In einigen wenigen Beispielen konnte allerdings bereits gezeigt werden, dass der Ansatz der isoretikulären Synthese, das Austauschen des Linkermoleküles ohne die Topologie der Struktur zu verändern, im Bereich der Metallphosphonate erfolgreich angewendet werden kann. [39],[40]

Zur Synthese poröser Metallphosphonate wurden verschiedene Strategien entwickelt. [25]-[28] Um poröse Metallphosphonatschichtverbindungen zu synthetisieren kann beispielsweise die postsynthetische Hydrolyse in einem Mischlinkersystem,^[60] der „Säule mit Basis“ Ansatz^[61] oder abstandhaltende, *Diphosphonat*-Säulen in Kombination mit nicht verbrückenden, kurzen Molekülen^[62] eingesetzt werden (siehe Kapitel 4.2.1). Eine weitere Strategie ist es die Bildung von Schichtstrukturen zu verhindern (siehe Kapitel 4.2.2). Durch Einbringen einer Aminogruppe in eine flexible, da nicht-aromatische *Diphosphonsäure*,^{[1],[39],[63]-[69]} Kombination einer Phosphonsäure mit Triazolfunktion,^{[70],[71]} Verwendung von Phosphonsäuremonoestern^{[72]-[74]} oder durch die geometrische Form einer *Tri-* oder *Tetraphosphonsäure*^{[75]-[83]} lässt sich die Bildung eines Schichtmotivs verhindern. Des Weiteren lässt sich mithilfe von nicht Phosphonat basierten Abstandshaltern Platz zwischen den Metallphosphonatschichten schaffen (Kapitel 4.2.3).

Ein Großteil der bekannten Metallphosphonate wurden unter solvothermalen Reaktionsbedingungen^{[41],[42]} synthetisiert. Da im Fall von Solvothermalsynthesen der Einfluss von Reaktionsparametern, wie beispielsweise pH-Wert, molare Verhältnisse der Edukte und deren Konzentration, das Lösemittel(gemisch), Druck, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Heiz- und Abkühlrate auf die Produktbildung bislang nur schwer vorhersagbar ist, wurden in dieser Arbeit Hochdurchsatzmethoden eingesetzt.^{[43]-[45]} Diese ermöglichen die simultane Untersuchung mehrerer Parameter und wurden sowohl zur Entdeckung neuer Verbindungen und dem Auffinden von Reaktionstrends als auch zur Optimierung von Reaktionsbedingungen genutzt.

Ziel dieser Arbeit war die Entdeckung, Synthese und Charakterisierung neuer poröser Metallphosphonate. Dazu wurden zwei Routen verfolgt:

Aufbauend auf den Arbeiten von Dr. Michael T. Wharmby sowie der Referenz [1] sollten, basierend auf dem Prinzip der isoretikulären Synthese, MIL-91 Analoga (MIL-91 =

$[\text{MOH}_n(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, $n = 1$, $x \sim 3$, oder $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, $n = 0$, $x \sim 4.5$, $\text{H}_2\text{L}_3^{2-} = \text{N}$, N' -Piperazin**bis**methylenhydrogenphosphonat)) synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei sollte sowohl der Linker durch die methylofunktionalisierte Variante *N,N'*-Methylpiperazin**bis**(methylenphosphonsäure) (H_4L_4) als auch das Metallion formal durch andere dreiwertige Ionen ersetzt werden.

Der Ansatz, poröse kristalline Metallphosphonate zu erhalten, indem die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen Schichtmotivs durch die geometrische Form von *Tri*phosphonsäuren verhindert wird, sollte durch den Einsatz von 1,3,5-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) verfolgt werden.

2. Präparative Methoden

Die Solvothermalsynthese^[41] ist eine weit verbreitete Methode zur Synthese von Festkörpern wie zum Beispiel MOFs. Obwohl einige MOFs auch unter lösemittelfreien Bedingungen hergestellt werden können oder durch Kristallisation aus Lösung ohne autogenen Druck, ist die Solvothermalsynthese die am weitesten verbreitete Methode.^[42] In dieser Arbeit wurden Metallphosphonate ausschließlich unter solvothermalen Bedingungen hergestellt.

2.1 Solvothermalsynthese

Als Solvothermalsynthese wird die Erhitzung einer Reaktionsmischung in einem abgeschlossenen Gefäß (Autoklav) über den Siedepunkt des Lösemittels hinaus bezeichnet.^[41] Im Autoklav baut sich ein autogener Druck auf, wodurch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Lösemittels verändert werden. Ein gut untersuchtes Medium ist Wasser (Hydrothermalsynthese). Hier wird durch hohe Temperatur und Druck die Viskosität des Wassers erniedrigt und das Ionenprodukt nimmt zu: die Beweglichkeit der eingesetzten Ionen und Moleküle wird erhöht und diese lösen und durchmischen sich besser. Des Weiteren kann die Löslichkeit der eingesetzten Stoffe durch die Zugabe von Mineralisatoren (z. B. Säuren, Basen, Fluoride) erhöht werden. Mineralisatoren können mit den eingesetzten Stoffen besser lösliche Komplexe bilden. Mit steigender Temperatur nimmt außerdem die Dielektrizitätskonstante von Wasser ab, wodurch Elektrolyte mit steigender Temperatur eher assoziieren. Außerdem können solvothermale Reaktionsbedingungen schwierig einstellbare Oxidationsstufen stabilisieren und es ist möglich, durch konventionelle Hochtemperatursynthesen nicht zugängliche Tieftemperaturphasen sowie kinetisch stabile Produkte zu erhalten.

Durchgeführt wurden die Solvothermalsynthesen in dieser Arbeit in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz oder in Glasreaktoren (Abb. 1). Die Wahl des Reaktors ist abhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen: In Glasreaktoren sollten keine starken Basen und fluoridhaltige Gemische verwendet werden. Die Autoklaven mit Tefloneinsatz sollten keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden, da Teflon ab etwa 210 °C stark viskos wird, sich zersetzt und so Fluor freisetzen kann. In den Poren des Teflons können sich zudem nicht vollständig entfernbare Rückstände vorheriger Synthesen befinden, welche die Produktbildung beeinflussen.



Abb. 1: Stahlautoklav mit Tefloneinsatz, 20 mL Volumen (links), Glasreaktoren aus Borosilicatglas mit 9 mL Volumen (rechts).

2.2 Hochdurchsatzmethoden

Die Hochdurchsatzmethoden sind ein Werkzeug zur Erhöhung der Effizienz in den Bereichen Forschung und Entwicklung.^{[43]-[45]} Dabei ermöglichen sie die systematische Untersuchung eines großen Parameterraumes in kurzer Zeit. Im Fall von Solvothermalsynthesen sind nur selten detaillierte Erkenntnisse über Reaktionsverläufe bekannt, wobei zahlreiche Parameter Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und das gebildete Produkt nehmen können. Diese lassen sich unterteilen in chemische Parameter, wie beispielsweise den pH-Wert, molare Verhältnisse der Edukte und deren Konzentration oder das Lösemittel(gemisch) und in Prozessparameter, wie beispielsweise Druck, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Heiz- und Abkühlrate. Mittels Hochdurchsatzmethoden ist die simultane Untersuchung mehrerer Reaktionsparameter möglich. In dieser Arbeit wurden Hochdurchsatzmethoden sowohl zur Entdeckung neuer Verbindungen, dem Auffinden von Reaktionstrends als auch zur Optimierung von Reaktionsbedingungen genutzt. Durch Anpassung chemischer und Prozessparameter war es zudem möglich Einkristalle einiger Verbindungen zu synthetisieren.

Ein Hochdurchsatz-Experiment beginnt zunächst mit der Planung des Experiments (siehe Abb. 2). Das Ziel ist hier, durch sinnvolle Wahl und Variation bestimmter Parameter ein Maximum an Informationen aus dem Experiment zu erhalten. Für eine systematische Untersuchung von beispielsweise drei Variablen in jeweils fünf Schritten müsste man $5^3 = 125$ Experimente durchführen. Es ist daher wichtig sowohl die Variablen als auch die Schrittweite sorgfältig auszuwählen. Ansonsten besteht die Gefahr, schnell viele nutzlose Daten zu erzeugen. Ein Parameter mit großem Einfluss auf die Synthese von Metallphosphonaten ist beispielsweise der pH-Wert. Dieser kontrolliert den Deprotonationsgrad der Phosphonsäure und kann damit Einfluss auf den Koordinationsmodus haben (siehe auch Kapitel 5.2.2 und 7.2.3).

In den im Arbeitskreis Stock entwickelten Reaktorblöcken können bis zu 48 Einzelreaktionen gleichzeitig auch unter solvothermalen Bedingungen durchgeführt werden (siehe Abb. 3). Die Dosierung flüssiger Edukte kann automatisiert mithilfe eines Pipettierroboters geschehen. Die Reaktionsräume werden über eine dünne und eine dicke Teflonfolie, welche mittels federgelagerter Stempel fest auf die Gefäße gedrückt werden, individuell versiegelt und simultan einem definierten Temperatur-Zeit-Programm in einem Umluftofen unterworfen. Nach dem Abkühlen lassen sich alle Proben parallel mithilfe eines Filtrierblocks isolieren und waschen. Das Gerät Stadi P der Firma Stoe ist mithilfe eines x/y Probentisches und passenden 48er Probenträgern in der Lage 48 Proben mittels Röntgenpulverbeugung automatisch zu charakterisieren. Die in der Auswertung der Daten gewonnenen Erkenntnisse werden dann zur Planung des nächsten Experiments genutzt.

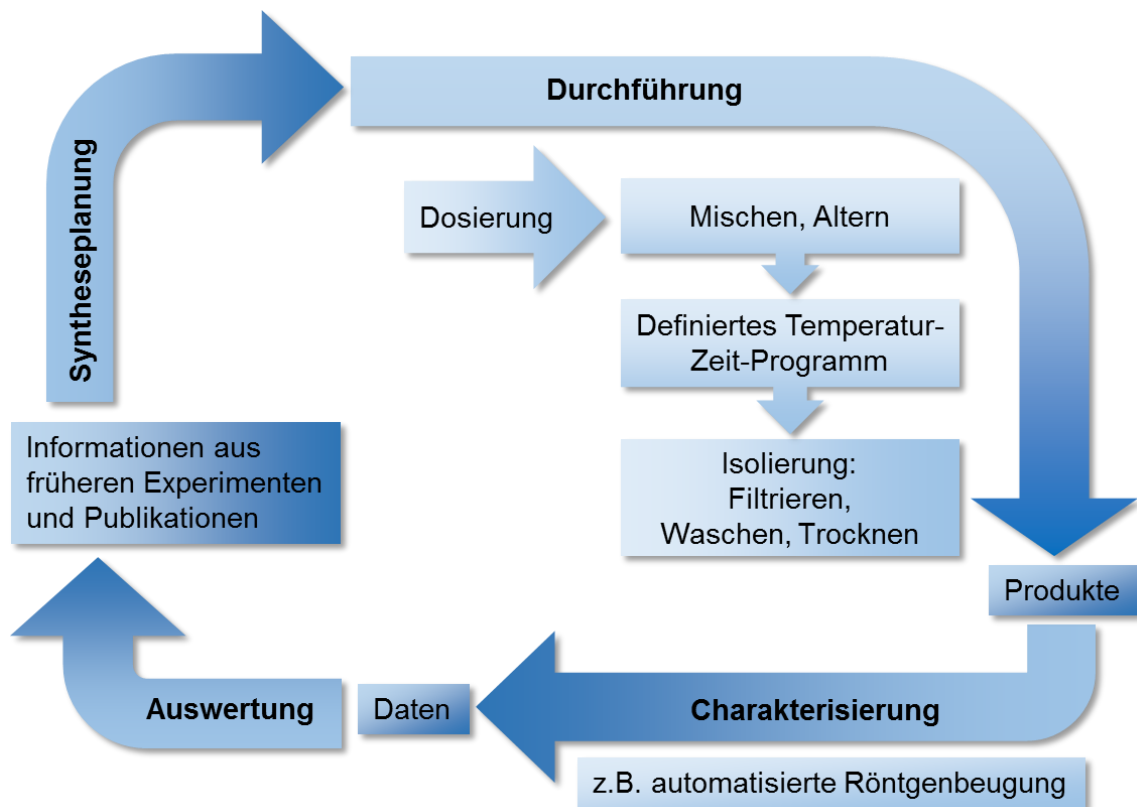


Abb. 2: Schematischer Arbeitsablauf eines Hochdurchsatzexperimentes.

Die Vorteile der Hochdurchsatzmethoden im Vergleich zu konventionellen Methoden liegen dabei in der Miniaturisierung, Automatisierung und Parallelisierung der Synthesen und Arbeitsschritte. Durch das im Vergleich zu konventionellen Autoklaven stark reduzierte Reaktionsvolumen (200 μL anstelle von etwa 10 mL) wird der Chemikalienverbrauch reduziert und somit auch die Kosten. Durch die Automatisierung von Arbeitsschritten wie Dosierung von Flüssigkeiten und Charakterisierung wird Zeit erspart und menschliche Fehler minimiert. Durch die Parallelisierung werden alle Proben identischen Bedingungen unterworfen. Dies ermöglicht bessere Kontrolle über die Reaktionsbedingungen, systematische Untersuchungen sowie die Identifizierung von Reaktionstrends. Die Aufskalierung der Synthesen kann jedoch bisweilen problematisch sein, da die erhaltenen Probenmengen oft zu gering für eine vollständige Charakterisierung sind. Außerdem ist es möglich, dass bei schlecht geplanten Hochdurchsatzuntersuchungen schnell Unmengen sinnloser Daten generiert werden können. Die Auswertung der Röntgenpulverdaten kann durch Vorzugsorientierung der kristallinen Produkte und das Vorliegen von Produktgemischen erschwert werden.

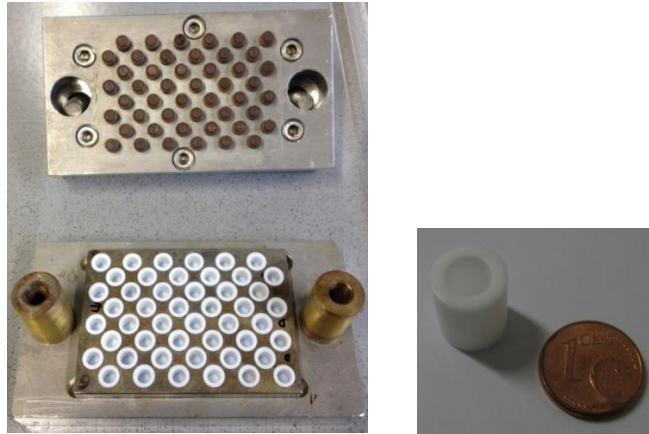


Abb. 3: Links: Geöffneter Hochdurchsatzmultiklav, im Unterteil befindet sich ein Block mit 48 Tefloneinsätzen, im Oberteil sind die federgelagerten Stempel zu erkennen. Wird der Hochdurchsatzmultiklav verschlossen, so wird zwischen dem Ober und Unterteil eine dünne und eine dicke Teflonfolie durch die federgelagerten Stempel fest auf das Unterteil gepresst, wodurch die Reaktorräume individuell versiegelt werden. Rechts: Tefloneinsatz für einen 48er Reaktorblock mit einem Volumen von 250 μL im Größenvergleich mit einer Eurocentmünze.

3. Charakterisierungsmethoden

3.1 Übersicht über verwendete Methoden

Die im Lauf dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden hauptsächlich mit folgenden Methoden charakterisiert:

- Einkristalldiffraktometrie
- Pulverdiffraktometrie
- IR-Spektroskopie
- Rasterelektronenmikroskopie/ energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie)
- Thermogravimetrische Analyse
- Elementaranalyse
- NMR-Spektroskopie
- Volumetrische Gasadsorption

Die Geräte, die für die Messungen verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Aus den N₂-Gassadsorptionsmessungen wurde die spezifische Oberfläche nach der BET Methode^[46] bestimmt, dabei wurde der Druckbereich für die Anwendung der BET-Methode durch eine Rouquerol Auftragung^[47] bestimmt. Das Mikroporenvolumen wurde bei $p/p_0 = 0.5$ bestimmt. In der Auftragung der NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung (δ) angegeben in ppm, es wird referenziert auf Tetramethylsilan (¹H-NMR, ¹³C-NMR), beziehungsweise Phosphorsäure (³¹P-NMR). Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, die Abkürzungen s, d, dd, t und m bezeichnen ein Singulett, Dublett, Dublett eines Dubletts, Triplett, und ein Multiplett.

Die Röntgenbeugungsmethoden, welche für diese Arbeit die wichtigsten Charakterisierungsmethoden sind, werden im Kapitel 3.2 näher erläutert.

Tabelle 1: Während dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Geräte.

Methode	Gerät	Anmerkungen
Einkristalldiffraktometrie	Stoe IPDS I/II	MoK _α , Image Plate Detektor
	Bruker D8 3-circle Diffraktometer	MoK _α , Apex II CCD Detektor
	Nonius Kappa-CCD diffractometer	173 K, MoK _α , vertikal montierter Graphitkristall Monochromator, 95mm CCD Kamera Detektor
	Rigaku Saturn724+ diffractometer	120 K, Synchrotron Strahlung ($\lambda =$ 0.6889 Å), Beamline I19, Diamond Light Source, Didcot, UK.
Pulverdiffraktometrie	Stoe Stadi P Combi	CuK _{α1} , Transmissionsgeometrie, Image Plate Detektor/ MYTHEN Detektor
	Stoe Stadi P	CuK _{α1} , Transmissionsgeometrie, CCD Detektor/ MYTHEN Detektor
IR-Spektroskopie	Bruker ALPHA-P FTIR	ATP Einheit, Messbereich 4000- 400 cm ⁻¹
Rasterelektronen- mikroskopie	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX Analyse
Thermogravimetrische Analyse	Netsch STA-409CD	Luftstrom 75 mL/min, Heizrate 4 °C/ min
Elementaranalyse	EuroEA3000	Referenziert auf Sulfanilamid
NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 200	¹ H-NMR in Lösungen
	Bruker DRX 500	¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR in Lösungen
Volumetrische Gasadsorption	Belsorpmax (Bel Japan Inc.)	Messungen von N ₂ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ O Gasadsorption bis 1 bar

3.2 Röntgenbeugung

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so wird sie an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt. Im Fall dreidimensional translationsperiodisch homogener Festkörper, den Kristallen, resultiert aufgrund der Fernordnung in allen drei Raumrichtungen konstruktive und destruktive Interferenz der gebeugten Strahlung. Ein mathematisches Konstrukt zur Beschreibung des dreidimensional periodischen Aufbaus von Kristallen ist das Translationsgitter. Das kleinste sich wiederholende Motiv, welches allein durch Translation den Aufbau des Kristalls beschreibt, also die kleinste Masche des Translationsgitters, ist die Elementarzelle. Die Form der Elementarzelle wird beschrieben durch die Gitterparameter a , b , c und die dazwischen aufgespannten Winkel α , β , γ (Abb. 4). Die Positionen der Atome in der Elementarzelle werden in fraktionellen Koordination relativ zu den Gitterkonstanten angegeben.^[48]

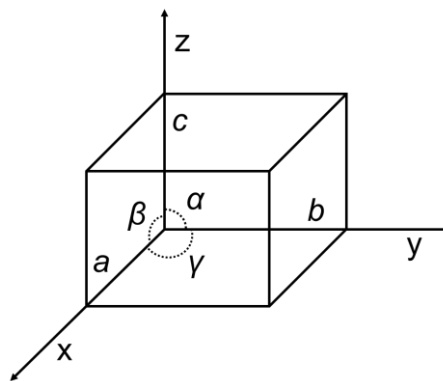


Abb. 4: Definition der Parameter der Elementarzelle.

Der Beugungsvorgang an den Elektronendichten des Kristalls lässt sich als Reflexion an Netzebenen beschreiben. Diese Netzebenen werden durch die Miller-Indices h k l beschrieben. Die Netzebenen schneiden die a , b und c Achse der Elementarzelle in den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$. Durch den Gangunterschied zwischen den an parallel zueinander liegenden Netzebenen gebeugten Strahlen kommt es bei bestimmten Beugungswinkeln zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Beträgt der Gangunterschied ($2d\sin\theta$, mit dem Netzebenenabstand d und dem Beugungswinkel θ) zu der an der nächst tieferen Ebene gebeugten Welle ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ entstehen scharfe Intensitätsmaxima, die Reflexe. Dieser mathematische Zusammenhang wird durch die Bragg'sche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta$$

mit der ganzzahligen Beugungsordnung n beschrieben.^[48]

Aus der Untersuchung aller unterscheidbaren Symmetriemöglichkeiten für Translationsgitter ergeben sich die sieben Kristallsysteme. Diese unterscheiden sich durch Restriktionen in der

Metrik. Da es stets mehrere Möglichkeiten gibt, eine kleinste Volumeneinheit (primitive Zelle) zu wählen, welche durch Translation den gesamten Kristall zu beschreiben in der Lage ist, wurden Konventionen zur Benennung von Elementarzellen festgelegt. Die Elementarzelle wird so gelegt, dass sie mit dem Kristallsystem der höchsten Metrik vereinbar ist, daraus folgt oft ein zwei, drei oder vierfaches Volumen der primitiven Zelle (zentrierte Zellen). Unter Einbeziehung der zentrierten Gitter ergeben sich 14 Bravais Gitter. Mittels der Gruppentheorie wurde gezeigt, dass es für Kristalle 32 unterscheidbare Kombinationsmöglichkeiten von Punktsymmetrieelementen gibt (Kristallklassen). Durch Kombination und Kopplung der Punktsymmetrieelemente mit Translationssymmetrieelementen ergeben sich 230 unterscheidbare Möglichkeiten, die Raumgruppen. Diese geben Art und Lage der Symmetrieelemente an, welche in einer Kristallstruktur möglich sind.^[48]

3.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse ist die leistungsfähigste Methode zur Strukturaufklärung. Dabei wird ein Einkristall im Diffraktometer präzise im monochromatischen Röntgenstrahl gedreht, so dass alle für die Strukturaufklärung relevanten Reflexe detektiert werden können. Das entstehende Beugungsbild (intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter) lässt sich als Fouriertransformierte der dreidimensional periodischen Elektronendichtefunktion des Kristalls auffassen. Die Elektronendichte am Punkt xyz der Elementarzelle lässt sich dabei nach

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

berechnen. F_{hkl} wird Strukturfaktor genannt, der theoretische Strukturfaktor F_c für einen Reflex mit den Indizes h, k, l berechnet sich nach

$$F_c = \sum_n f_n \{ \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \}$$

mit den Atomkoordinaten $x_n y_n z_n$ der individuellen Atome n und dem Atomformfaktor f_n des Atoms n. Der Atomformfaktor ist der winkelabhängige Streubeitrag einer Atomsorte. Da die radiale Ausdehnung der Elektronenhülle eines Atoms in der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt, gilt das Bild der punktförmigen Streuzentren, wie es Voraussetzung für die Anwendung der Bragg'schen Gleichung ist, nicht streng. Durch den Abstand der Volumeninkremente der Elektronenhülle zur Ideallage erfährt die von den Streuzentren ausgehende Streuwelle eine Phasenverschiebung, die mit zunehmendem Streuwinkel größer wird. Die Streuamplituden der Atome nehmen durch den Beitrag aller Volumeninkremente unter Berücksichtigung dieser Phasenverschiebungen mit steigendem

Beugungswinkel ab. Eine zusätzliche Phasenverschiebung wird durch die thermische Schwingung der Atome verursacht, diese ist umso größer je größer die mittlere Auslenkungsamplitude des Atoms sowie der Beugungswinkel sind. Dies wird im Atomformfaktor durch den Auslenkungsfaktor (früher Temperaturfaktor) berücksichtigt. Anisotrope Schwingung oder Auslenkung wird durch ein Schwingungs- oder Auslenkungsellipsoid angegeben. Ein Beispiel ist das Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe: dieses schwingt in Richtung der C=O Bindung weniger stark als senkrecht dazu. Dargestellt wird ein Bereich bestimmter Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunktes, üblicherweise 50 %.^[48]

Experimentell ist lediglich der Betrag des Strukturfaktors zugänglich. Die Intensität der Reflexe im Streuexperiment ist proportional zum Quadrat der Amplitude der Streuwelle, welche gleich dem Betrag des Strukturfaktors F_c ist. Aus den Intensitäten der Reflexe lässt sich also nur der Betrag der Amplitude der Streuwelle, nicht jedoch der Phasenwinkel bestimmen. Dies nennt man das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse.^[48]

Hat man einen Einkristall vermessen beginnt man mit der Interpretation des Beugungsbildes. Aus der Symmetrie des Beugungsbildes lassen sich jedoch, aufgrund des Friedelschen Gesetzes, nicht alle 32 Punktgruppen unterscheiden, sondern lediglich 11 Laue-Gruppen. Das Friedelsche Gesetz besagt, dass jedes Beugungsbild ein Inversionszentrum aufweist, auch wenn im Kristall kein Inversionszentrum vorhanden ist. Es gilt für die Intensität I eines Reflexes mit den Indizes $h k l$:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

unter Annahme klassischer elastischer Streuung der Röntgenstrahlung. Das Friedelsche Gesetz gilt nicht mehr streng, wenn die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung etwas größer ist als die Anregungsenergie der Elektronen einer beteiligten Atomsorte. Die resultierende anormale Streuung führt im Fall nicht zentrosymmetrischer Strukturen zu Intensitätsunterschieden zwischen Friedel-Reflexen.

Translationshaltige Symmetrieelemente führen zur Auslöschung bestimmter Reflexe. Aus der Auslöschung einer bestimmten Reflexklasse kann man auf den Typ des Symmetrieelements und seine Orientierung in der Elementarzelle schließen. Die Hinweise auf die Raumgruppe aus der systematischen Auslöschung lassen sich in einem Beugungssymbol zusammenfassen. Dieses benennt zunächst die Laue-Gruppe, anschließend den Bravais-Typ und dann die translationshaltigen Symmetrieelemente in den verschiedenen Blickrichtungen, wobei das Fehlen eines Symmetrieelementes durch einen Strich angezeigt wird. Beispielsweise bedeutet $2/mC1c1$ monokline Laue-Symmetrie, C -Zentrierung, keine 2_1 -Achse parallel b , aber senkrecht dazu eine c -Gleitspiegelebene. Hier wären die Raumgruppen

C2/c oder Cc mögliche Raumgruppen. Die Auswahl der richtigen Raumgruppe kann durch physikalische Eigenschaften des Kristalls geschehen, durch Patterson-Symmetrie, strukturchemische Plausibilität oder aber es wird versucht, die Struktur in allen möglichen Raumgruppen zu lösen. Im Allgemeinen ist dies nur in der richtigen Raumgruppe möglich.^[48]

Das Phasenproblem zu lösen ist eine der Hauptherausforderungen der Röntgenstrukturanalyse. Zur Bestimmung einer Kristallstruktur muss zunächst ein (partielles) Strukturmodell ermittelt werden. Dieser Schritt wird auch Strukturlösung genannt. Hat man die Positionen einiger Atome zugeordnet, wird die Bestimmung der Phasenwinkel der Streuwellen zuverlässiger. Zum Zweck der Strukturlösung wurden Methoden wie die Patterson-Methode oder direkte Methoden entwickelt. Die Patterson-Methode ist gut geeignet für Strukturen, die aus wenigen schweren und vielen leichten Atomen bestehen. Da die Elektronen am Schweratom scharf lokalisiert sind, ist ihr Beitrag so bestimmend, dass ihre Positionen weitestgehend richtig berechnet werden. Die direkten Methoden beruhen auf der Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen den Phasen innerhalb von Reflexgruppen, sie versuchen eine direkte Lösung des Phasenproblems. Das Strukturmodell wird anschließend durch Differenz-Fouriersynthese und Zuordnung von Atomen an Punkten von Elektronendichtemaxima Schritt für Schritt verbessert. Auf diese Weise wird in der Strukturverfeinerung das Strukturmodell optimiert, so dass die berechneten Strukturfaktoren möglichst genau mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Zur Beurteilung der Korrektheit von Strukturmodellen gibt es Zuverlässigkeitsfaktoren, die R-Werte. Der konventionelle R-Wert berechnet sich nach

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_0| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

mit den für die Reflexe hkl beobachteten Strukturfaktoren F_0 und den berechneten Strukturfaktoren F_c . Der konventionelle R-Wert kann jedoch unter bestimmten Umständen höher werden, auch wenn das Strukturmodell genauer wird. Beim gewichteten R-Wert wR wird mit dem Gewicht w berücksichtigt, dass die Reflexe eines Datensatzes mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen werden. Die relative Standardabweichung der vermessenen Intensitäten ist bei schwachen Reflexen höher als bei starken. Der gewichtete R-Wert berechnet sich bei Verfeinerung gegen F_0^2 -Daten nach

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

Beim Gütefaktor (godness of fit, GoF) geht mit der Differenz $m-n$ auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Er berechnet sich nach

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta^2}{m - n}}$$

Mit der Zahl der Reflexe m und der Zahl der Parameter n , sowie der Differenz der Beträge der Strukturformfaktoren oder der beobachteten und gemessenen Intensitäten Δ (abhängig davon ob gegen F_0 oder F_0^2 verfeinert wurde).^[48]

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Führt man das Beugungsexperiment nicht an Einkristallen, sondern beispielsweise an mikrokristallinen Produkten durch, so spricht man von Röntgenpulverbeugung. Da bei Synthesen meist keine Einkristalle, sondern polykristalline Pulver erhalten werden, wird diese Methode oft zur Identifizierung kristalliner Produkte eingesetzt. In einem idealen mikrokristallinen Pulver liegen die Kristallite statistisch orientiert vor. Damit befindet sich jede Netzebenenschar mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in Beugungsbedingung, eine zeitgleiche winkelabhängige Detektierung der Beugung aller Ebenenscharen wird möglich. Anstatt der diskreten Reflexe, wie im Falle der Einkristalldiffraktometrie, beobachtet man die sogenannten Debye-Scherrer-Ringe (Abb. 5).^[48]

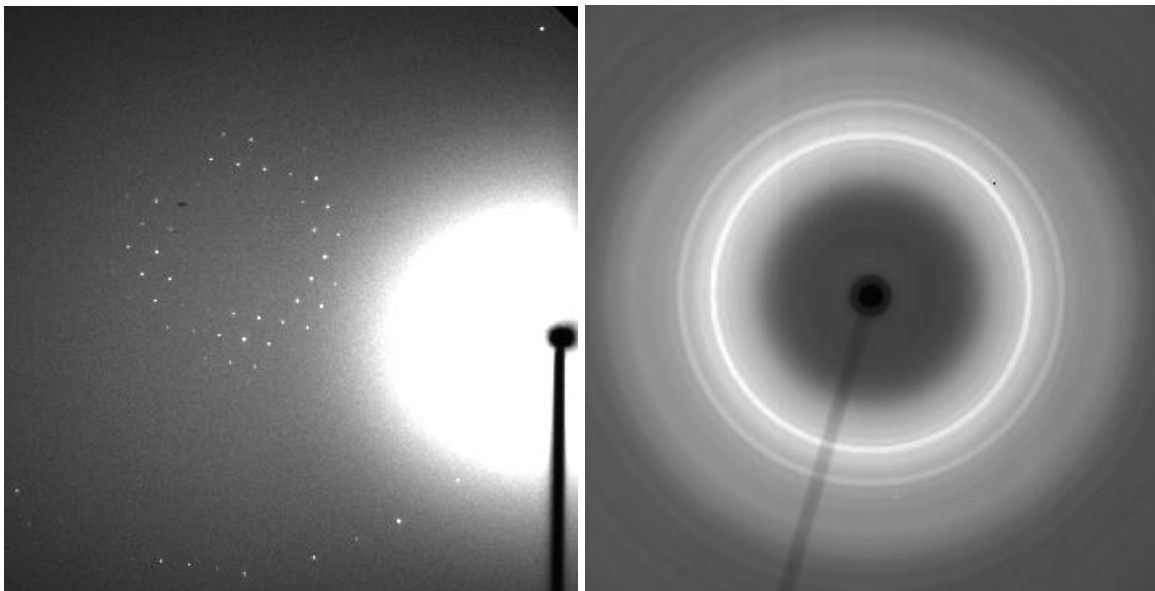


Abb. 5: Links: Ausschnitt eines Beugungsbildes eines Einkristalls (Einzelbild aus Messungen an CAU-14^[82]), Rechts: Röntgenbeugungsbild eines Pulvers (Messungen an MIL-91(Fe), unveröffentlichte Arbeiten). Der dunkle Kreis ist ein stark adsorbierendes Bleiplättchen, welches den Flächendetektor vor dem zu intensiven Primärstrahl schützt, die Befestigung des Plättchens erscheint ebenfalls als dunkler Schatten.

Neben der Reflexintensität spielt auch die Reflexbreite eine wichtige Rolle. Im Fall eines Gitters mit hoher Streuzentrenzahl entsteht bei scharf definierten Beugungswinkeln eine hohe abgebeugte Intensität, im Winkelbereich dazwischen beobachtet man keine Intensität. Unterschreiten die Kristallite eine bestimmte Größe (etwa 10^5 Elementarzellen Kantenlänge und 10^{15} Elementarzellen Kristallvolumen) führt dies zu verbreiteten Reflexen. Durch sehr kleine Kristallite oder geringer Fernordnung können sich die Reflexe stark verbreitern. Sind die Kristalle nicht perfekt statistisch orientiert, beispielsweise im Fall von Nadeln oder Plättchen, verringert dies die Intensität bestimmter Reflexe, man spricht von Textureffekten.^[48]

3.2.3 Strukturverfeinerung aus Röntgenpulverdaten

Oft ist es nicht möglich, geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturbestimmung zu erhalten. Hat man jedoch ein Strukturmodell, lässt sich dieses mittels Rietveld-Methode gegen ein Röntgenpulverdiffraktogramm verfeinern. Da im Falle der Röntgenpulverbeugung viele Reflexe bei einem Beugungswinkel überlagern können, ist die Information, welche man aus einem Diffraktogramm erhält, im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie eher limitiert. Die Überlagerungen beeinträchtigen die Zuordnung der Reflexintensitäten zu bestimmten Netzebenen hkl . Das Pulverdiffraktogramm wird als Menge an Reflexen, teilweise überlappend, auf einem Untergrund verstanden, was die Sichtweise der Rietveld-Verfeinerung als komplexes Kurvenanpassungsproblem erlaubt. Die Parameter der Modellfunktion beschreiben dabei sowohl die Kristallstruktur (fraktionelle Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, Besetzungsfaktoren) als auch das Profil des Pulverdiffraktogramms (Elementarzelle, Profilparameter, Untergrundparameter). Wenn benötigt, können auch Vorzugsorientierung, Absorption und andere Effekte berücksichtigt werden. Wird die Abbildungsfunktion des Pulverdiffraktometers hinreichend gut beschrieben, sind Differenzen des berechneten und beobachteten Pulverdiffraktogramms allein auf Ungenauigkeiten des Strukturmodells zurückzuführen. Die strukturellen Parameter lassen sich iterativ mit der Methode des kleinsten Fehlerquadrates verfeinern. Zuverlässigkeitsfaktoren, analog den R-Werten aus der Einkristallstrukturbestimmung sind der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp}

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(0)} - y_{i(c)})^2}{\sum w_i (y_{i(0)})^2}}$$

mit der Summe der Fehlerquadrate zwischen dem beobachteten Messwert an jedem Punkt des Diffraktogramms $y_{i(0)}$ und dem dort berechneten Wert $y_{i(c)}$, sowie der aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe berechnete Gütefaktor R_{Bragg} .

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{n(o)} - I_{n(c)}|}{\sum I_{n(o)}}$$

Differenzen zwischen dem berechneten und gemessenen Diffraktogramm sollten nach der Verfeinerung verschwunden sein. Für komplexere Strukturen ist die Anzahl an Beugungsdaten oft zu gering, um alle Atomparameter frei zu verfeinern. Dieses Problem kann gelöst werden indem man zusätzliche Informationen zur Verfeinerung beisteuert. Oft haben Teile der Struktur gut bekannte stereochemische Eigenschaften (z.B. ein Phenylring). Diese lassen sich als „rigid bodys“ beschreiben, dabei werden diese als Molekülfragment behandelt, welches innerhalb der Struktur orientiert und positioniert werden kann. Rigid bodys können unterschiedlich aufgestellt werden, je nachdem welche Freiheitsgrade chemisch sinnvoll sind (Bindungslängen, Torsionswinkel, Rotation funktioneller Gruppen...).^{[48],[49]}

4. Strategien zur Synthese poröser Metallphosphonate

4.1 Metallorganische Gerüstverbindungen

Nach Definition der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ist ein MOF (metall organic framework) ein Koordinationsnetzwerk mit organischen Liganden, welches potentielle Hohlräume enthält. Ein Koordinationsnetzwerk ist nach der IUPAC ein Stoff, welcher sich über sich wiederholende Koordinationseinheiten in eine Dimension ausdehnt, mit Verknüpfungen zwischen den Ketten, Ringen o. ä. oder ein sich über Wiederholung der Koordinationseinheiten zweidimensional oder dreidimensional ausdehnender Stoff.^[5] Durch den modularen Aufbau von MOFs wird die isoretikuläre Synthese möglich und prinzipiell auch das Design von MOFs.^{[20],[21]} MOFs sind in der Regel aus einer anorganischen Einheit (beispielsweise Metallionen oder Metall-oxo-Clustern) und einem polyfunktionalisierten organischen Molekül aufgebaut.^{[1],[3],[4]} Die funktionellen Gruppen können dabei beispielsweise Carboxylate, Phosphonate oder auch N-Donor-Gruppen sein. Bei einem Großteil der veröffentlichten MOFs handelt es sich um Metallcarboxylate, deren Stabilität gegenüber Feuchtigkeit oft nicht zufriedenstellend unter anwendungsnahen Bedingungen ist.^[22] Ein Weg zu stabileren Verbindungen ist die Synthese von Metallphosphonaten.^{[23]-[27]} Gründe dafür sind die höhere Ladung und die größere Anzahl von bindenden Atomen der Phosphonatgruppe, sowie die Tendenz mehr als nur eine Metall-Sauerstoff-Bindung pro Sauerstoffatom auszubilden.^[28] Metallphosphonate wurden bereits getestet für Anwendungen wie Protonenleitung,^[29] Ionenaustausch,^[30] Behandlung von radioaktiven Abfall,^[31] Katalyse^{[32],[33]} sowie Adsorption und Trennungsprozesse.^{[34]-[38]}

4.2 Poröse Metallphosphonate

Im Gegensatz zu Metallcarboxylaten ist eine geringere Anzahl poröser Metallphosphonate bekannt (siehe Abb. 6). Die Synthese poröser Metallphosphonate ist eine große Herausforderung, da Metallphosphonate zur Bildung dichter Schichtverbindungen neigen. Auch die Suche nach möglichen porösen Verbindungen ist eine Herausforderung, da Metallphosphonate eine flexible und komplexe Strukturchemie aufweisen (verschiedene Koordinationsmodi und Deprotonierungsstufen) und somit die Bildung von porösen Materialien und deren Struktur sehr viel weniger vorhersagbar ist als die der Metallcarboxylate. Auch die Strukturaufklärung poröser Metallphosphonate kann eine große Herausforderung sein, da aufgrund schneller Präzipitation oft Produkte mit geringer Fernordnung erhalten werden.^{[23]-[28]}

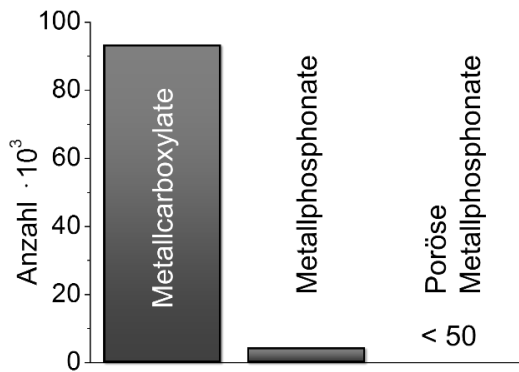


Abb. 6: Ergebnisse einer Suche in der CSD Datenbank (Substruktursuche nach einer an ein Metall koordinierenden Carboxylat-/ Phosphonatgruppe), 13.03.2017 sowie einer Literaturrecherche.

Die ersten permanent porösen Metallphosphonate wurden unter Einsatz von Methylphosphonsäure synthetisiert.^{[50]-[52]} Durch die kurze Methylgruppe wird die Bildung von dichten Schichten verhindert. Die Verbindungen AlMePO- α (Abb. 7) und AlMePO- β (Abb. 8) weisen die gleiche Zusammensetzung ($[Al_2(H_3CPO_3)_3]$) auf. Die Strukturen sind aus oktaedrisch und tetraedrisch umgebenen Aluminiumionen aufgebaut. Diese sind über die Phosphonatgruppen zu einem dreidimensionalen, anorganischen Gerüst verknüpft, welches eindimensionale, hexagonale Kanäle aufweist. Diese werden von den Methylgruppen der Methylphosphonationen gesäumt. Der freie Durchmesser in den Poren beträgt rund 5 Å. Der unterschiedliche Aufbau beider Verbindungen kommt durch eine unterschiedliche Verknüpfung der Aluminiumionen über die Methylphosphonationen zustande.

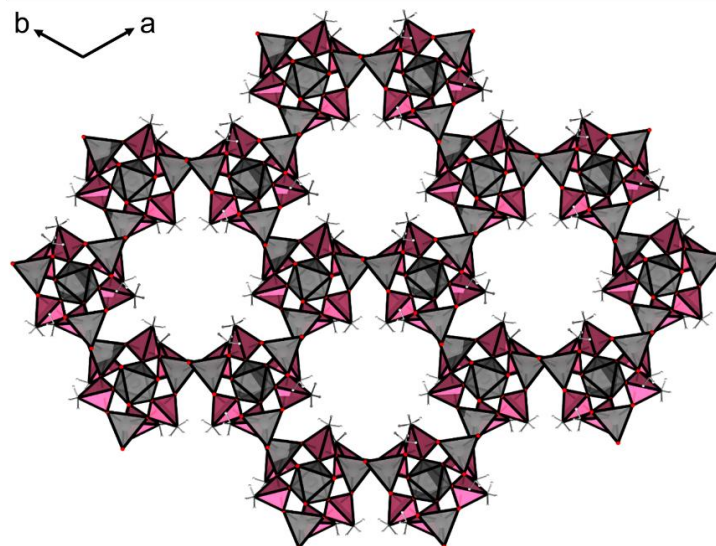


Abb. 7: Blick entlang der eindimensionalen Kanäle entlang der c -Achse von Al-MePO- α $[Al_2(H_3CPO_3)_3]$. PO_3C -Tetraeder in pink, Al-Sauerstoff-Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [51] erzeugt.

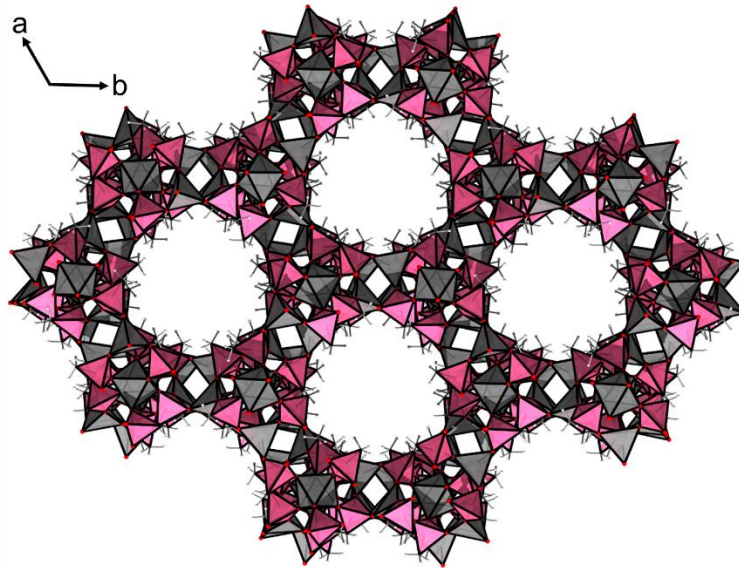


Abb. 8: Blick entlang der eindimensionalen Kanäle entlang der c -Achse von Al-MePO- β $[\text{Al}_2(\text{H}_3\text{CPO}_3)_3]$. PO_3C -Tetraeder in pink, Al-Sauerstoff-Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [52] erzeugt.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen zur Darstellung poröser Metallphosphonate durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Strategien entwickelt um poröse Materialien zu erhalten, in Abb. 9 ist eine Übersicht gezeigt. Folgende Strategien lassen sich unterscheiden:

Ausgehend von unporösen Metallphosphonaten mit Schichtstruktur können Poren geschaffen werden, beispielsweise indem große organische Linkermoleküle durch ein kurzes *Monophosphonat* ersetzt werden, postsynthetische Hydrolyse in einem Mischlinkersystem oder auch sterischen Anspruch der Phosphonsäure (Abb. 9, I, siehe auch Kapitel 4.2.1).

Weitere Strategien sind die Bildung von Schichtstrukturen zu verhindern (siehe Kapitel 4.2.2), indem stickstoffhaltige funktionelle Gruppen in das Phosphonsäuremolekül eingeführt werden (Abb. 9, II), die Nutzung der geometrischen Form nichtlinearer Phosphonsäuren (Abb. 9, III), oder auch die Verwendung von Phosphonsäuremonoestern (Abb. 9, IV). Des Weiteren kann mithilfe von nicht phosphonatbasierten Abstandshaltern Platz zwischen den Metallphosphonatschichten geschaffen werden (Kapitel 4.2.3).

Die Strategien werden in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben.

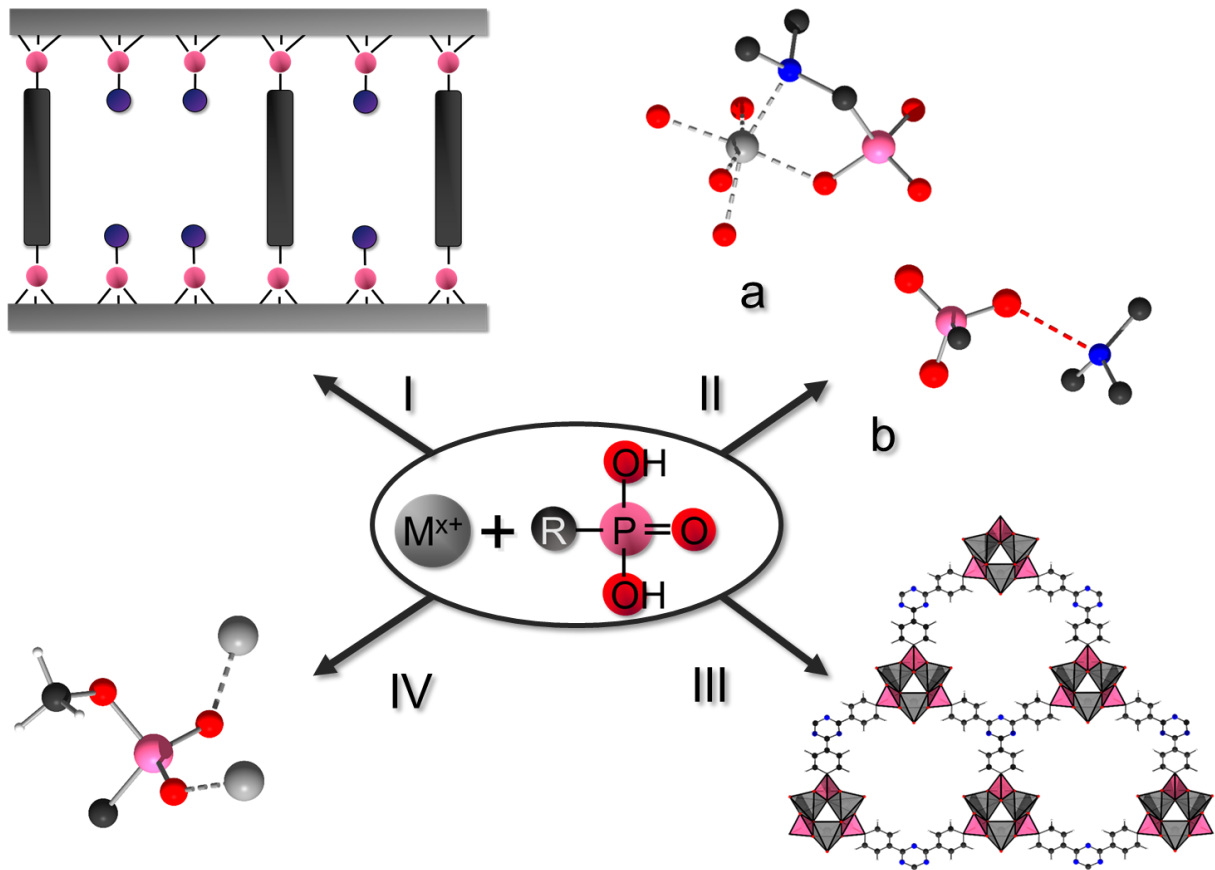


Abb. 9: Wege zur Synthese poröser Metallphosphonate: I) Porosität in einem Metallphosphonat mit Schichtstruktur, II) Verhinderung der Ausbildung des dichten Schichtmotivs durch stickstoffhaltige funktionelle Gruppen, IIa) koordinative Sättigung des Metallions mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen, IIb) Stabilisierung des Gerüsts der porösen Metallphosphonate durch Wasserstoffbrückenbindungen, III) Nutzung der geometrischen Form nichtlinearer Phosphonsäuren, IV) Phosphonsäuremonoester sollen die Synthese Metallcarboxylat-analoger MOFs ermöglichen.

4.2.1 Poröse Metallphosphonate mit Schichtstruktur

Metallphosphonate auf Basis von *Mono-* oder *Diphosphonsäuren* bilden meist dichte Schichtstrukturen.^{[24]-[28]} Diese Chemie wurde vor allem in den 1980er und 1990er Jahren anhand der Zirkoniumphosphonate erforscht.^{[23],[53]-[55]} Diese Verbindungen sind schwer löslich und daraus folgend stabil unter anwendungsnahen Bedingungen. Die Schwerlöslichkeit von Zirkoniumphosphonaten ist jedoch nachteilig in Bezug auf die Strukturaufklärung. So fällt ein Großteil dieser Verbindungen schnell und ohne Fernordnung aus, was die Strukturaufklärung stark erschwert.^[26] Aus Berechnungen basierend auf strukturell ähnlichen Verbindungen lässt sich jedoch oft ein Strukturmodell ableiten, welches anschließend durch experimentelle Methoden wie Röntgenpulverdiffraktometrie, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, thermogravimetrische Messungen und Sorptionsmessungen überprüft werden kann.

Eines der Strukturmodelle basiert dabei auf der Struktur von α -Zirkoniumphosphat (α -ZrP), $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 10, links).^{[56],[57]} Die Struktur von α -ZrP ist aufgebaut aus Einfachschichten von über die Hydrogenphosphationen verknüpften ZrO_6 -Oktaedern. Dabei verbrücken die Hydrogenphosphationen jeweils drei Zirkoniumionen tridentat. In vielen Strukturen von Zirkoniumphosphonaten ist die Verknüpfung der ZrO_6 - und $\text{O}_3\text{P-R}$ -Polyeder (R= OH, Alkyl, Aryl) die Gleiche wie in der Struktur von α -ZrP.^{[53],[54]}

Ein anderes Strukturmodell, das bei der Strukturbestimmung von Zirkoniumphosphonaten eingesetzt wird, leitet sich von der Struktur von γ -Zirkoniumphosphat (γ -ZrP, $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[59] ab (Abb. 10, rechts). Dieses ist aufgebaut aus Doppelschichten von über die Phosphationen verknüpften ZrO_6 -Oktaeder. Jedes Phosphation verknüpft dabei vier Zirkoniumionen, die Dihydrogenphosphationen verknüpfen zwei Zirkoniumionen bidentat. Zur Erstellung eines Strukturmodells basierend auf der Doppelschichtstruktur von γ -Zr kann eine $-\text{OH}$ -Gruppe des Dihydrogenphosphations durch organische Reste ersetzt werden.

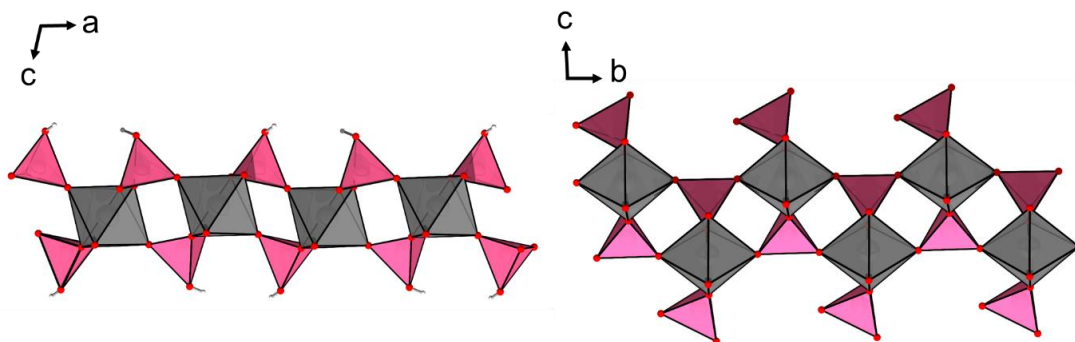


Abb. 10: Links: Strukturausschnitt von α -Zirkoniumphosphat (α -ZrP), $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung wurde anhand der Daten aus Referenz [57] erzeugt), rechts: Strukturausschnitt von γ -Zirkoniumphosphat (γ -ZrP), $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung wurde anhand der Daten aus Referenz [59] erzeugt). Diese Kristallstrukturen werden als Modelle für die Bestimmung der Strukturen von Zirkoniumphosphonaten eingesetzt, wobei OH-Gruppen durch organische Reste ersetzt werden.

Nur wenige Zirkoniumphosphonate weisen Poren auf, in der Regel handelt es sich um dichte Schichtverbindungen. Drei Strategien zur Synthese poröser Metallphosphonatschichtverbindungen werden im Folgenden erläutert.

I) Postsynthetische Hydrolyse

Eine Strategie zur Erzeugung von Porosität in Metallphosphonatschichtverbindungen ist die postsynthetische Hydrolyse. Bereits Anfang der 1980er Jahre wurde diese Strategie von Dines und Kollegen angewendet, diese synthetisierten ein dichtes Mischlinker Zirkoniumphosphonat/Phosphat unter Einsatz von 1,8-Oktyldiphosphonsäure und 1,6-Hexylphosphorsäureester mit der Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PO}(\text{CH}_2)_6\text{OPO}_3)_{0.5}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3)_{0.5}$.^[60] Die Phosphonat und Phosphatesterionen ordnen sich zufällig als Säulen zwischen den α -ZrP Schichten an. Durch postsynthetische Hydrolyse des Phosphatesters entstehen Freiräume zwischen den Schichten, es bildet sich $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3)_{0.5}$ (Abb. 11). Dieses Produkt ist zwar mikroporös, hat jedoch nur eine geringe Fernordnung und eine breite Porenradienverteilung sowie eine relativ geringe scheinbare spezifische Oberfläche nach BET von $49 \text{ m}^2/\text{g}$.

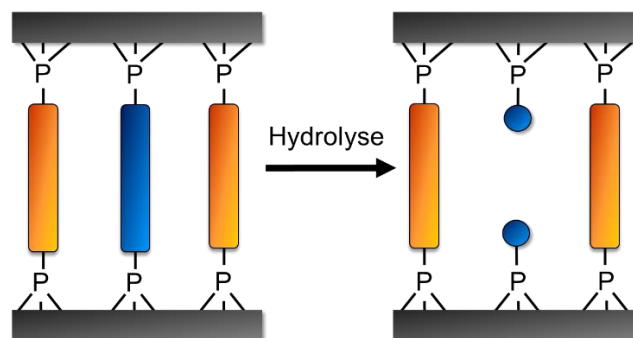


Abb. 11: Schematische Darstellung der Synthese poröser Metallphosphonate durch postsynthetische Hydrolyse, wie beispielsweise in der Hydrolyse von $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PO}(\text{CH}_2)_6\text{OPO}_3)_{0.5}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3)_{0.5}$ zu $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_8\text{PO}_3)_{0.5}$.

II) „Säule mit Basis“ Ansatz

Ein weiterer Ansatz, Platz zwischen den Schichten zu schaffen, ist der „Säule mit Basis“ Ansatz. Dabei soll durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Phosphonsäuren die Anordnung zu dichten Schichten verhindert werden. Die Phosphonsäure soll die Form einer Säule mit Basis aufweisen, damit möglichst viel Platz zwischen den Schichten entsteht. Durch Einsatz von [(3,3',5,5'-Tetramethyl)biphenyl]-4,4'-biphosphonsäure ($\text{H}_4\text{L1}$) wurde ein mikroporöses Zirkoniumphosphonat synthetisiert (Abb. 12).^[61] Die Zusammensetzung ist $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.2}(\text{L1})_{0.4}$ und die scheinbare spezifische Oberfläche nach BET beträgt $375 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch die Struktur dieser Verbindung weist eine geringe Fernordnung auf, das berechnete Strukturmodell dieser Verbindung wurde von der Struktur von α -ZrP abgeleitet.

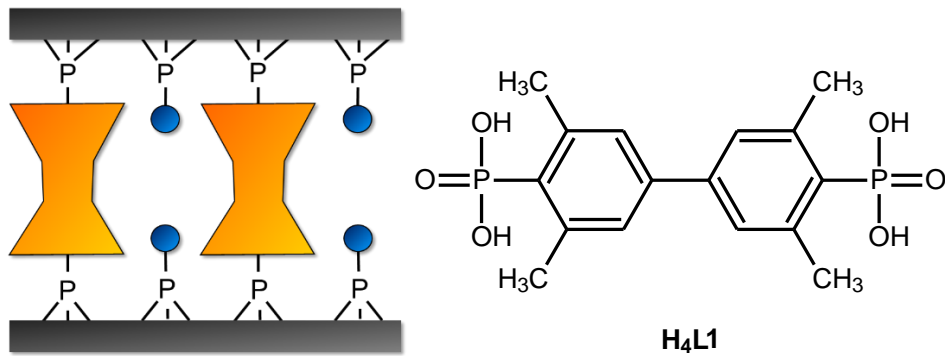


Abb. 12: Schematische Darstellung der Synthese poröser Metallphosphonate durch den „Säule mit Basis“ Ansatz, wie beispielsweise in der Verbindung $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1,2}(\text{L1})_{0,4}$.^[61]

III) Topotaktischer Austausch der Dihydrogenphosphationen von γ -ZrP-Schichten

Der dritte Ansatz Platz zwischen den Schichten zu schaffen beruht darauf, dass abstandhaltende, Diphosphonat-Säulen und nicht verbrückende, kurze Phosphonate, Phosphate oder Phosphite verwendet werden. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise möglich durch Exfoliation von γ -ZrP-Schichten und anschließenden topotaktischen Austausch der Dihydrogenphosphationen mit *Diphosphonaten*, welche als Säulen die Schichten verbrücken (Abb. 13).^[55] Dieser Ansatz wurde von Alberti und Kollegen realisiert, diese ersetzen etwa 28 % der Hydrogenphosphonatgruppen durch *Biphenyl-4,4'-diphosphonsäure* ($\text{H}_4\text{L2}$) und erhielten ein mikroporöses Material der Zusammensetzung $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,72}(\text{H}_2\text{L2})_{0,14}$ mit einem Mikroporenvolumen von $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einer scheinbaren spezifischen Oberfläche von $320 \text{ m}^2/\text{g}$.^[62] Auch dieses Material weist eine geringe Fernordnung auf.

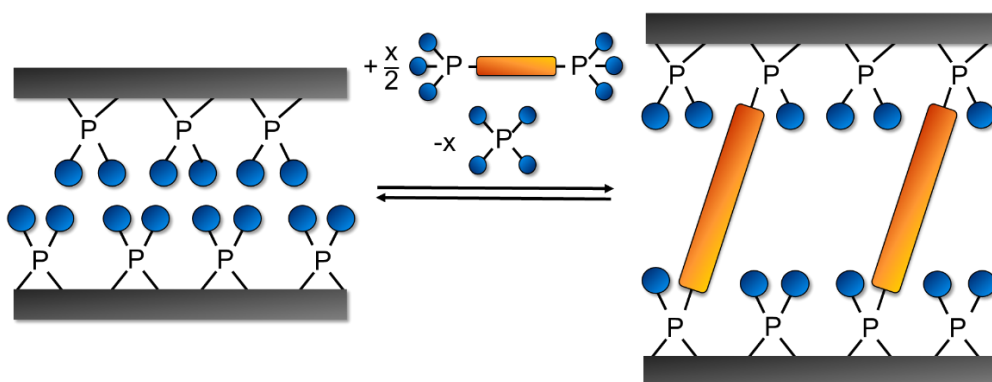


Abb. 13: Schematische Darstellung eines topotaktischen Austauschs der Dihydrogenphosphationen in γ -ZrP mit *Diphosphonaten*. Es entsteht eine Verbindung mit verbrückenden Säulen und kurzen, nicht verbrückenden Molekülen. In blau sind $=\text{O}$, $-\text{OH}$ und $-\text{O}^-$ Gruppen dargestellt.

Durch den Ansatz, Platz zwischen den Schichten zu schaffen, lassen sich mikroporöse Verbindungen synthetisieren, welche oft eine große thermische und chemische Stabilität aufweisen. Jedoch liegen diese Materialien meist nur mit geringer Fernordnung vor, was die Strukturaufklärung erschwert. Des Weiteren ist die Porenradienverteilung eher breit, was die Materialien für größenspezifische Anwendungen (Siebeffekt) weniger geeignet macht. Auch die scheinbaren spezifischen Oberflächen und Mikroporenvolumina sind meist geringer als die der im Folgenden vorgestellten Materialien.

4.2.2 Verhinderung der Ausbildung des Schichtmotives

Durch die Verhinderung der Ausbildung des anorganischen Schichtmotives werden, im Gegensatz zu porösen Schichtphosphonaten, oft hochkristalline Materialien erhalten. Im Folgenden sind poröse Metallphosphonate mit dreidimensionalem Gerüst ohne anorganisches Schichtmotiv beschrieben, deren permanente Porosität durch Gassorptionsmessungen nachgewiesen wurde. Dabei wird zunächst auf die Verhinderung der Ausbildung des Schichtmotives bei Verwendung von *D*iphosphonsäuren eingegangen. Ein Ansatz ist das Einbringen einer Aminogruppe in ein flexibles, da nicht-aromatisches Linkermolekül. Dieses ist in der Lage durch Wasserstoffbrückenbindungen eine poröse Struktur zu stabilisieren (Kapitel 4.2.2.1). Außerdem wird es so möglich durch Koordination des Stickstoffatoms an das Metallion die Ausbildung von Schichten zu verhindern (Kapitel 4.2.2.1). Auch durch den Einsatz von starren Linkern kann die Kombination einer Monophosphonsäure mit einem Triazol Ring zur Koordination von Stickstoff an das Metallion und zu einer porösen Verbindung führen (Kapitel 4.2.2.1). Die Verwendung von Phosphonsäuremonoestern zur Synthese poröser Metallphosphonate soll die Synthese Metallcarboxylat-analoger MOFs ermöglichen (Kapitel 4.2.2.2). Aber auch durch die geometrische Form einer *Tri*- oder *Tetra*phosphonsäure mit aromatischen Systemen lässt sich die Bildung eines Schichtmotives verhindern (Kapitel 4.2.2.3).

4.2.2.1 Phosphonsäuren mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen

Poröse Metallphosphonate wurden durch Verwendung einer nicht-aromatischen Phosphonsäure mit Aminogruppe sowie einer Monophosphonsäure mit Triazolfunktion erhalten. Im ersten Fall kann zwischen Kristallstrukturen mit an das Metallion koordinierten Aminogruppen und nicht an das Metallion koordinierten Aminogruppen unterschieden werden.

I) Nicht an das Metallion koordinierende Aminogruppe

Durch Verwendung einer nicht-aromatischen Phosphonsäure mit Aminofunktionalität konnten permanent poröse Metallphosphonate synthetisiert werden. Im Fall der nicht an das Metallion koordinierenden Aminogruppen wird das Gerüst der porösen Metallphosphonate durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem protonierten Stickstoffatom und einer freien P=O-Gruppe stabilisiert, diese wirken strukturdirigierend.^[40]

Der erste permanent und strukturell poröse MOF, welcher unter Einsatz einer *D*iphosphonsäure erhalten wurde, ist MIL-91 (Material Institut Lavoisier), mit der Zusammensetzung $[\text{MOH}_n(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, $n = 1$, $x \sim 3$, oder $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, $n = 0$, $x \sim 4.5$).^{[1],[63]-[65]} Die Struktur von MIL-91 ist aus drei oder vierwertigen Metallionen und N, N'-Piperazin**is**methylenhydrogenphosphonat ($\text{H}_2\text{L}_3^{2-}$ -Ionen) aufgebaut. Die Metallionen in der Struktur von MIL-91 sind oktaedrisch umgeben, vier der koordinierenden Sauerstoffatome sind

an vier verschiedene Phosphonatgruppen gebunden und zwei sind verbrückende Hydroxid-, beziehungsweise Oxidionen. Die MO_6 -Polyeder sind $\mu\text{-OH}^-$ bzw. $\mu\text{-O}^{2-}$ eckenverknüpft zu Ketten, welche über verbrückende Phosphonatgruppen weiter stabilisiert werden (Abb. 14, links). Jede Kette ist mit vier anderen über die Linkermoleküle verknüpft (Abb. 14, rechts), wodurch Kanäle mit einem Durchmesser von etwa 3.5 \AA ausgebildet werden (Abb. 15). Die Aminogruppen des Linkermoleküls sind protoniert und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu nicht koordinierenden P=O Gruppen aus (Abb. 16). MIL-91(Al) und MIL-91(Ti) sind permanent poröse Verbindungen. Sie könnten aufgrund einer signifikant hohen Aufnahme von CO_2 im Niederdruckbereich (0 bis 0.3 bar) sowie einer relativ hohen Adsorptionenthalpiedifferenz für CO_2/CH_4 und CO_2/N_2 Gemische in einem weiten Druckbereich bis etwa 20 bar für die CO_2 Lagerung oder Abtrennung interessant sein.^{[63][64]}

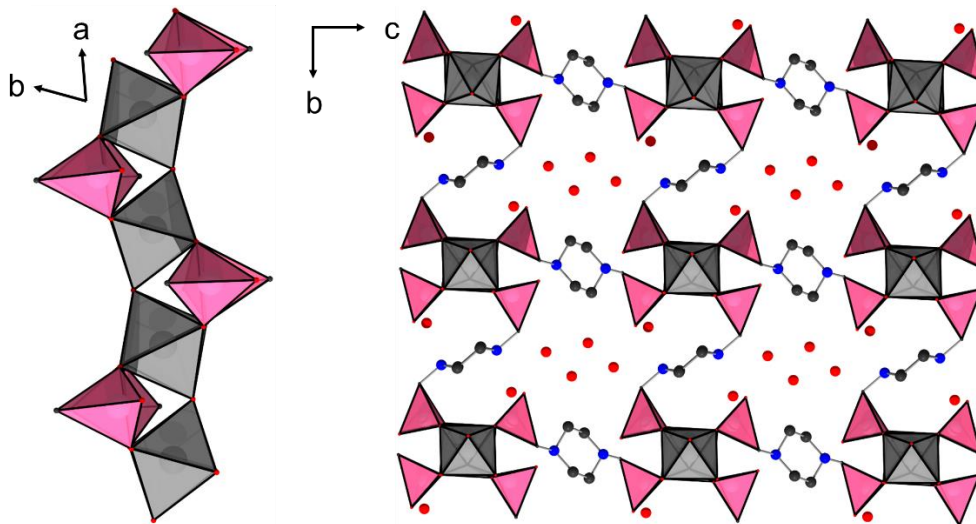


Abb. 14: Kristallstruktur von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L3})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MIL-91(Al)), links: Kette aus eckenverknüpften $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ Oktaedern, verbrückt über Phosphonatgruppen, rechts: Ansicht der Kristallstruktur entlang der *a*-Achse. PO_3C -Tetraeder in pink, AlO_6 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [1] erzeugt.

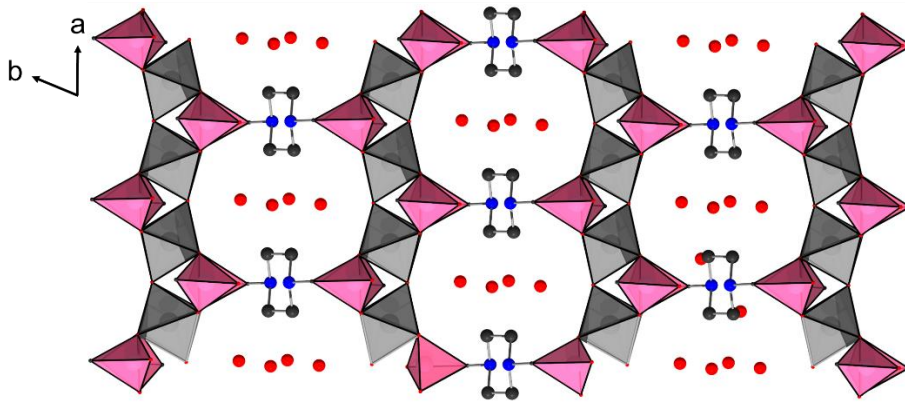


Abb. 15: Kristallstruktur von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MIL-91(Al)): Sicht entlang der c -Achse. PO_3C -Tetraeder in pink, AlO_6 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [1] erzeugt.

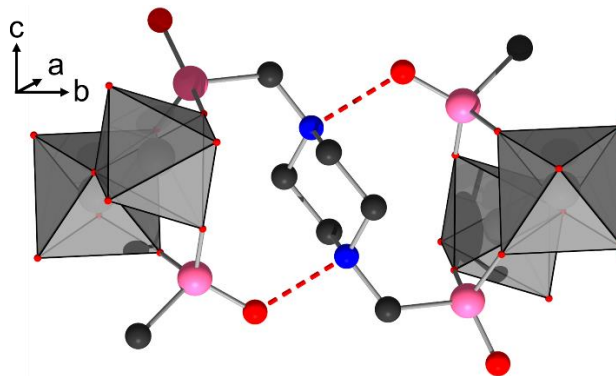


Abb. 16: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MIL-91(Al)). Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der protonierten Aminogruppe und der nicht ans Metallion koordinierten $\text{P}=\text{O}$ Gruppe ist rot gestrichelt dargestellt. AlO_6 -Polyeder in grau, P-Atome in pink, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [1] erzeugt.

Ein weiteres poröses Metall d phosphonat ist STA-13 (St. Andrews Microporous Material), mit der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd-Yb}, \text{Sc}$ und $\text{H}_4\text{L}_4 = \text{N,N}'\text{-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure)}$).^[67] Die oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebenen Metallionen werden ausschließlich über die Phosphonatgruppen zu Ketten entlang der c -Achse verknüpft (Abb. 17, links). Dabei stammt jedes koordinierende Sauerstoffatom von einer anderen Phosphonatgruppe. Jede Phosphonatgruppe verknüpft zwei benachbarte Metallionen, das dritte Sauerstoffatom koordiniert nicht. Jede Kette ist mit drei anderen Ketten über die Linkermoleküle verknüpft, wodurch sich eine hexagonale Anordnung von Kanälen entlang der c -Achse ergibt (Abb. 17, rechts). Die protonierte Aminogruppe bildet Wasserstoffbrückenbindungen zur nicht koordinierenden $\text{P}=\text{O}$ Gruppe aus (Abb. 18).

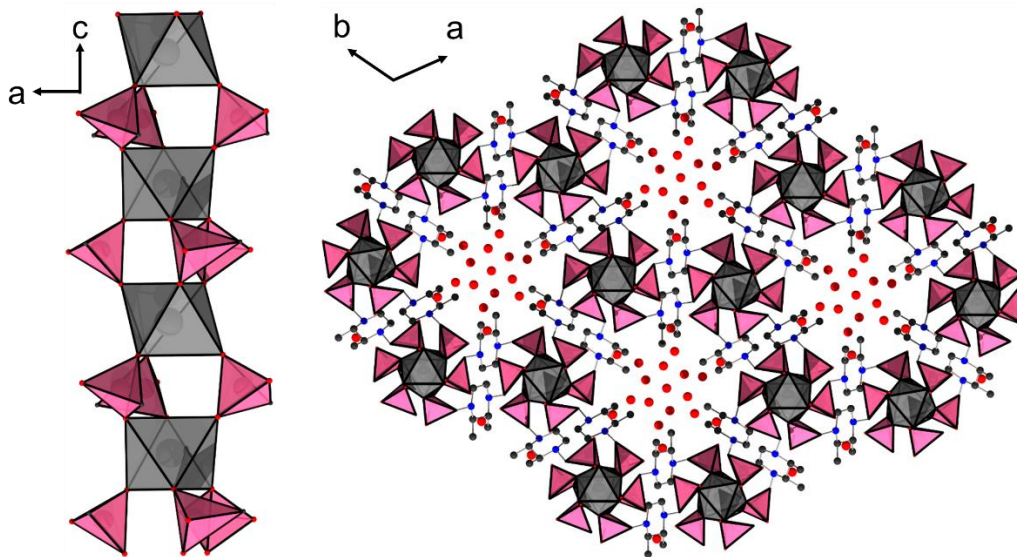


Abb. 17: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[Y_2(H_2L_4)_3] \cdot 7H_2O$ (Y-STA-13): links: Ketten aus oktaedrisch umgebenen Yttriumionen und Phosphonatgruppen, rechts: hexagonal angeordnete, mit Wassermolekülen gefüllte Kanäle von etwa 3 Å Durchmesser. Die Methylgruppe des Linkermoleküls ist fehlgeordnet. PO_3C -Tetraeder in pink, YO_6 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [67] erzeugt.

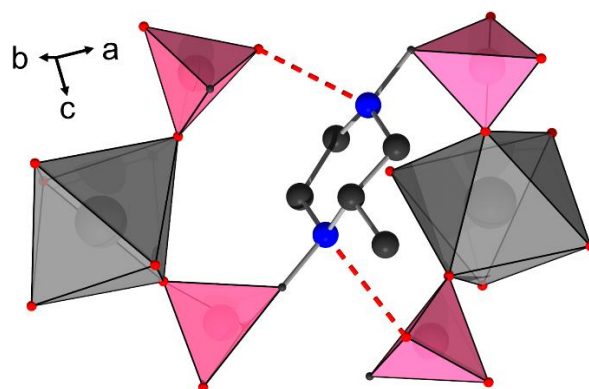


Abb. 18: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[Y_2(H_2L_4)_3] \cdot 7H_2O$ (Y-STA-13): Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der protonierten Aminogruppe und der nicht ans Metallion koordinierten P=O Gruppe ist rot gestrichelt dargestellt. Die Methylgruppe des Linkermoleküls ist fehlgeordnet. PO_3C -Tetraeder in pink, YO_6 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [67] erzeugt.

II) An das Metallion koordinierende Aminogruppe

Eine weitere Möglichkeit die Ausbildung des Schichtmotivs zu verhindern, ist die koordinative Sättigung des Metallions mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Das erste Beispiel für das Gelingen dieses Ansatzes wurde in der Verbindung STA-12 (St. Andrews Microporous Material) $[M_2(H_2O)_2(L3)] \cdot xH_2O$, mit $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$ und $H_4L3 = N,N'$ -Piperazinbismethylenphosphonsäure gezeigt.^{[68],[69]} Das Linkermolekül koordiniert mit den Phosphonatgruppen und der Aminogruppe an die Metallionen (Abb. 19). Die Struktur ist aus Ketten kantenverknüpfter NiO_5N Oktaeder aufgebaut (Abb. 20, links). Dabei stammen vier Sauerstoffatome von verschiedenen Phosphonatgruppen und eines von einem koordinierenden Wassermolekül. Jede Phosphonatgruppe koordiniert mit zwei Sauerstoffatomen an jeweils zwei unterschiedliche Nickelionen, insgesamt also an vier unterschiedliche Nickelionen. Jede Kette ist über die Linkermoleküle mit jeweils drei anderen Ketten verbunden, wodurch sich ein hexagonales Netzwerk aus eindimensionalen wabenförmigen Kanälen mit einem freien Durchmesser von ungefähr 10 Å ergibt (Abb. 20, rechts).

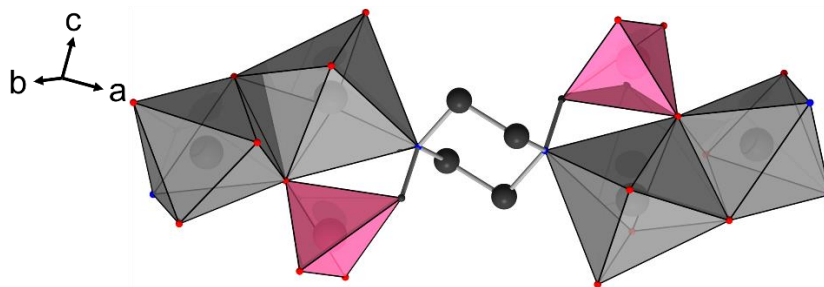


Abb. 19: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[Ni_2(H_2O)_2(L3)] \cdot xH_2O$ (Ni-STA-12). Das Linkermolekül N,N' -Piperazinbismethylenphosphonat ($L3^{4-}$) koordiniert sowohl mit den Phosphonatgruppen als auch mit der Aminogruppe an das Nickelion. PO_3C -Tetraeder in pink, NiO_5N -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [68] erzeugt.

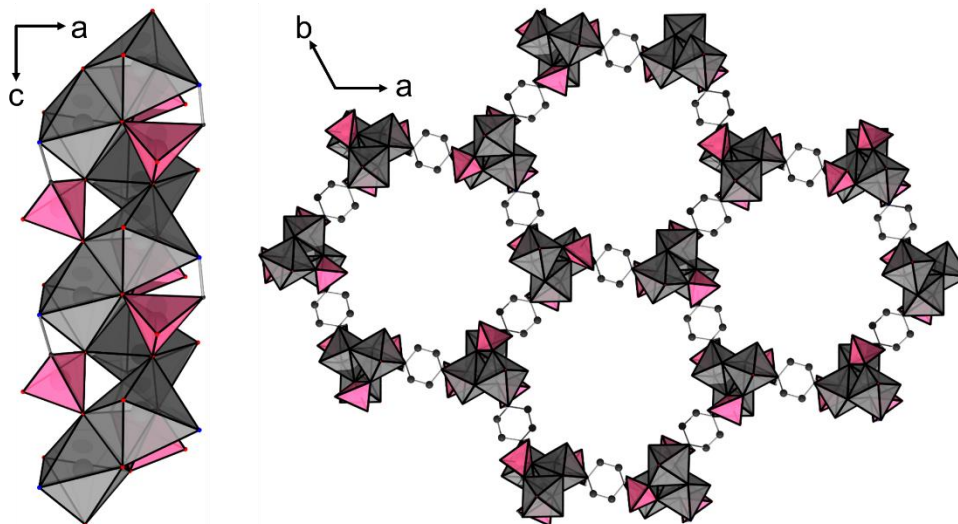


Abb. 20: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ni-STA-12). Links: Ketten aus kantenverknüpften NiO_5N -Polyedern, die über Phosphonatgruppen zusätzlich verknüpft sind, rechts: Sicht entlang der vollständig geleerten eindimensionalen Kanäle. PO_3C -Tetraeder in pink, NiO_5N -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau und O-Atome in rot dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [68] erzeugt.

Mit STA-16 ($[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}5)] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{H}_4\text{L}5 = N,N'$ -4,4'-bipiperidinbis-(methylenphosphonsäure)) gelang zum ersten Mal auf dem Gebiet der porösen Metallphosphonate die gezielte Synthese einer isoretikulären porösen Verbindung.^[39] STA-16 ist isoretikulär zu STA-12 und beide Verbindungen weisen somit die gleiche Topologie (Verknüpfung der Baueinheiten) auf. Durch das größere bipiperidinbasierte Linkermolekül wird ein größerer Porendurchmesser (ungefähr 18 Å anstatt 10 Å) erreicht.

III) Kombination einer Monophosphonsäure mit einer Triazolgruppe

Eine weitere Strategie, die sich bei der Synthese poröser Metallphosphonate als erfolgreich erwiesen hat, ist die Funktionalisierung einer Phenylphosphonsäure mit einem Triazolring, welcher Stickstoffatome als Donoratome einbringt. In der Kristallstruktur von $[\text{La}_3(\text{L}6)_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (mit $\text{L}6^{2-} = 4\text{-(4H-1,2,4-Triazol-4-yl)phenylphosphonat}$)^[70] koordinieren sowohl die Phosphonatgruppe des Linkermoleküls als auch der Triazolring an die Lanthanionen. In Abb. 21 sind die vier kristallografisch unabhängigen Triazolphenylphosphonationen zu erkennen. Die Lanthanionen sind neunfach von Sauerstoff und Stickstoffatomen koordiniert. Dabei koordinieren die Linkermoleküle mit jeweils zwei, einem oder keinem Stickstoffatom. In Abb. 22 ist die anorganische Baueinheit der Kristallstruktur zu erkennen, jeweils sechs Lanthan-Sauerstoff-Stickstoff-Polyeder sind kantenverknüpft. Diese hexanuklearen Cluster werden über die Phosphonatgruppen zu

Säulen entlang der *c*-Achse verbrückt. Jede Säule ist über die Linkermoleküle mit vier anderen Säulen verknüpft (Abb. 22, rechts), es ergeben sich eindimensionale Kanäle entlang der *c*-Achse. Die kleineren Kanäle sind mit Chloridionen besetzt, die großen Kanäle haben einen Durchmesser von ungefähr 19 Å. Das Material ist permanent porös gegenüber Wasser und wurde als fester Protonenleiter getestet.^[70]

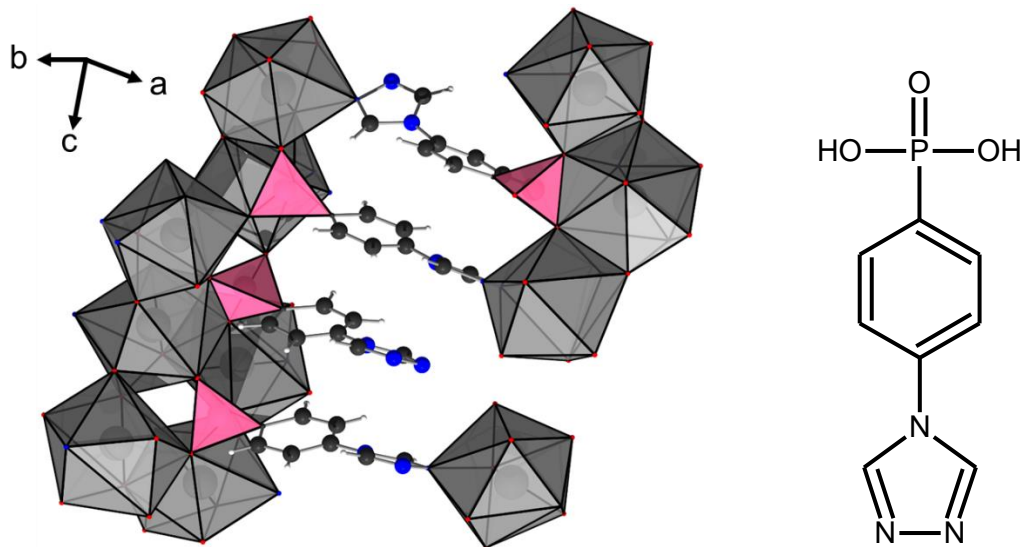


Abb. 21: Links: Die vier kristallografisch unabhängigen Triazolphenylphosphonatanionen in der Kristallstruktur von [La₃(L6)₄(H₂O)₆]Cl·xH₂O. Die Fehlordnung der Linkermoleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PO₃C-Tetraeder in pink, Lanthan-Sauerstoff-Stickstoff-Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [70] erzeugt. Rechts: 4-(4H-1,2,4-Triazol-4-yl)phenylphosphonsäure (H₂L6).

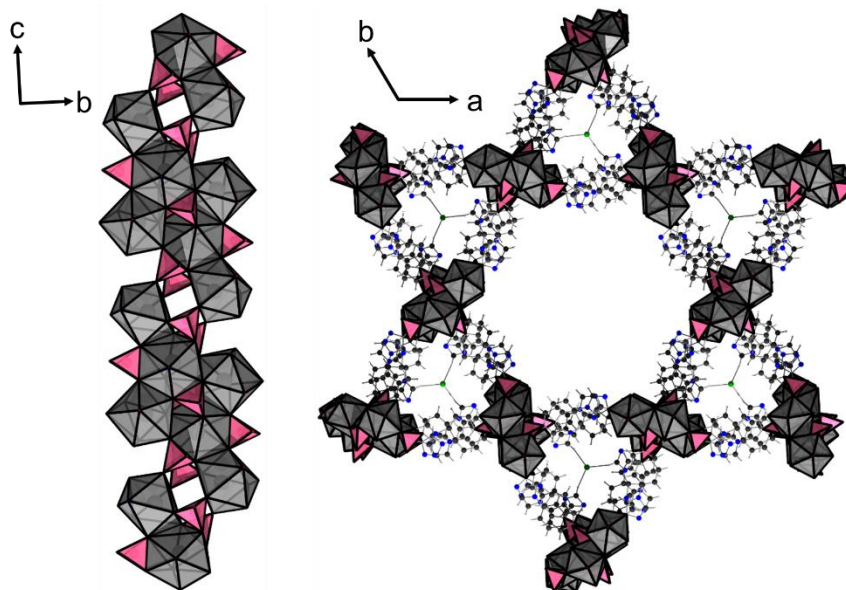


Abb. 22: Kristallstruktur von $[\text{La}_3(\text{L6})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Links: Säulen von über die Phosphonatgruppen verknüpften hexanuklearen Clustern aus kantenverknüpften Lanthan-Sauerstoff-Stickstoff-Polyedern, rechts: Sicht entlang der c -Achse auf die eindimensionalen Kanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 19 \AA . Die Fehlordnung der Linkermoleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PO_3C -Tetraeder in pink, Lanthan-Sauerstoff-Stickstoff-Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau, O-Atome in rot, Cl-Atome in grün und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [70] erzeugt.

Die Strategie, Stickstoffatome in Form einer Triazolgruppe einzubringen, war mit der Synthese eines weiteren mikroporösen Metallphosphonates erfolgreich. In der Kristallstruktur von $[\text{Co}_4(\text{L6})_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)_{0.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$,^[71] mit $\text{L6}^{2-} = 4\text{-}(4\text{H-}1,2,4\text{-triazol-}4\text{-yl})\text{phenylphosphonat}$, sind drei oktaedrisch umgebene Cobaltionen über ein μ_3 -Hydroxidion zu einer trimeren Einheit verknüpft (Abb. 23, oben links). Die drei CoO_4N_2 Oktaeder werden untereinander über die Triazolringe verbrückt. Entlang der c -Achse werden die trimeren Einheiten über die Phosphonatgruppen mit einem trigonal prismatisch umgebenen Cobaltion verknüpft (Abb. 23, unten). Das Linkermolekül verknüpft durch Koordination zweier Stickstoffatome des Triazolringes und zweier Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe die anorganischen Säulen (Abb. 23, oben rechts). Jede Säule wird über die Linkermoleküle mit drei anderen Säulen verbrückt und es ergeben sich eindimensionale Kanäle entlang der c -Achse mit einem Durchmesser von etwa 13 \AA (Abb. 24).

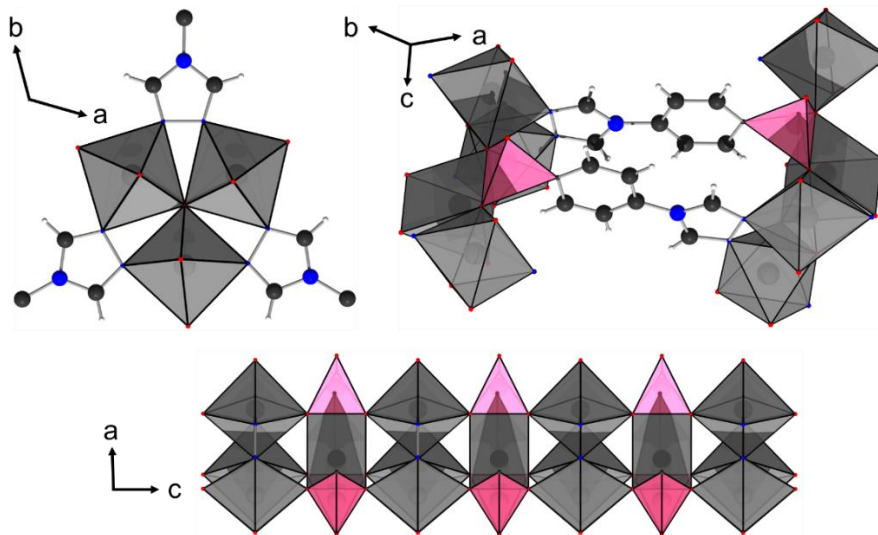


Abb. 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Co}_4(\text{L6})_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)_{0.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, oben links: trimere Einheit bestehend aus über ein Hydroxidion verknüpften CoO_4N_2 Oktaedern, verbrückt über Triazolringe, oben rechts: Verbrückung der anorganischen Säulen über die Linkermoleküle, unten: Verknüpfung der trimeren Einheiten mit einem trigonal prismatisch umgebenen Cobaltion über die Phosphonatgruppen zu Säulen entlang der c -Achse. Die Fehlordnung der Linkermoleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PO_3C -Tetraeder in pink, CoO_4N_2 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [71] erzeugt.

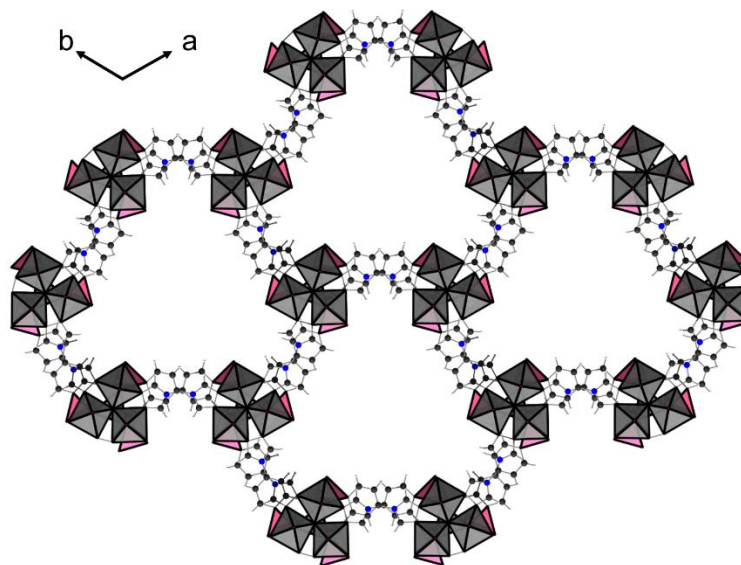


Abb. 24: Sicht auf die eindimensionalen Kanäle in der Kristallstruktur von $[\text{Co}_4(\text{L6})_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)_{0.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Die Fehlordnung der Linkermoleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PO_3C -Tetraeder in pink, CoO_4N_2 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, N-Atome in blau, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [71] erzeugt.

4.2.2.2 Phosphonsäure Monoester

Die Verwendung von Phosphonsäuremonoestern zur Synthese poröser Metallphosphonate soll die Synthese Metallcarboxylat-analoger MOFs ermöglichen.^{[72],[73]} Da nur eine Säurefunktion der Phosphonsäure verestert wird, steht in der Theorie eine bidentate, einfach geladene funktionelle Gruppe zur koordinativen Bindung zur Verfügung, sehr ähnlich zur Carboxylat-Gruppe. Im Jahr 2011 gelang es Iremonger et. al. eine poröse 3D-Gerüstverbindung auf Basis von 1,4-Benzoldiphosphonsäure-*bis(monomethylester)* (H_2L7) herzustellen.^[72] $CuL7$ ist aus CuO_4 -Polyedern aufgebaut, welche über die Phosphonat-Gruppen zu Ketten verknüpft werden (Abb. 25, links). Jede Kette wird über die Linkermoleküle mit vier weiteren Ketten verbunden, es bilden sich eindimensionale Kanäle entlang der c -Achse, welche von Methylestergruppen gesäumt werden (Abb. 25, rechts). $CuL7$ ist unporös gegenüber Stickstoff, nimmt allerdings 1.38 mmol/g CO_2 bei 1200 mbar und 273 K auf. Im gleichen Jahr wurde die ebenfalls poröse 2D-Gerüstverbindung $ZnL7$ veröffentlicht, welche 2.8 mmol/g CO_2 bei 1000 mbar und 195 K aufnimmt.^[73] Mit BaH_2L8 ($H_4L8 = \text{Tetraethyl-1,3,6,8-pyrentetraphosphonsäure}$), im Folgenden CALF-25 genannt (CALF steht für Calgary Framework) wurde erstmals mit dieser Methode ein MOF synthetisiert, welcher in der Lage ist Stickstoff aufzunehmen.^[74] Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt $a_{BET} = 385 \text{ m}^2/\text{g}$. In CALF-25 ist das Barium Ion von acht Sauerstoffatomen aus den Phosphonatmonoestergruppen umgeben. Die kantenverknüpften BaO_8 -Polyeder bilden eindimensionale Ketten entlang der c -Achse (Abb. 26, links). Jede Kette ist über die Linkermoleküle mit vier anderen Ketten verknüpft, wodurch sich eindimensionale, rechteckige Kanäle (Durchmesser ungefähr 4.6 Å·3.9 Å) parallel zu den Ketten ergeben (siehe Abb. 26, rechts).

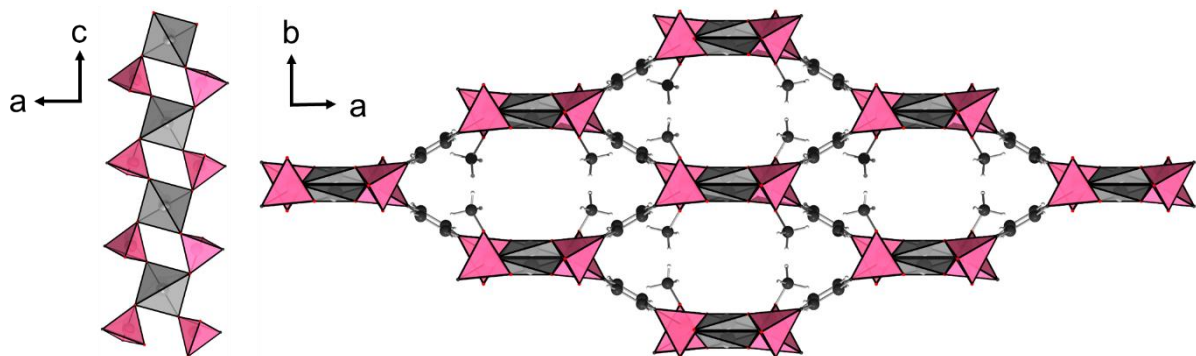


Abb. 25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CuL7$. Links: Ketten von über die Phosphonatgruppen verknüpften CuO_4 -Polyedern. Rechts: Sicht entlang der eindimensionalen, von Methylestergruppen gesäumten Kanäle. PO_3C -Tetraeder in pink, CuO_4 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [72] erzeugt.

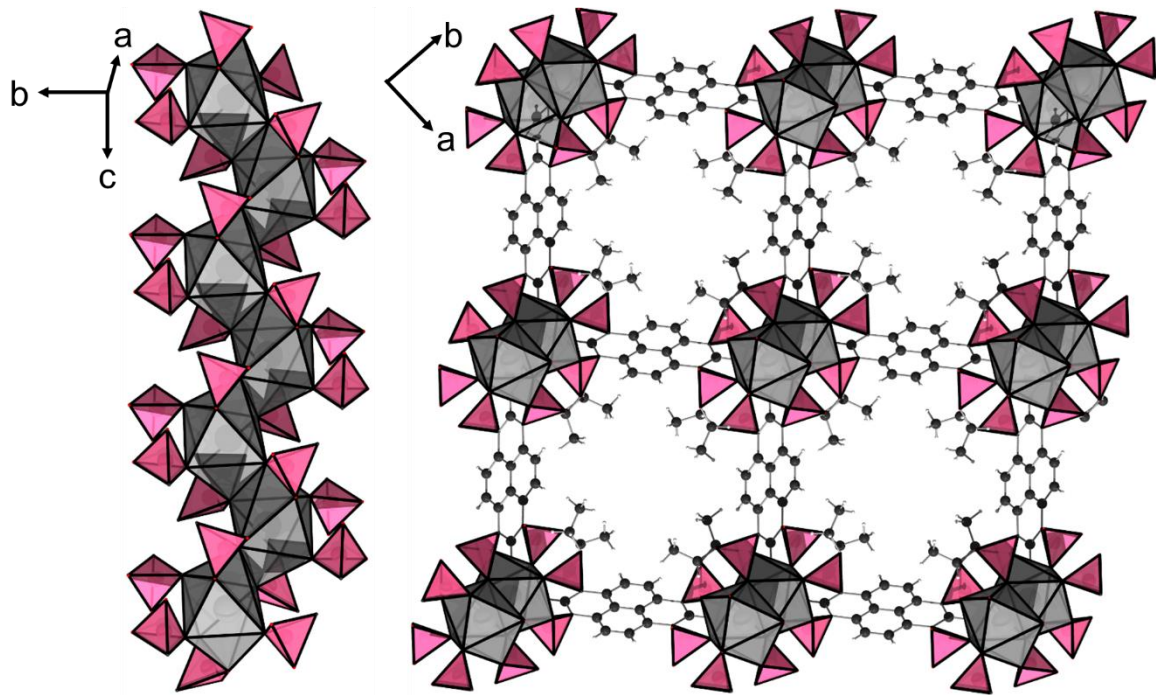


Abb. 26: Kristallstruktur von CALF-25 ($\text{BaH}_2\text{L8}$). Links: 1D-Ketten von kantenverknüpften BaO_8 -Polyedern mit Phosphonatmonoestergruppen, rechts: Sicht entlang der eindimensionalen, von Ethylestergruppen gesäumten Kanäle. PO_3C -Tetraeder in pink, BaO_8 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [73] erzeugt.

4.2.2.3 Nutzung der geometrischen Form nichtlinearer Phosphonsäuren

Metallphosphonate auf Basis von linearen *Diphosphonsäuren* bilden meist dichte Schichtstrukturen.^{[24]-[28]} Durch Verwendung von *Tri-* oder *Tetraphosphonsäuren* lässt sich die Ausbildung des Schichtmotivs verhindern.^{[27],[28]} Dabei wird der Einbau des Linkermoleküls in dichte Schichtverbindungen durch seine nichtlineare Geometrie verhindert. Die Flexibilität des Linkermoleküls wird dabei meist durch Phenylgruppen eingeschränkt.

I) *Tetraphosphonsäuren*

Das poröse Kupferphosphonat $[\text{Cu}_3(\text{H}_3\text{L9})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ basiert auf der *Tetraphosphonsäure* 1,3,5,7-*Tetrakis*(4-phenylphosphonsäure)-adamantan ($\text{H}_8\text{L9}$).^[75] Die anorganische Baueinheit ist aus quadratisch pyramidal umgebenen Kupferionen aufgebaut. Eckenverknüpfung der CuO_5 -Polyeder über ein μ_3 -Hydroxidion führt zur Bildung von trimeren Einheiten der Zusammensetzung $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_9$ (Abb. 27, links). Neben dem Hydroxidion koordiniert ein Wassermolekül an jedes Kupferion, die übrigen Sauerstoffatome gehören zu Phosphonatgruppen, welche die Kupferionen untereinander verbrücken (Abb. 27, rechts). Die trimeren Einheiten werden durch vier Linkermoleküle mit zwölf weiteren trimeren Einheiten zu einem Diamant-Netzwerk verknüpft (Abb. 28). Dadurch entstehen Poren, in welche weitere Linkermoleküle und trimere anorganische Einheiten passen, die Verbindung ist aus zwei interpenetrierten Netzwerken aufgebaut.

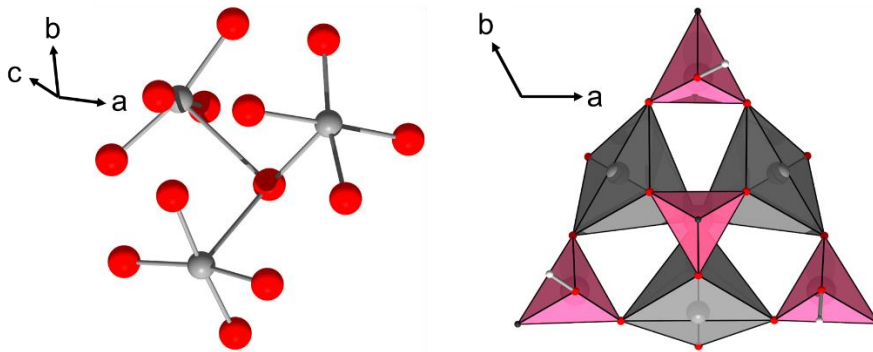


Abb. 27: Anorganische Baueinheit von $[\text{Cu}_3(\text{H}_3\text{L9})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, links: anorganische trimere $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_9$ Einheiten, rechts: anorganische trimere Einheit mit Phosphonatgruppen. PO_3C -Tetraeder in pink, CuO_5 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [75] erzeugt.

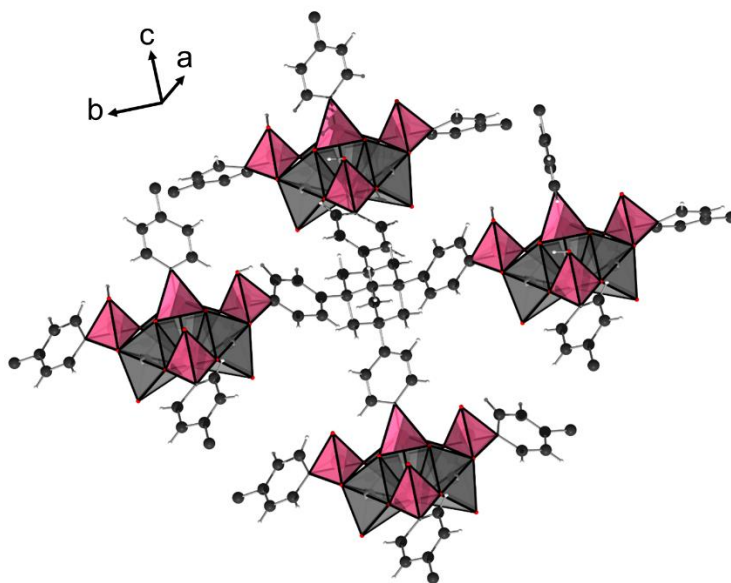


Abb. 28: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{H}_3\text{L9})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Verknüpfung der anorganischen Baueinheiten durch ein Linkermolekül. Die Fehlordnung der Phenylgruppen wurde der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. PO_3C -Tetraeder in pink, CuO_5 -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [75] erzeugt.

II) Triphosphonsäuren

Im Gegensatz zur Verwendung von *Tetraphosphonsäuren* führte der Einsatz von *Triphosphonsäuren* bereits zu neun permanent porösen Verbindungen (Tabelle 2) welche meist eine wabenartige Struktur aufweisen.^{[76]-[83]} Die verwendeten Linkermoleküle sind in Abb. 29 gezeigt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der *Triphosphonat* basierten, permanent porösen Metallphosphonate.

Abkürzung	Zusammensetzung	
-	$[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$	[76]
-	$[\text{Al}(\text{H}_3\text{TMBTMP})(\text{H}_2\text{O})]$	[77]
UPG-1	$[\text{Zr}(\text{H}_4\text{TTBMP})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[78]
-	$[\text{M}_4(\text{H}_2\text{PPP})_2(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M= Ba^{2+} , Sr^{2+})	[79]
CALF-28	$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 4.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[80]
CALF-31	$[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[81]
CAU-14	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[82]
CAU-25	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	[83]
-	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[Diese Arbeit, Kapitel 5.2.3]

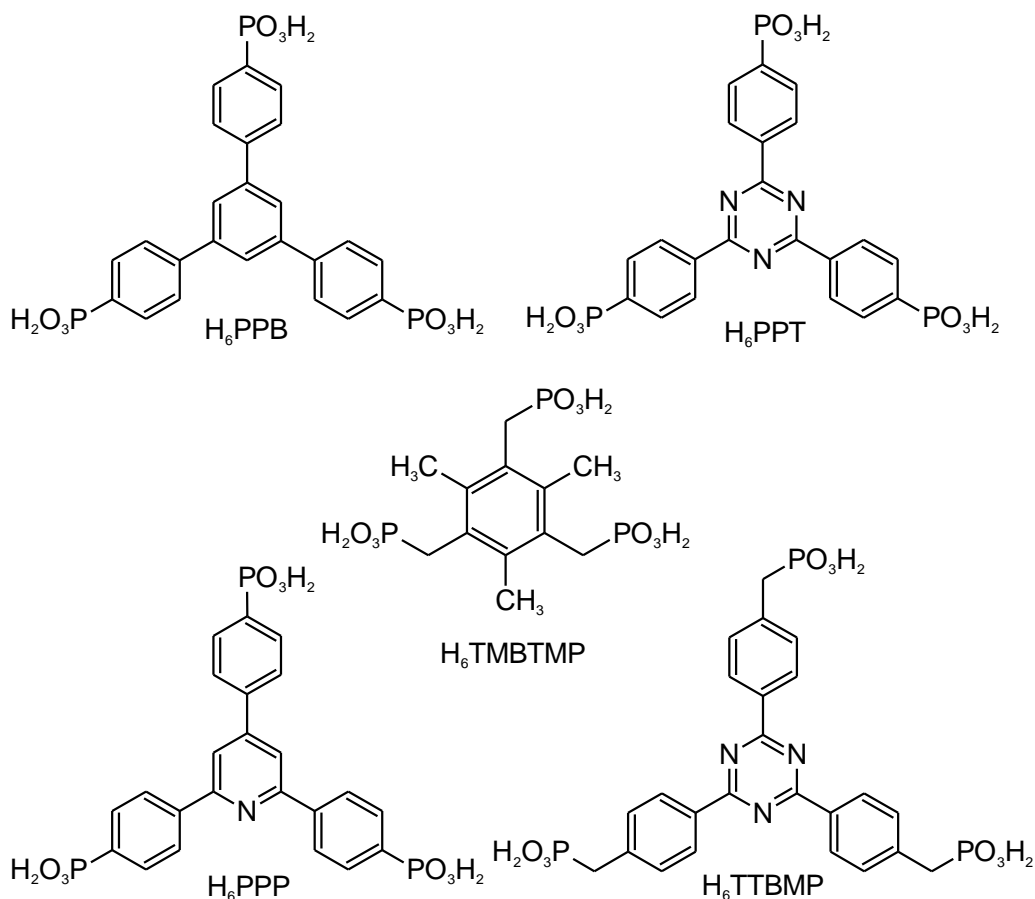


Abb. 29: Struktur der zur Synthese von porösen Metallphosphonaten eingesetzten *Triphosphonsäuren*: H_6PPB = 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol, H_6PPT = 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin, $H_6TMBTMP$ = (2,4,6-*Trimethylbenzol*-1,3,5-*triyl*)*tris* (methylen)*triphosphonsäure*, H_6PPP = 2,4,6-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-pyridin und H_6TTBMP = 2,4,6-*Tris*-(4-(phosphonomethyl)phenyl)-1,3,5-triazin.

In Abb. 30 sind kristalline, poröse Metallphosphonate auf Basis von *Triphosphonsäuren* gezeigt. Die Struktur von $[Sr_2(H_2PPB)(CH_3OH)(H_2O)_4]^{[76]}$ (H_6PPB = 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol) (Abb. 30, oben) enthält Strontiumionen, welche von acht Sauerstoffatomen in Form einer einfach überkappten pentagonalen Bipyramide umgeben sind. Dabei stammen fünf Sauerstoffatome von Phosphonatgruppen, eins von einem μ -verbrückenden Methanolmolekül und zwei von Wassermolekülen. Die SrO_8 -Polyeder sind flächenverknüpft zu Ketten entlang der *a*-Achse angeordnet. Jedes Linkermolekül verknüpft drei Ketten und jede Kette wird über die Linkermoleküle mit sechs anderen Ketten verknüpft. Dadurch bilden sich eindimensionale Kanäle entlang der *a*-Achse welche einen Durchmesser von etwa 19.3 Å·14.8 Å aufweisen. Die Struktur ist zweifach interpenetriert, dies wurde in Abb. 30 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die Struktur von $[Al(H_3TMBTMP)(H_2O)]^{[77]}$ (Abb. 30, Mitte) ist aus sechsfach koordinierten Aluminiumionen aufgebaut. Dabei stammt ein Sauerstoffatom von einem Wassermolekül und

fünf von Phosphonatgruppen. Die AlO_6 -Oktaeder sind über die Phosphonatgruppen zu einer Kette entlang der *c*-Achse verknüpft. Dabei binden zwei Phosphonatgruppen bidentat und eine monodentat, jeder Linker koordiniert mit fünf Sauerstoffatomen an insgesamt vier Aluminiumionen. Die Linkermoleküle verknüpfen die Ketten zu einem dreidimensionalen Gerüst, welches hexagonale Kanäle entlang der *c*-Achse von etwa 12.4 Å Durchmesser aufweist.

Die Struktur des Zirkoniumphosphonates $[\text{Zr}(\text{H}_4\text{TTBMP})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[78] (UPG-1, UPG steht für University of Perugia) (Abb. 30, unten) ist aus oktaedrisch umgebenen Zirkoniumionen aufgebaut. Dabei stammt jedes Sauerstoffatom der ZrO_6 -Oktaeder von einer anderen Phosphonatgruppe. Zwei dieser Phosphonatgruppen koordinieren monodentat, vier bidentat und verknüpfen so die ZrO_6 -Oktaeder zu Ketten entlang der *c*-Achse. Jedes Linkermolekül koordiniert mit zwei Phosphonatgruppen an zwei Ketten und eine Phosphonatgruppe ist an der Koordination der Zirkoniumionen nicht beteiligt. Jede Kette wird über die Linkermoleküle mit vier benachbarten Ketten verknüpft. Dadurch entstehen zwei Arten von eindimensionalen Kanälen entlang der *c*-Achse, Kanäle mit ungefähr 10 Å und Kanäle mit ungefähr 5 Å Durchmesser. Die Kanäle mit ungefähr 5 Å Durchmesser werden von den nicht an der Koordination der Zirkoniumionen beteiligten Phosphonsäuregruppen gesäumt.

Die Struktur der Erdalkaliphosphonate $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{PPP})_2(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^[79] ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) ist aus neun- und zehnfach koordinierten Metallionen aufgebaut. Von den vier Metallionen in der asymmetrischen Einheit sind drei von jeweils neun Sauerstoffatomen von fünf Phosphonatgruppen und einem koordinierten Wassermolekül umgeben und ein Metallion ist von neun Sauerstoffatomen aus sechs Phosphonatgruppen umgeben. Die MO_{10} - und MO_9 -Polyeder sind flächenverknüpft und bilden Säulen entlang der *b*-Achse. Jeweils zwei Säulen sind über die Kanten der MO_{10} - und MO_9 -Polyeder miteinander verbrückt und diese Doppelsäulen sind über die Linkermoleküle mit sechs weiteren Doppelsäulen verbunden. Es entstehen eindimensionale Kanäle entlang der *b*-Achse mit einem Durchmesser von ungefähr 7.2·10.9 Å.

Die Verbindungen $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 4.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[80] (CALF-28, CALF steht für Calgary Framework) und $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[81] (CALF-31) sind poröse Metallphosphonate, deren Kristallstruktur nicht gelöst werden konnte, da diese nur mit geringer Fernordnung synthetisiert werden konnten. Es wird angenommen, dass ihre Struktur ähnlich zu $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$ aufgebaut ist, jedoch keine interpenetrierten Netzwerke aufweist. Aus Stickstoffsorptionsmessungen wurde eine mittlere Porenradienverteilung von 8.5 Å (CALF-28) und 10.1 Å (CALF-31) berechnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das poröse Zinkphosphonat $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[83] (CAU-25, CAU steht für Cristian-Albrechts-Universität) auf Basis der Triphosphonsäure 1,3,5-

Tris-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) entdeckt (siehe Kapitel 5.2). Dieser Ligand wurde bereits zur Synthese der drei porösen Metallphosphonate $[Sr_2(H_2PPB)(CH_3OH)(H_2O)_4]$,^[76] $[Sn(H_2PPB)] \cdot 4.5 \cdot H_2O$ ^[80] und $[Zr(H_2PPB)] \cdot 7H_2O$,^[81] sowie den zwei unporösen Verbindungen $[V_3O_3(OH)(H_3PPB)_2] \cdot 7 H_2O$ ^[88] und $[Zr_3(H_3PPB)_4] \cdot 15 H_2O$ ^[89] eingesetzt.

Die Triphosphonsäure 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin (H_6PPT) wurde bislang nicht zur Synthese von Metallphosphonaten eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei porösen Metallphosphonate $[Cu_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 10H_2O$ ^[82] (CAU-14) und $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ entdeckt (siehe Kapitel 5.2).

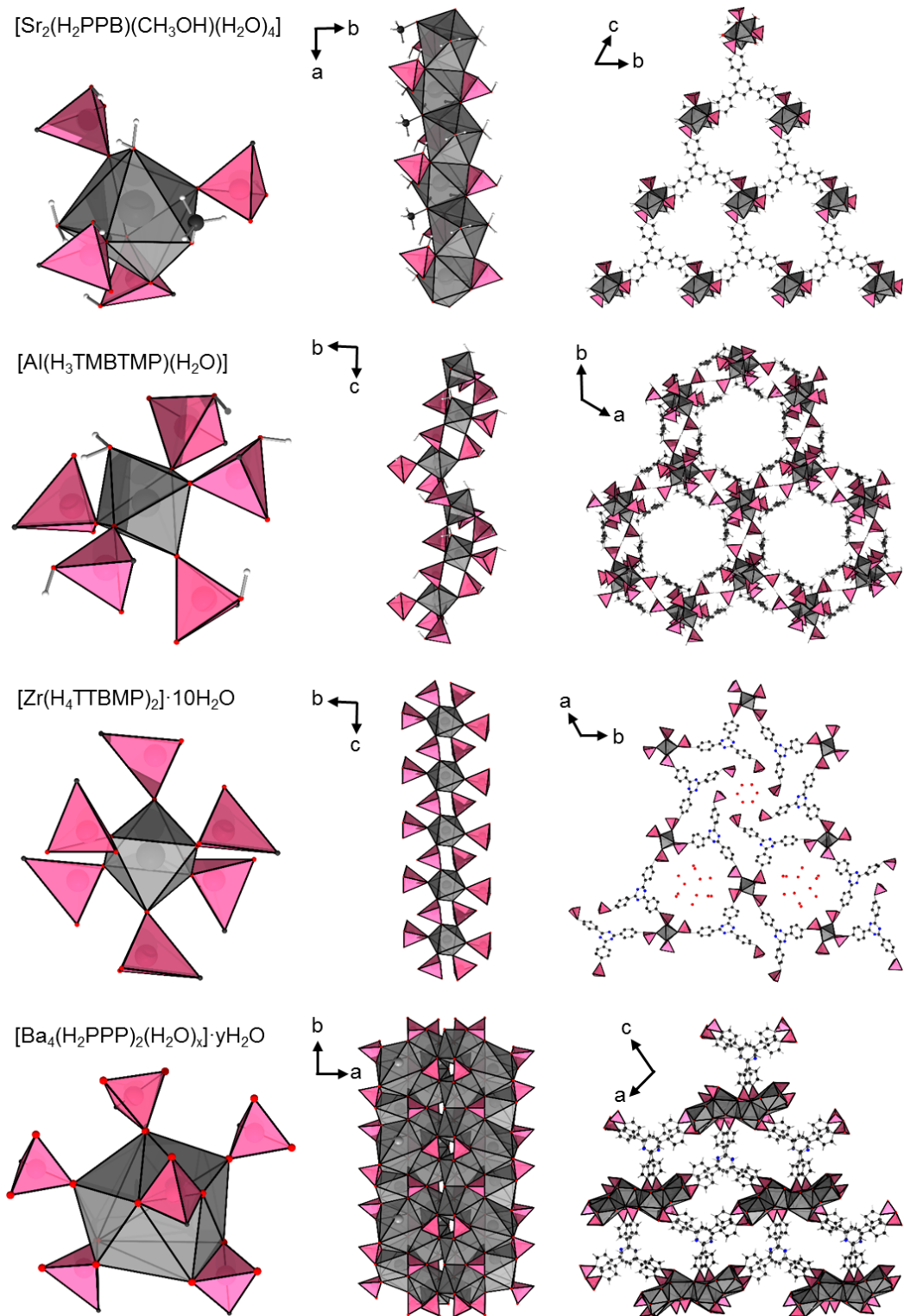


Abb. 30: Zusammensetzung und Strukturausschnitte der porösen Metallphosphonate, die unter Einsatz von *Triphosphonsäuren* erhalten wurden. Links: Umgebung des Metallions, Mitte: anorganische Baueinheit, rechts: Blick auf die eindimensionalen Kanäle. Fehlordnung und ein interpenetrierendes Netzwerk von $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$ wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. PO_3C -Tetraeder in pink, Metall-Sauerstoff-Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot, N-Atome in blau und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [76], [77], [78] und [79] erzeugt.

4.2.3 Mischlinkerverbindungen

Die Strategie, Porosität durch Einbringen von anderen Linkermolekülen als Phosphonsäuren zu erreichen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet, soll aber an einem Beispiel erläutert werden. Die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L10})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Bipy})]$ ($\text{H}_6\text{L10}$ = 1,3,5-Benzoltriphosphonsäure, Bipy = 4,4'-Bipyridin) enthält Kupferphosphonatschichten, die durch 4,4'-Bipyridinmoleküle verknüpft sind.^[84] Die Kupferionen sind quadratisch pyramidal von einem Stickstoffatom aus den Bipyridinmolekülen, drei Sauerstoffatomen von unterschiedlichen Phosphonatgruppen und einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls umgeben. Jedes Phosphonations $\text{H}_2\text{L10}^{4-}$ verknüpft sechs CuO_4N -Polyeder (siehe Abb. 31, links). Es resultieren Schichten in der b - c -Ebene (Abb. 31, rechts). Die 2D-Schichten sind über das Bipyridinmolekül verbrückt, es bilden sich Kanäle entlang der b -Achse.

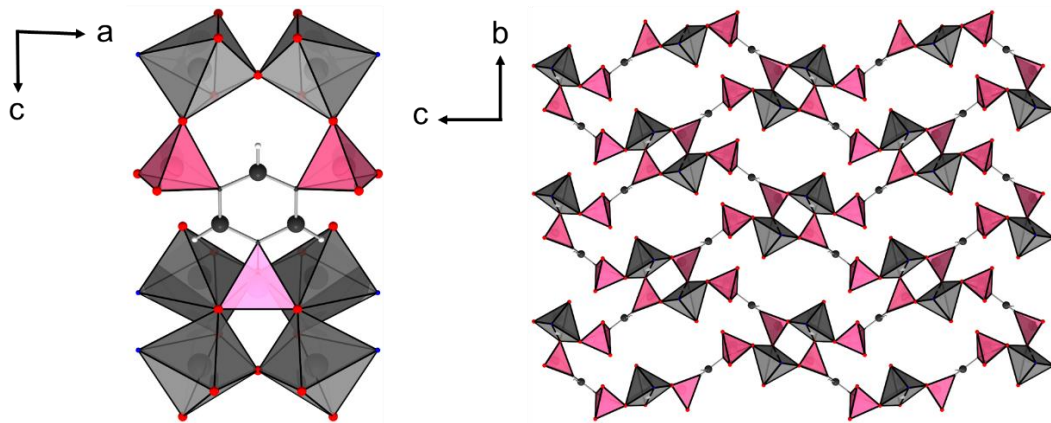


Abb. 31: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L10})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Bipy})]$, links: sechs CuO_4N -Polyeder werden über ein Phosphonations $\text{H}_2\text{L10}^{4-}$ verknüpft, rechts: Blick auf die Kupferphosphonatschichten entlang der a -Achse. PO_3C -Tetraeder in pink, CuO_4N -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot, N-Atome in blau und H-Atome in hellgrau dargestellt. Abbildungen wurden anhand der Daten aus Referenz [84] erzeugt.

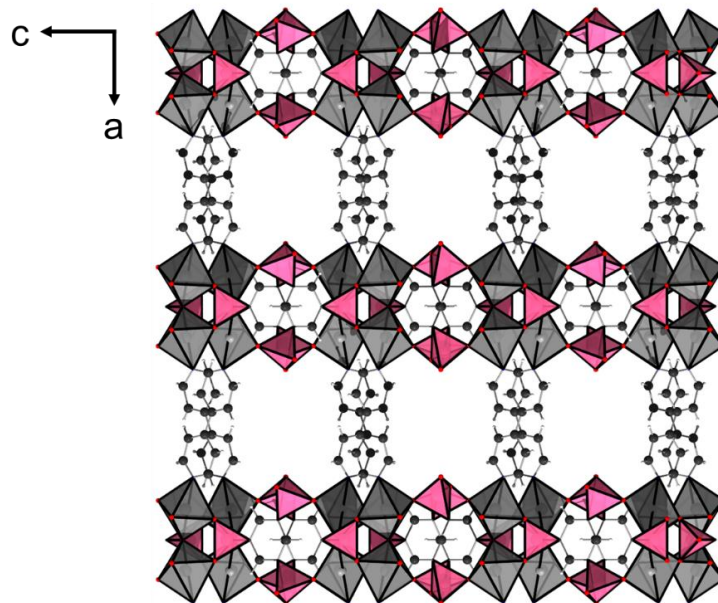


Abb. 32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L10})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Bipy})]$, Blick entlang der b -Achse auf das 3D-Netzwerk (Wassermoleküle in den Poren wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). PO_3C -Tetraeder in pink, CuO_4N -Polyeder in grau, C-Atome in schwarz, O-Atome in rot, N-Atome in blau und H-Atome in hellgrau dargestellt. Die Abbildung wurde anhand der Daten aus Referenz [84] erzeugt.

Spezieller Teil

5. Synthese poröser Metallphosphonate

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von porösen Metallphosphonaten. Einen Überblick über den Stand der Forschung im Gebiet der porösen Metallphosphonate gibt Kapitel 4. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden im Rahmen der Arbeit die zwei Ansätze eine Phosphonsäure mit Aminfunktionalität und *Tri*phosphonsäuren als Edukte einzusetzen verfolgt.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Phosphonsäuren mit Aminfunktionalität vorgestellt (Kapitel 5.1). Die Struktur des bereits veröffentlichten porösen Aluminiumphosphonates MIL-91(Al) wurde neu bestimmt (Kapitel 5.1.1). Außerdem wurden MIL-91 Analoga auf Basis von Eisen und Gallium sowie unter Verwendung der analogen methylofunktionalisierten Phosphonsäure auf Basis von Aluminium, Eisen und Gallium synthetisiert und charakterisiert (Kapitel 5.1.2).

In Kapitel 5.2 wird die Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis der *Tri*phosphonsäuren 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin (H_6PPT) vorgestellt. Es wurden die porösen Metallphosphonate $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ (CAU-25, siehe Kapitel 5.2.1), $[Cu_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 10H_2O$ (CAU-14, siehe Kapitel 5.2.2) sowie $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ (siehe Kapitel 5.2.3) synthetisiert und charakterisiert.

5.1 Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Phosphonsäuren mit Aminfunktionalität

Der erste veröffentlichte poröse MOF, der unter Einsatz einer *D*iphosphonsäure erhalten wurde, ist MIL-91 (Material Institut Lavoisier).^[1] Die Struktur von MIL-91 enthält drei oder vierwertige Metallionen und *N,N'*-Piperazin*bis*methylenphosphonationen (H_2L3^{2-}), die Zusammensetzung ist $[MOH_n(H_2L3)] \cdot xH_2O$ ($M = Al^{3+}$, $n = 1$, $x \sim 3$, oder $M = Ti^{4+}$, $n = 0$, $x \sim 4.5$). Die Kristallstruktur von MIL-91(Al) mit monokliner Elementarzelle wurde 2006 beschrieben.^[1] In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass MIL-91(Al) in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe kristallisiert (Kapitel 5.1.1). Unter Verwendung von hochauflösender Synchrotronröntgenpulverdiffraktometrie konnten entscheidende Reflexe einzeln aufgelöst werden. Mit zwei Winkeln nahe 90° ist die trikline Elementarzelle von MIL-91(Al) pseudomonoklin. Dies und die geringe Größe des ursprünglich vermessenen Einkristalls führten zur irrtümlich als monoklin kristallisierend beschriebenen Kristallstruktur. Ebenso könnte eine Verzwilligung des vermessenen Einkristalls vorgelegen haben.

Des Weiteren konnten in dieser Arbeit die Verbindungen MIL-91(Fe) und MIL-91(Ga) sowie MIL-91-CH₃(Al), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga) basierend auf dem methylierten Analogon des Linkermoleküls *N,N'*-2-Methylpiperazin*bis*(methylenphosphonsäure) (H_4L4) synthetisiert werden (Kapitel 5.1.2).

Die Synthese von *N,N'*-Piperazin*bis*(methylenphosphonsäure) (H_4L3) und *N,N'*-2-Methylpiperazin*bis*(methylenphosphonsäure) (H_4L4) nach Referenz [85] ist im Anhang 7.1.1 und 7.1.2 beschrieben. Das Edukt $[Fe_3O(H_3CCO_2)_6(H_2O)_3]$ wurde nach Referenz [86] synthetisiert, die Synthese ist im Anhang 7.1.3 beschrieben.

5.1.1 Re-Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)

Der folgende Artikel wurde im Jahr 2017 in der Fachzeitschrift „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie“, Wiley-VCH veröffentlicht.^[65]

N. Hermer, M. T. Wharmby, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 137, DOI: 10.1002/zaac.201600358. Copyright 2017 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

<http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201600358>

Weiterführende Informationen sind im Anhang 7.1.4 zu finden.

Dieser Artikel behandelt die Neubestimmung der Struktur des porösen Aluminiumphosphonates MIL-91(Al) mittels hochaufgelöster Synchrotron Röntgenpulverdiffraktometrie.

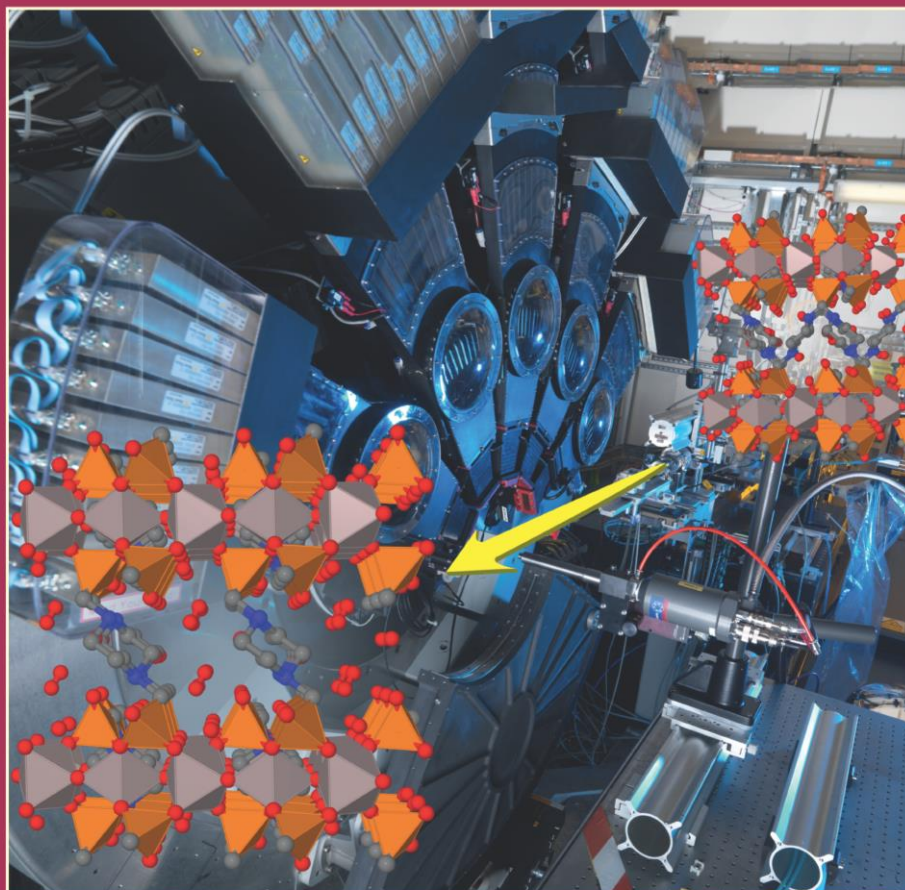
MIL-91(Al) ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 3$, $\text{H}_4\text{L}_3 = \text{N,N}'\text{-Piperazinbismethylenphosphonsäure}$)) wurde 2006 erstmals und als monoklin kristallisierend beschrieben.^[1] Die Kristallstruktur wies ein fehlgeordnetes Linkermolekül auf. Für die Messungen standen nur sehr kleine Kristalle zur Verfügung, die Datensätze mit kleinem I zu $\sigma(I)$ -Verhältnis lieferten. Auch ist es nicht auszuschließen, dass es sich bei dem vermessenen Kristall um ein verzwilligtes Exemplar handelte. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von MIL-91(Al) optimiert. Ein hochaufgelöstes Pulverdiffraktogramm der Probe wurde an Beamline I11 (Diamond Light Source, Oxfordshire, UK) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung aufgenommen. Eine Pawley-Verfeinerung der Zellparameter im monoklinen Kristallsystem führte zu einer schlechten Anpassung. Daher wurde das Pulverdiffraktogramm neu indiziert und verfeinert. Es wurde eine Zelle mit trikliner Symmetrie und zwei Winkeln nahe 90° (pseudomonoklin) erhalten. Basierend auf der veröffentlichten Struktur wurde ein neues Modell ohne Fehlordnung der Linkermoleküle erstellt und eine Rietveld-Verfeinerung wurde durchgeführt. Die finale Verfeinerung ergab einen guten Fit des Diffraktogrammes. Mittels Elementaranalyse, thermogravimetrischer Messung und N_2 -Sorptionmessung wurde die Reinheit der Probe bestimmt. Es wurden zum ersten Mal H_2O -Sorptionmessungen an MIL-91(Al) durchgeführt. Die Verbindung ist hydrophil und nimmt schon bei kleinen Relativdrücken ($0 < p/p_0 < 0.008$) Wasser auf.

Journal of Inorganic and General Chemistry

ZAAC

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

2017
643/2



Cover Picture: Re-Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)

Nele Hermer, Michael T. Wharmby and Norbert Stock

WILEY-VCH

www.zaac.wiley-vch.de

Re-Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)

Nele Hermer,^[a] Michael T. Wharmby,^{*,[b]} and Norbert Stock^{*,[a]}

Dedicated to Professor Anthony Cheetham on the Occasion of his 70th Birthday

Abstract. The structure of one of the first permanently porous metal phosphonates, MIL-91(Al) was re-determined using high resolution synchrotron powder X-ray diffraction data. The new model is in a

lower symmetry space group, with no disordered ligands in the structure, whilst remaining otherwise consistent with the reported compound. New milder synthetic conditions were also developed.

Introduction

In the intensely investigated field of porous materials, metal organic frameworks (MOFs) constitute a class of materials with exceptional properties and a remarkable structural diversity.^[1] Metal phosphonates are an important subclass of MOFs and have received much attention due to their potential in fields of application such as proton conductivity,^[2] ion exchange,^[3] radioactive waste treatment,^[4] catalysis^[5] and molecular adsorption/separation.^[6] For these applications, both high thermal and chemical stability are required. Metal carboxylate based MOFs are often insufficiently stable under the application conditions;^[7] by contrast, phosphonate linkers present advantages in terms of the stability of the framework compounds they form. This is due to the higher charge of the coordinating group, the higher number of atoms involved in bonding and the tendency to form more than one oxygen-metal bond per oxygen atom.^[8]

Storage and separation of CO₂ is of great current interest due to increasing awareness of global warming,^[9] and it is hoped that MOFs might play a role in addressing this problem. MIL-91 (MIL – Matériaux de l'Institut Lavoisier) is a narrow pore metal phosphonate framework formed from *N,N'*-piperazinebis(methylenephosphonic acid) (H₄L; H₂O₃PCH₂-C₄H₈N₂-CH₂PO₃H₂) and either Al³⁺ or Ti⁴⁺ as the framework forming cation [MOH_n(H₂L)]·xH₂O (*M* = Al³⁺, *n* = 1, *x* ≈ 3 or *M* = Ti⁴⁺, *n* = 0, *x* ≈ 4.5).^[10] The Al compound was recently investigated by computational and experimental methods for its adsorption properties in flue-gas treatment.^[11] MIL-91(Al) demonstrates significant uptake of CO₂ at low pressure as well

as high selectivity for CO₂, and is also thought to exhibit some structural flexibility during the CO₂ adsorption process.

The present study reports a redetermination of the structure of the MIL-91(Al), which removes the disorder present in the reported structure and may allow a deeper understanding of the nature of this flexibility.

Results and Discussion

Initial syntheses of MIL-91(Al) followed the reported synthetic procedure.^[10] Through a high-throughput investigation these synthetic conditions were further optimized, leading to a substantially reduced reaction time (64 h instead of 130 h) at 190 °C. The high-throughput reactions also led to an optimized reaction stoichiometry of 0.5:1 (AlCl₃:H₄L). Under these conditions, the addition of base was not necessary. As a final optimization, the most crystalline samples were obtained when a heating and cooling ramp, each of 12 h, was used at the start and end of the reaction.

From all reactions, MIL-91(Al) was obtained as a microcrystalline powder consisting of needle-shaped crystals. To re-determine the structure of the compound, synchrotron X-ray powder diffraction data were collected at beamline I11 (Diamond Light Source, Oxon., UK), using the MAC detector to give the highest possible angular resolution.^[12] All analyses of these data were performed with the program TOPAS.^[13] Initial analyses used the published monoclinic unit cell parameters for the compound [*a* = 18.959(9), *b* = 6.915(3), *c* = 11.256(6) Å, *β* = 90.54(2)°, *V* = 1467.8(13) Å³; *C2/m*].^[10] However, a Le Bail fit using this cell gave a poor fit to the data (*R*_{wp} = 24.8%; Supporting Information S7). The data were therefore re-indexed in a unit cell with triclinic symmetry and approximately half the volume of the reported structure (*V* = 737.705(4) Å³, *R*_{wp} = 10.1%; Table 1, Supporting Information S7). Looking closely at reflections at 10.15°, 13.2°, and 14.25–15.25° 2θ (Figure 1; Supporting Information S7), it is clear that numerous peaks, which appeared as single reflections in low resolution diffraction data, are actually groups of closely spaced peaks that can only be accounted for using the new, lower symmetry, triclinic model. The origin of this “splitting”

* Dr. M. T. Wharmby
E-Mail: michael.wharmby@diamond.ac.uk
* Prof. Dr. N. Stock
E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

[a] Institute of Inorganic Chemistry
Christian-Albrechts-Universität
Max-Eyth-Straße 2
24118 Kiel, Germany

[b] Diamond Light Source Ltd.
Harwell Science & Innovation Campus
Didcot Oxfordshire, OX11 0DE, UK

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201600358> or from the author.

is the α and β angles having values very close to 90° , which leads to near-pseudosymmetry. The original structure of MIL-91 was obtained from a very small single crystal.^[10] Given the acicular habit of MIL-91(Al), it is conceivable that this was actually a twinned crystal and thus in combination with the near-pseudosymmetry of the unit cell the structure determination in the monoclinic space group would be almost inevitable.

Table 1. Summary of crystallographic information for MIL-91(Al).

MIL-91(Al)	
Formula	[Al(OH)(C ₆ H ₁₄ N ₂ P ₂ O ₆)]·3H ₂ O
<i>a</i> / Å	6.921408(17)
<i>b</i> / Å	10.05342(3)
<i>c</i> / Å	11.27829(4)
<i>a</i> / °	89.6820(4)
<i>β</i> / °	89.9141(3)
<i>γ</i> / °	70.0966(3)
Volume / Å ³	737.899(4)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> 1
Independent atoms	23
<i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _{Bragg} , χ^2	9.22, 4.04, 4.599

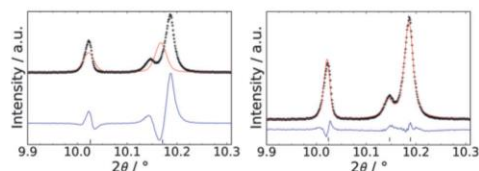


Figure 1. Le Bail fits of the peaks in the range $9.9\text{--}10.3^\circ$ 2θ for MIL-91(Al) cell in *C2/m* (left) and *P1* (right). In *P1* structure two additional peaks are present due to the inequivalence of the $1\bar{1}2/1\bar{1}\bar{2}$ and the $122/12\bar{2}$ reflections ($\lambda = 0.825781$ Å).

A new model for the MIL-91 structure was developed using the new triclinic unit cell, with atomic positions derived from the literature structure.^[10] The program Materials Studio^[14] was used to reduce the symmetry of the structure to *P1* and to remove the disorder of the linker molecules. Cell parameters and symmetry of this hypothetical structure were revised with PLATON^[15] to space group *P1* and were found to be in excellent agreement with the indexed values. A Rietveld refinement was then performed, applying chemically sensible restraints to bond lengths. Water molecules were located within the channels of the network by Fourier difference mapping, with sites O103 and O104 being disordered. The final cycles of refinement gave a good final fit to the data (Table 1; Figure 2).

Structurally both the *C2/m* and *P1* models of MIL-91(Al) are very similar, although the structure is rotated with respect to the unit cell axes (Supporting Information, Figure S8.2). The asymmetric unit consists of two Al³⁺ cations, one in the center of the cell and one in the center of the *bc* faces of the cell, and two symmetry independent half H₂L²⁻ ligands. Each Al³⁺ cation is octahedrally coordinated by four oxygen atoms from four different phosphonate groups and two hydroxide ions. Al–OH–Al chains are formed through the corner-sharing OH groups, which lie parallel to the *a* direction (Figure 3); this

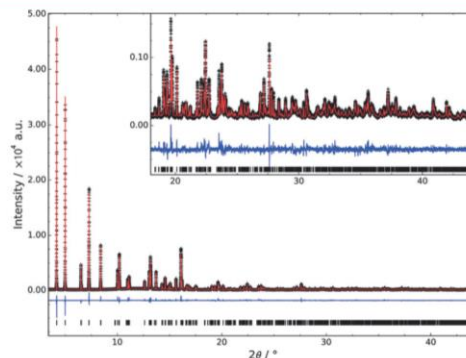


Figure 2. Rietveld difference plot for the refinement of MIL-91(Al). Observed data (black), calculated plot (red), difference plot (blue), and expected peak positions indicated with black bars ($\lambda = 0.825781$ Å).

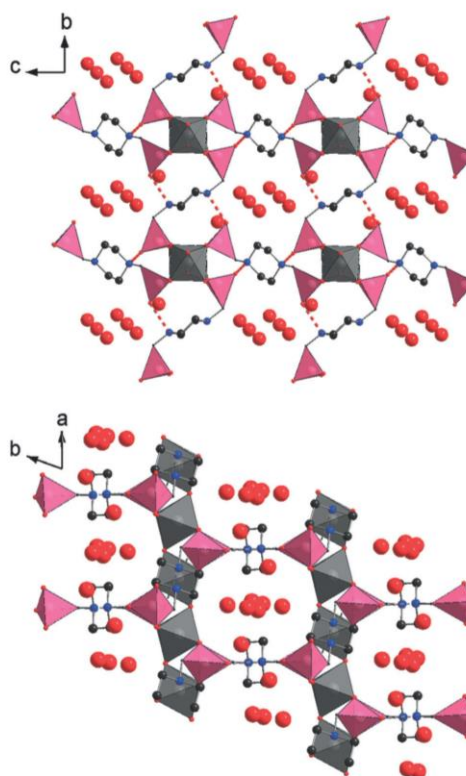


Figure 3. Structure of MIL-91(Al), viewed along the *a* direction (top; parallel to the chains) and along the *c*-direction (bottom). Dashed red bonds indicated P–O...H–N hydrogen bonding interactions. O in red, N in blue, C in black, AlO₆ octahedra in grey, and CPO₃ tetrahedra in pink.

is in contrast to the reported structure (Supporting Information S8), where chains are parallel to the *b* direction. Neighboring Al^{3+} cations are also connected by CPO_3 tetrahedra, which coordinate in bridging mode, with one pendant O atom. The two independent H_2L^{2-} ligands link the chains in the *b* and *c* directions respectively, forming a unidirectional channel structure, with a diameter of ca. 3.5 Å. The two protons remaining on the linker engage in hydrogen bonding interactions, indicated by short interatomic distances between the piperazinyll N atoms and pendant O atom of the CPO_3 groups ($\text{N11}\cdots\text{H}\cdots\text{O23-P21}$: 2.564(9) Å; $\text{N21}\cdots\text{H}\cdots\text{O13-P11}$: 2.597(7) Å, indicated in Figure 3). It is unclear whether protons are bonded to the N or O atom; nevertheless this interaction is thought to stabilize the framework. Water molecules are distributed over four sites within the channels of the structure and form a hydrogen bonding network, interacting with each other ($\text{O}\cdots\text{O}$: 2.43(3)–2.877(8) Å) and also with the O atoms of the CPO_3 groups ($\text{O}\cdots\text{O}$: 2.846(8)–2.864(10) Å).

To confirm the synthesized compound has the same properties as the literature MIL-91(Al) and to rule out the possibility of impurities, thermogravimetric analysis and elemental analysis measurements were performed. Thermogravimetric measurements (Supporting Information S3) indicate the loss of three water molecules per formula unit (obsd. 15.0 wt.-%; calcd. 14.6 wt.-%), in agreement with both the reported composition and that derived from the model from the powder X-ray diffraction data. As previously observed, after the loss of water molecules, MIL-91(Al) shows a step in the TGA (obsd. 5.3 wt.-%; calcd. 4.8 wt.-%) ascribed to the dehydroxylation of the framework. Elemental analysis results are also consistent with the literature MIL-91(Al) (Supporting Information S1), confirming the high purity of the sample. These results allow us to rule out an impurity as the origin for the peak “splitting” observed.

To evaluate the porosity of the samples prepared by our new synthetic method, N_2 sorption isotherms at 77 K were recorded (Figure 4). MIL-91(Al) was activated at 140 °C for 12 h under vacuum. A specific surface area of $a_{\text{BET}} = 356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a micropore volume of $V_{\text{mic}} = 0.146 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ were determined, which are slightly better than the most recently reported values ($a_{\text{BET}} = 310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{mic}} = 0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).^[11] The crystallographic micropore volume of the triclinic model ($V_{\text{mic}} = 0.150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; determined using PLATON) also agrees well with the experimentally determined value. Additionally H_2O sorption measurements were performed at 298 K, with MIL-91(Al) shown to be porous to water with an uptake of 20 wt.-% at 100 kPa (Figure 4). The isotherm indicates a strongly hydrophilic behavior as the uptake occurs in the range $0 < p/p_0 < 0.08$. As part of both sorption experiments, the effect of activation on the compound was evaluated by powder X-ray diffraction (Supporting Information S9, Figure S9.2). No substantial changes were observed in the diffraction patterns, indicating little or no degradation occurs during the measurements.

Through the use of high resolution synchrotron powder X-ray diffraction data, the MIL-91(Al) structure was successfully re-determined in the triclinic space group $P\bar{1}$. The use of high-

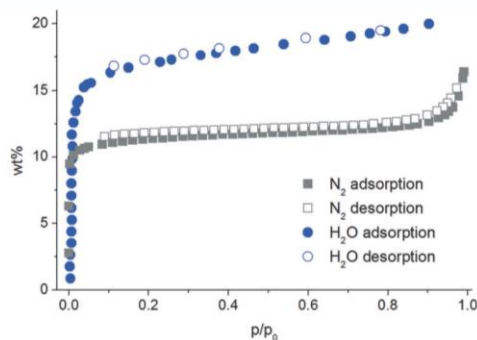


Figure 4. Grey symbols: N_2 sorption isotherm of MIL-91(Al) (measured at 77 K), blue symbols: water sorption isotherm of MIL-91(Al) (measured at 298 K), activation under vacuum (0.1 mbar at 140 °C for 12 h).

resolution synchrotron data was crucial to this study, as it revealed a near-pseudosymmetry of the $P\bar{1}$ unit cell, which led to the previous structure solution in the monoclinic space group $C2/m$. By reducing the symmetry, the disorder present in the literature structure could be removed. The triclinic structural model was confirmed by a Rietveld refinement against synchrotron data. Thermogravimetric and elemental analysis studies confirmed that there are no impurities present in the sample. As part of this work, an optimized synthetic procedure for MIL-91(Al) was developed. N_2 adsorption experiments confirmed the porosity of the compound and indicate that the MIL-91(Al) synthesized by the new method has a capacity for N_2 consistent with the literature compound.^[11] Additionally, the water sorption properties of MIL-91(Al) were measured for the first time, indicating it to be highly hydrophilic.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Characterisation methods, synthesis, thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, crystallographic methodology, summary of crystallographic results, comparison of Le Bail Fits of reported $C2/m$ and new $P\bar{1}$ MIL-91(Al) structures and N_2 isotherm of MIL-91(Al).

Acknowledgements

Dr Claire A. Murray at beamline I11, Diamond Light Source (Oxon., UK) is thanked for providing access to collect high-resolution synchrotron diffraction data. Helge Reinsch is thanked for assistance in preparing this manuscript and with structure analysis.

Keywords: Metal-organic frameworks; Phosphonates; Porous materials; Rietveld refinement; Synchrotron powder X-ray diffraction

References

- [1] a) H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674; b) H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–5418.

- [2] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913–5932.
- [3] M. Plabst, L. B. McCusker, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18112–18118.
- [4] R. Silbernagel, T. C. Shehee, C. H. Martin, D. T. Hobbs, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2254–2259.
- [5] a) Z. Wang, J. M. Heising, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10375–10383; b) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256.
- [6] a) S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967–15981; b) K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054; c) M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1315–1317; d) S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464–9470; e) N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 65–69.
- [7] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.
- [8] a) G. K. H. Shimizu, R. Vaidyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449; b) K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054.
- [9] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *4*, 42–55.
- [10] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451–1457.
- [11] P. L. Llewellyn, M. Garcia-Rates, L. Gáberová, S. R. Miller, T. Devic, J.-C. Lavalley, S. Bourrelly, E. Bloch, Y. Filinchuk, P. A. Wright, C. Serre, A. Vimont, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4208–4216.
- [12] S. P. Thompson, J. E. Parker, J. Potter, T. P. Hill, A. Birt, T. M. Cobb, F. Yuan, C. C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 75107–75109.
- [13] A. Coelho, *TOPAS-Academic v5*, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2012**.
- [14] *Materials Studio Version 5.0*, Accelrys Inc., San Diego, CA, USA, **2009**.
- [15] A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.

Received: September 26, 2016

Published Online: December 16, 2016

5.1.2 Metallphosphonate mit MIL-91 Struktur

Im Folgenden wird auf die Synthese und Charakterisierung von MIL-91 Analoga basierend auf den Metallionen Fe^{3+} , Ga^{3+} und Al^{3+} sowie der Phosphonsäure *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure (H_4L_3) und deren methyliertes Analogon *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure) (H_4L_4) eingegangen. Es wurden die Verbindungen MIL-91(Fe) und MIL-91(Ga) sowie MIL-91- CH_3 (Al), MIL-91- CH_3 (Fe) und MIL-91- CH_3 (Ga) synthetisiert und charakterisiert.

Entdeckung und Syntheseoptimierung

Aus unveröffentlichten Arbeiten von Dr. M. T. Wharmby war bereits bekannt, dass sich ein eisenbasiertes MIL-91 Analogon synthetisieren lässt.^[40] Ausgehend von den in Dr. Wharmbys Arbeiten verwendeten Reaktionsbedingungen sowie den literaturbekannten optimierten Reaktionsbedingungen für MIL-91(Al) wurde die Synthese von $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MIL-91(Fe)) mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert und die Produkte mittels pulverdiffraktometrischer Messungen charakterisiert. Zunächst wurden insgesamt fünf Eisen(II)-, Eisen(III)- und Eisen(II, III)-salze getestet. In wässriger Lösung wird Fe^{2+} bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff sowohl im Sauren als auch im Basischen schnell zu Fe^{3+} oxidiert. In Anwesenheit von Reduktionsmitteln geschieht die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in wässriger Lösung ebenfalls schnell.^[91] In Abb. 33 ist eine Übersicht über die Versuche unter Verwendung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_3\text{CCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ gezeigt. MIL-91(Fe) bildete sich dabei in den meisten Fällen in einem Gemisch mit dem Edukt H_4L , dem Fe-L3-A genannten Produkt sowie einem 2012 beschriebenen Eisen(II)-phosphonat der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_4)] \cdot 5.06\text{H}_2\text{O}$ ^[69]. Das Produkt Fe-L3-A wurde stets als Verunreinigung neben MIL-91(Fe) erhalten und konnte nicht näher charakterisiert werden. $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_4)] \cdot 5.06\text{H}_2\text{O}$ bildete sich sowohl in Synthesen mit Eisen(II)-salzen wie $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, als auch mit dem Eisen(III)-salz $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Edukt. Auch MIL-91(Fe) wurde sowohl aus Synthesen mit Eisen(II)- als auch Eisen(III)-salzen als Edukt erhalten, was darauf hindeutet, dass die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , bzw. die entsprechende Reduktion, im wässrigen Reaktionsgemisch unter hydrothermalen Bedingungen leicht abläuft. Reines MIL-91(Fe) wurde aus Synthesen mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_3\text{CCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ als Edukt erhalten. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie ein Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme findet sich im Anhang 7.1.5, Tabelle 19.

H ₄ L3: Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : KOH= 1: 1: 1-3				
KOH =	1	2	3	
FeCl ₂ ·4H ₂ O				MIL-91(Fe)
FeCl ₃ ·6H ₂ O				H ₄ L3
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O				Fe-L3-A
FeSO ₄ ·7H ₂ O				[Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (L3)]·5.06H ₂ O
H ₄ L3: 1/3[Fe ₃ O(H ₃ CCO ₂) ₆ (H ₂ O) ₃]=				
	1:0.25	1:0.5	1:1	

Abb. 33: Übersicht über die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Eisensalzen in Wasser auf die Bildung von MIL-91(Fe). Die Ergebnisse wurden anhand pulverdiffraktometrischer Messungen erhalten. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie ein Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme findet sich im Anhang 7.1.5, Tabelle 19.

In weiteren Versuchen konnte reines MIL-91(Fe) auch unter Verwendung von FeCl₂·4H₂O und FeCl₃·6H₂O erhalten werden. Die höchste Kristallinität des Produktes sowie eine reproduzierbare Qualität der Produkte ergaben sich jedoch in Synthesen mit [Fe₃O(H₃CCO₂)₆(H₂O)₃] als Edukt. Der Einfluss der Reaktionstemperatur und -dauer sowie des molaren Verhältnis der Edukte H₄L3: 1/3[Fe₃O(H₃CCO₂)₆(H₂O)₃]: KOH in Wasser auf die Bildung der Produkte wurde in weiteren Hochdurchsatzversuchen untersucht (Abb. 34). Dabei bildete sich unter Zugabe von KOH oder keinem Additiv phasenreines MIL-91(Fe). Unter Zugabe von HCl bildete sich bei niedrigen Temperaturen ein Fe-L3-B genanntes Produkt, bei höheren Temperaturen bildete sich ein Fe-L3-C genanntes Produkt. Das Produkt Fe-L3-B wurde nur mit geringer Fernordnung dargestellt, auch die Pulverdiffraktogramme des Produktes Fe-L3-C konnten nicht indiziert werden. Da die Phasenreinheit der Produkte nicht überprüfbar war, wurden diese nicht näher charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die gebildeten Produkte größer ist als der Einfluss der Reaktionsdauer. Die Kristallinität der gebildeten Produkte stieg mit steigender Temperatur. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme finden sich im Anhang 7.1.5.

H ₄ L3: Fe ²⁺ /Fe ³⁺ : Additiv = 1: 1: 0-4						
HCl =	-	-	1	2	3	4
KOH =	1	-	-	-	-	-
140°C: 12-24-12						
140°C: 24-40-24						
160°C: 12-24-12						
160°C: 24-40-24						
180°C: 24-40-24						

	MIL-91(Fe)		Fe-L3-B
	H ₄ L3		Fe-L3-C

Abb. 34: Übersicht über die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer sowie des molaren Verhältnis der Edukte H₄L3: 1/3[Fe₃O(H₃CCO₂)₆(H₂O)₃]: KOH bzw. HCl in Wasser auf die Bildung der Produkte. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme findet sich im Anhang 7.1.5, Tabelle 20.




























Zusätzlich zu Eisen wurde der Einsatz weiterer dreiwertiger Metallionen aus der Borgruppe zur Darstellung von MIL-91 untersucht. In Tabelle 3 sind dreiwertige Ionen nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen^[92] geordnet aufgelistet. Mit In³⁺-Ionen wurden keine kristallinen Produkte erhalten. Möglicherweise können Indiumionen aufgrund ihrer Größe nicht in die MIL-91 Struktur eingebaut werden. Unter Einsatz von Ga³⁺ hingegen konnte ein Gallium basiertes MIL-91 Analogon synthetisiert werden.

Tabelle 3: Dreiwertige Ionen geordnet nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen.^[92]

	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺
Koordinationszahl 6	0.54	0.55	0.62	0.80
Koordinationszahl 8		0.78		

Die Synthese von MIL-91(Ga) wurde mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Zunächst wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur sowie des molaren Verhältnis der Edukte H₄L3: Ga³⁺: KOH bzw. HCl in Wasser auf die Bildung der Produkte untersucht (Abb. 35). Höhere pH-Werte führen zur Bildung von [Ga(OH)(H₂L3)]·4H₂O, bei niedrigeren pH-Werten bildete sich ein Ga-L3-B genanntes oder röntgenamorphe Produkte. Das Produkt Ga-L3-B konnte nur mit geringer Fernordnung dargestellt werden. Die Phasenreinheit des Produktes konnte nicht

überprüft werden und es wurde nicht näher charakterisiert. Das Produkt Ga-L3-C wurde lediglich als Verunreinigung neben MIL-91(Ga) erhalten und konnte ebenfalls nicht näher charakterisiert werden. Höhere Reaktionstemperaturen führten zur Bildung von kristallineren Produkten. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme finden sich im Anhang 7.1.6.

H ₄ L3: Ga ³⁺ : Additiv = 1: 1: 0-5									
HCl =	-	-	-	-	1	2	3	4	5
KOH =	1.5	1	0.5	-	-	-	-	-	-
140°C									
160°C									
180°C									





	MIL-91(Ga)		Ga-L3-B
	Röntgenamorphes Produkt		Ga-L3-C

Abb. 35: Übersicht über die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur sowie des molaren Verhältnis der Edukte H₄L3: Ga³⁺: KOH bzw. HCl in Wasser auf die Bildung der Produkte. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme finden sich im Anhang 7.1.6.

Unter Verwendung der Phosphonsäure *N,N'*-2-Methylpiperazin**bis**(methylenphosphonsäure) (H₄L4), welche sich formal mittels Substitution eines Wasserstoffes durch eine Methylgruppe aus der Phosphonsäure *N,N'*-Piperazin**bis**methylenphosphonsäure (H₄L3) ergibt, konnten weitere MIL-91 Analoga synthetisiert werden. Ausgehend von den für die H₄L3 basierten optimierten Reaktionsbedingungen, wurde die Synthese der Verbindungen [Al(OH)(H₂L4)]·3H₂O (MIL-91-CH₃(Al)), [Fe(OH)(H₂L4)]·3H₂O (MIL-91-CH₃(Fe)) und [Ga(OH)(H₂L4)]·4H₂O (MIL-91-CH₃(Ga)) mittels Hochdurchsatzmethoden etabliert und optimiert.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Syntheseoptimierungen der MIL-91 Analoga wurden die Reaktionsbedingungen an die Verwendung eines 6 mL Glasreaktors angepasst, um schnell größere Mengen der Produkte herstellen zu können. Die optimierten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Optimierte Reaktionsbedingungen im 6 mL Glasreaktor. Die Phosphonsäure und das Metallsalz wurden in einen 6 mL Glasreaktor als Feststoff vorgelegt. Deionisiertes Wasser und eine 2 M Lösung von KOH oder HCl wurden hinzugefüllt. Der Reaktor wurde verschlossen und unter Rühren für 5 Stunden bei 180 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gewaschen.

MIL-91	Phosphon- säure/ mg (mmol)	Metallsalz/ mg (mmol)	Wasser/ µL	2M Additiv Lösung/ µL (mmol)	Ausbeute/ mg
CH ₃ (Al)	40 (0.14) H ₄ L4	22 (0.14) ^a	1931	69 (0.14) HCl	38.2
(Fe)	40 (0.15) H ₄ L3	29 (0.05) ^b	2000	-	50.1
CH ₃ (Fe)	40 (0.14) H ₄ L4	27 (0.046) ^b	2000	-	47.0
(Ga)	40 (0.15) H ₄ L3		292 (0.15) ^c	1672 KOH	33.7
CH ₃ (Ga)	40 (0.14) H ₄ L4		276.6 (0.14) ^c	1654 KOH	30.8

Metallsalz eingesetzt als: ^a Al(OH)(O₂CCH₃)₂, ^b Fe₃O(O₂CCH₃)₆(H₂O)₃, ^c 0.5 M wässrige Lösung von Ga(NO₃)₃.

Charakterisierung

Die Zusammensetzungen der Verbindungen wurden anhand von Elementaranalysen und thermogravimetrischen Messungen überprüft. Die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Messungen der MIL-91 Analoga werden in Anhang 7.1.7 gezeigt; in den Spektren sind Schwingungen des Piperazinrings, der Phosphonat-Gruppen sowie der enthaltenen Wassermoleküle zu erkennen. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen der Verbindungen zusammen gefasst. Es sind nur sehr geringe Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten zu erkennen.

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Elementaranalysen mit berechneten Werten.

MIL-91-		Summenformel	Berechnet			Gemessen		
			C/ %	H/ %	N/ %	C/ %	H/ %	N/ %
CH₃ (Al)	[Al(OH)(H ₂ L4)] ·3H ₂ O	AlC ₇ H ₂₃ O ₁₀ N ₂ P ₂	21.88	6.03	7.29	21.63	5.75	6.82
(Fe)	[Fe(OH)(H ₂ L3)] ·4H ₂ O	FeC ₆ H ₂₃ O ₁₁ N ₂ P ₂	17.28	5.56	6.71	17.02	5.82	6.47
CH₃ (Fe)	[Fe(OH)(H ₂ L4)] ·3H ₂ O	FeC ₇ H ₂₃ O ₁₀ N ₂ P ₂	20.35	5.61	6.78	20.13	5.39	6.33
(Ga)	[Ga(OH)(H ₂ L3)] ·4H ₂ O	GaC ₆ H ₂₃ O ₁₁ N ₂ P ₂	16.72	5.38	6.50	16.84	5.35	6.45
CH₃ (Ga)	[Ga(OH)(H ₂ L4)] ·4H ₂ O	GaC ₇ H ₂₅ O ₁₁ N ₂ P ₂	18.89	5.66	6.29	18.46	5.00	6.12

Die Massenverluste in den thermogravimetrischen Messungen (Tabelle 6, Anhang 7.1.8) ließen sich drei Prozessen zuordnen: Im ersten Schritt wird die Entfernung der Wassermoleküle aus den Poren beobachtet. Anschließend erfolgt eine Dehydratisierung der M-OH-M Ketten. Im dritten Schritt wird der organische Teil des Linkermoleküls oxidiert.^[1] Da der Rückstand der Messungen röntgenamorph war, wurde ein Zersetzungsprodukt der Zusammensetzung M₁P₂O_{6.5}, M = Al, Fe, Ga angenommen. Mit Ausnahme von MIL-91-CH₃(Al) und MIL-91-CH₃(Ga) zeigten die Messwerte nur sehr geringe Abweichungen von den berechneten Werten. Im Fall von MIL-91-CH₃(Al) und MIL-91-CH₃(Ga) könnten Reste von röntgenamorphem Linker vorgelegen haben, was zu höheren Werten in der dritten Stufe der thermogravimetrischen Kurve führte. Auch besteht die Möglichkeit, dass es sich bei dem Zersetzungsprodukt nicht um M₁P₂O_{6.5}, M = Al, Fe, Ga handelte.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen (siehe auch Anhang 7.1.8). Der erste Schritt in der Kurve kann der Entfernung der Wassermoleküle aus den Poren zugeordnet werden. Anschließend erfolgt eine Dehydratisierung der M-OH-M Ketten, im dritten Schritt wird der organische Teil des Linkermoleküls oxidiert. Als Rückstand wurde ein Zersetzungsprodukt der Zusammensetzung $M_1P_2O_{6.5}$, M = Al, Fe, Ga angenommen, da das Zersetzungsprodukt röntgenamorph war.

	Gemessen						Berechnet		
	1/ %	T/°C	2/ %	T/ °C	3/ %	T/°C	1/ %	2/ %	3/ %
MIL-91-CH ₃ (Al)	17.1	25-	5.0	200-	36.0	250-	18.1	4.3	30.4
(AlC ₇ H ₂₅ O ₁₁ N ₂ P ₂)		200		250		950			
MIL-91(Fe)	18.8	25-	3.2	210-	22.3	240-	16.9	4.0	25.0
(FeC ₆ H ₂₁ O ₁₀ N ₂ P ₂)		210		240		840			
MIL-91-CH ₃ (Fe)	13.8	25-	5.2	170-	31.7	220-	13.0	4.1	28.8
(FeC ₇ H ₂₃ O ₁₀ N ₂ P ₂)		170		220		950			
MIL-91(Ga)	16.8	25-	3.8	180-	23.7	230-	16.7	3.9	24.6
(GaC ₆ H ₂₃ O ₁₁ N ₂ P ₂)		180		230		850			
MIL-91-CH ₃ (Ga)	16.4	25-	4.9	200-	33.1	250-	16.1	3.8	26.9
(GaC ₇ H ₂₇ O ₁₂ N ₂ P ₂)		200		250		1000			

Anhand der Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen wurde für die Aktivierung der Verbindungen für die Sorptionsmessungen eine Temperatur von 100 °C gewählt (12 h, $p \leq 10^{-2}$). Es wurden CO₂ (Abb. 36), H₂O (Abb. 37, Abb. 38) und N₂ (Anhang 7.1.9, Abb. A. 25 und Abb. A. 26) Sorptionsmessungen durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Stabilität der Produkte wurde anhand von Röntgenpulverdiffraktometriemessungen vor und nach der Sorption bestätigt (Anhang 7.1.9). Die Verbindungen MIL-91-CH₃(Al), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga) zeigen keine Aufnahme von Stickstoff, nehmen jedoch CO₂ und H₂O auf. Theoretisch sollten die Poren der MIL-91 Analoga für Stickstoff ebenso zugänglich sein wie für CO₂. Die geringe bzw. nicht vorhandene Aufnahme von Stickstoff kann zum einen über die möglichen Dipol-Dipol Wechselwirkungen des CO₂ Moleküls mit dem Gerüst erklärt werden, zum anderen erlaubt die höhere Messtemperatur bei den CO₂ Sorptionsmessungen (298 K anstatt 77 K) eine verstärkte Flexibilität des Gerüsts sowie schnellere Diffusion des Gases. Bei niedrigeren Messtemperaturen ist die Mobilität von Gasmolekülen in engen Poren oft limitiert (siehe auch Kapitel 5.2.1 und Referenz [76]). Die Verbindung MIL-91(Ga) nimmt kein N₂ und nur geringe Mengen CO₂, jedoch 19.1 wt% H₂O auf. Eine Erklärung könnte hier die hohe Polarität von Wasser im Gegensatz zu CO₂ sein.

In den H₂O-Sorptionsisothermen der Verbindungen MIL-91(Fe), MIL-91(Ga), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga) lässt sich ein Wendepunkt bei $p/p_0 < 0.1$ beobachten (Abb. 37, rechts, Abb. 38, rechts). In der CO₂-Sorptionskurve der Verbindung MIL-91(Al) befindet sich ein Wendepunkt bei $p < 0.5$ bar.^[63] Mithilfe von *in situ* Röntgenpulverbeugung, Infrarotspektroskopie und Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden, dass dieser Wendepunkt auf eine durch Wechselwirkung der CO₂-Moleküle mit den (N...H...O-P) Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung MIL-91(Al) induzierte Konformationsänderung der Linkermoleküle zurück geht.^[63] Der Wendepunkt in den H₂O-Sorptionsisothermen der Verbindungen MIL-91(Fe), MIL-91(Ga), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga) könnte ebenfalls auf eine durch Wechselwirkungen der H₂O-Moleküle mit dem Gerüst induzierte Konformationsänderung der Linkermoleküle zurück gehen.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Sorptionsmessungen.

Aufnahme von	MIL-91-CH ₃ (Al)	MIL-91(Fe)	MIL-91-CH ₃ (Fe)	MIL-91(Ga)	MIL-91-CH ₃ (Ga)
CO ₂ (298 K, bis 100 kPa)	5.8 wt%	14.9 wt%	7.2 wt%	0.6 wt%	5.3 wt%
H ₂ O (298 K, bis $p/p_0 = 1$, 3.2 kPa)	16.4 wt%	23.7 wt%	20.1 wt%	19.1 wt%	18.8 wt%
N ₂ (77K)	-	$a_{\text{BET}} = 137 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{mic}} = 0.059 \text{ cm}^3/\text{g}$	-	-	-

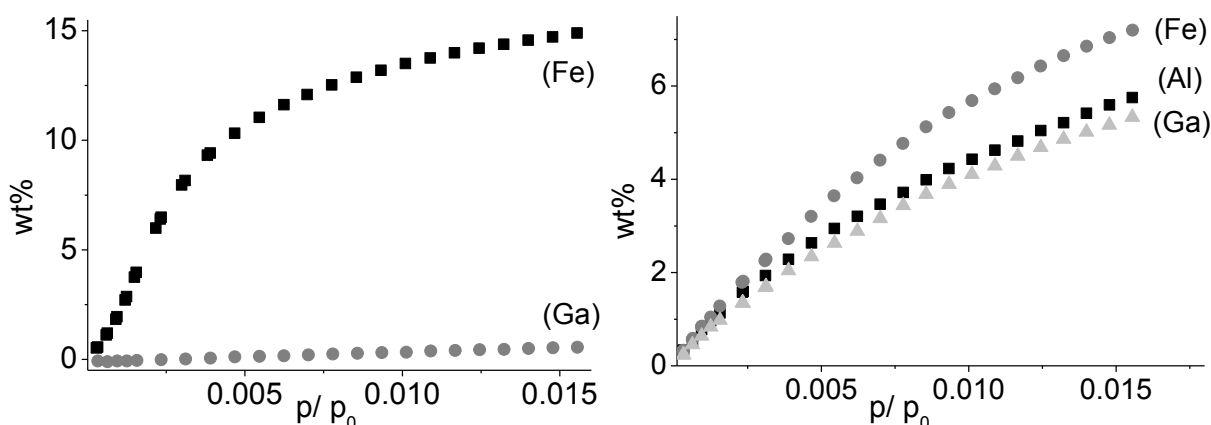


Abb. 36: CO₂-Sorptionsisothermen (298 K), links: MIL-91(Fe) (schwarze Quadrate) und MIL-91(Ga) (graue Kreise), rechts: MIL-91-CH₃(Al) (schwarze Quadrate), MIL-91-CH₃(Fe) (dunkelgraue Kreise) und MIL-91-CH₃(Ga) (hellgraue Dreiecke).

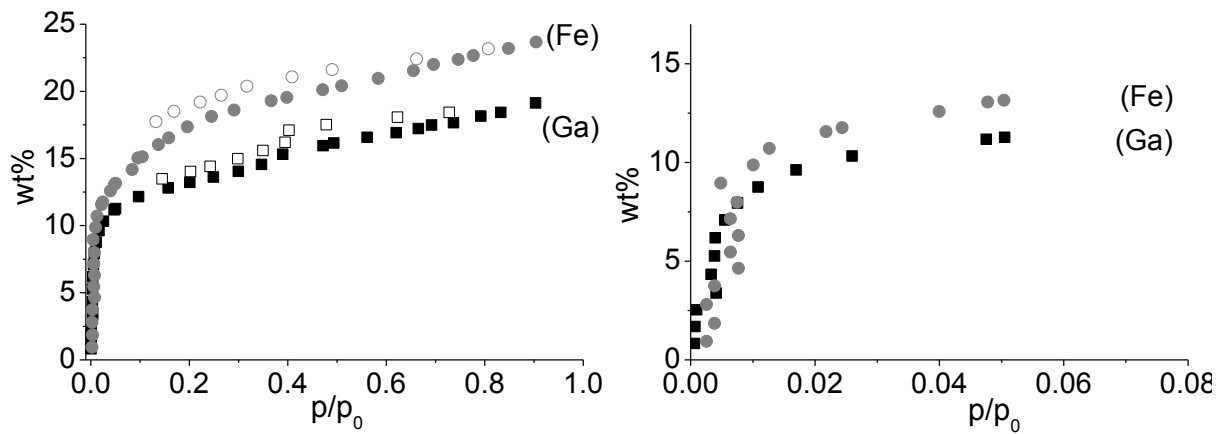


Abb. 37: H₂O-Sorptionsisothermen (298 K) von MIL-91(Fe) (graue Kreise) und MIL-91(Ga) (schwarze Quadrate). Links: Übersicht, rechts: Ausschnitt der Sorptionsisotherme ($0 \leq p_0 \leq 0.8$). Adsorption: ausgefüllte Symbole, Desorption: offene Symbole.

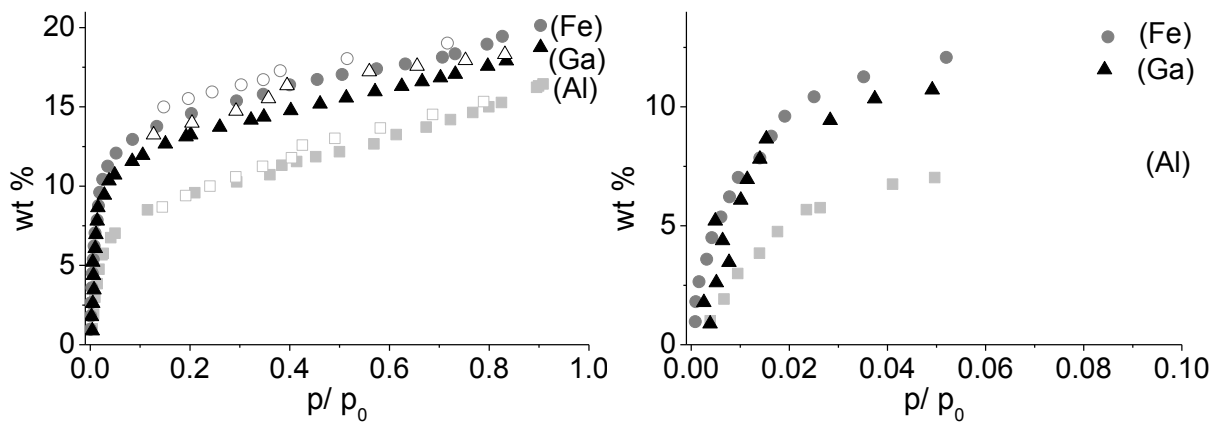


Abb. 38: H₂O-Sorptionsisothermen (298 K) von MIL-91-CH₃(Al) (graue Quadrate) MIL-91-CH₃(Fe) (dunkelgraue Kreise) und MIL-91-CH₃(Ga) (schwarze Dreiecke). Links: Übersicht, rechts: Ausschnitt der Sorptionsisotherme ($0 \leq p_0 \leq 0.1$). Adsorption: ausgefüllte Symbole, Desorption: offene Symbole.

Strukturdiskussion

Aus den Elementaranalysen sowie den thermogravimetrischen Analysen ergab sich, dass die Zusammensetzungen der MIL-91 Analoga der von MIL-91(Al) entspricht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen wurden indiziert und es wurde eine Pawley-Verfeinerung der Zellparameter durchgeführt (Abb. 39, Abb. 40 und Abb. 41). Im Pulverdiffraktogramm von MIL-91(Fe) konnte ein breiter Reflex mit sehr geringer Intensität bei $26.7^\circ 2\theta$ nicht angepasst werden. Dieser konnte keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Die verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengefasst. Für alle Verbindungen werden ähnliche Elementarzellparameter beobachtet. In Abb. 42 sind die Zellparameter a , b , c und das Elementarzellvolumen V gegen den Radius des Metallions (Koordinationszahl = 6) aufgetragen. Der Zellparameter a steigt mit zunehmendem Radius des Metallions, außerdem sind die Werte des Zellparameters a für alle methylierten Verbindungen MIL-91-CH₃ höher als für die nicht methylierten Verbindungen MIL-91. Die Korrelation des Zellparameters a mit dem Radius des Metallions erscheint logisch bei Betrachtung des Strukturmodells von MIL-91(Al) (siehe Kapitel 5.1.1 und 4.2.2.1), dort liegen parallel zur a -Achse die Ketten eckenverknüpfter AlO₆-Polyeder. Parallel zur b und c -Achse liegen in diesem Modell die Linkermoleküle, welche die Ketten verknüpfen. In Abb. 42 ist zwischen dem Radius des Metallions und den Zellparametern b und c keine Korrelation zu erkennen: Zwar sind die Werte für die galliumbasierten Verbindungen höher als für die aluminiumbasierten Verbindungen, jedoch sind die Werte der eisenbasierten Verbindungen im Fall des Zellparameters b etwas niedriger und im Fall des Zellparameters c höher als für eine lineare Korrelation erwartet. Möglicherweise liegen die Linkermoleküle in den eisenbasierten Verbindungen in einer etwas anderen Konformation vor als in den aluminium- und galliumbasierten Verbindungen. Das Zellvolumen der aluminiumbasierten Verbindungen ist kleiner als das der eisen- und galliumbasierten Verbindungen, für die trotz unterschiedlicher Werte für die Zellparameter a , b und c nahezu identische Zellvolumina erhalten werden. Genauere Aussagen sind nur möglich, wenn die Strukturverfeinerungen durchgeführt werden, was im Rahmen der Arbeit nicht umsetzbar war.

Tabelle 8: Aus hausinternen Röntgenpulverdaten verfeinerte Zellparameter der Verbindungen MIL-91-CH₃(Al), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga).

	MIL-91-CH₃(Al)	MIL-91-CH₃(Fe)	MIL-91-CH₃(Ga)
	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	6.973(3)	6.98(2)	7.06(1)
<i>b</i> / Å	10.061(5)	9.92(3)	10.48(2)
<i>c</i> / Å	11.324(6)	11.55(4)	11.35(2)
α / °	90.44(3)	92.66(5)	90.19(4)
β / °	91.10(2)	80.3(2)	89.18(4)
γ / °	72.06(2)	103.3(2)	112.62(2)
<i>V</i> / Å ³	755.7(6)	768 (4)	775 (2)
r_{wp}	4.197	2.147	3.318
GOF	2.264	2.519	2.007

Tabelle 9: Aus hausinternen Röntgenpulverdaten verfeinerte Zellparameter der Verbindungen MIL-91(Fe) und MIL-91(Ga) im Vergleich mit den aus Synchrotronbeugungsdaten erneut bestimmten Zellparametern von MIL-91(Al).^[65]

	Al-MIL(91)^[65]	MIL-91(Fe)	MIL-91(Ga)
	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	6.921408(17)	6.9626(8)	7.037(1)
<i>b</i> / Å	10.05342(3)	9.934(2)	10.243(1)
<i>c</i> / Å	11.27829(4)	11.604(2)	11.371(2)
α / °	89.6820(4)	93.84(2)	91.346(8)
β / °	89.9141(3)	79.63(3)	90.04(2)
γ / °	70.0966(3)	101.88(2)	70.460(9)
<i>V</i> / Å ³	737.899(4)	772.3(2)	772.1(2)
r_{wp}	9.22	1.726	2.934
GOF	2.14	1.848	1.853

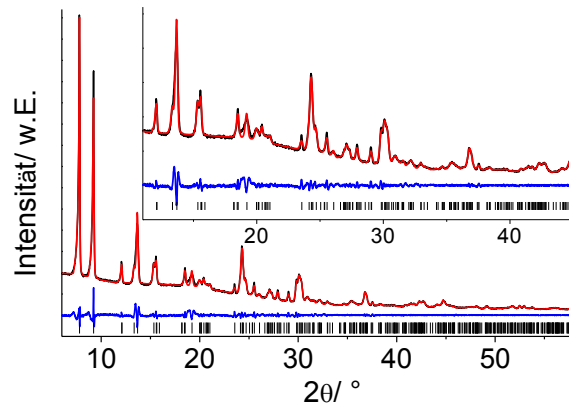


Abb. 39: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Diffraktogramm sowie deren Differenz (blau) der Pawley Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von MIL-91-CH₃(Al). Erlaubte Reflexpositionen sind als schwarze Balken angegeben.

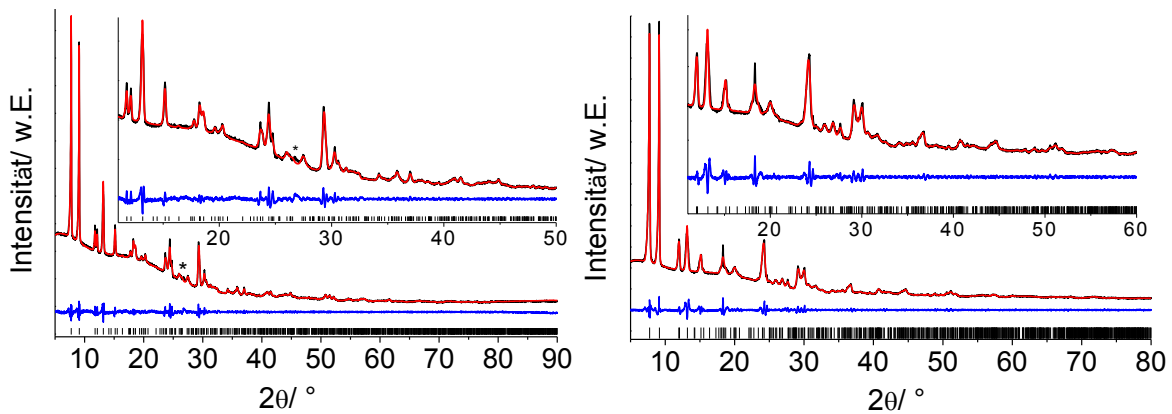


Abb. 40: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Diffraktogramm sowie deren Differenz (blau) der Pawley Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Fe) (links) und MIL-91-CH₃(Fe) (rechts). Erlaubte Reflexpositionen sind als schwarze Balken angegeben, nicht angepasste Reflexe sind mit einem Stern markiert.

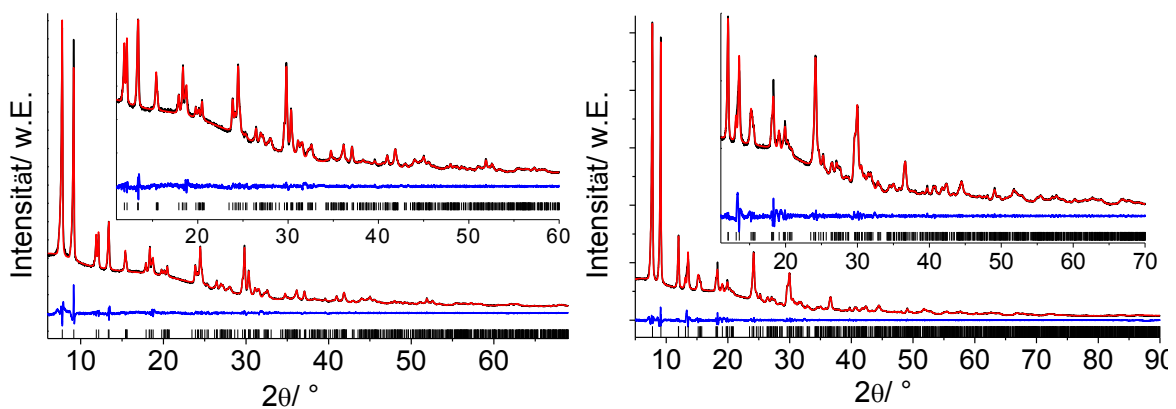


Abb. 41: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Diffraktogramm sowie deren Differenz (blau) der Pawley Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Ga) (links) und MIL-91-CH₃(Ga) (rechts). Erlaubte Reflexpositionen sind als schwarze Balken angegeben.

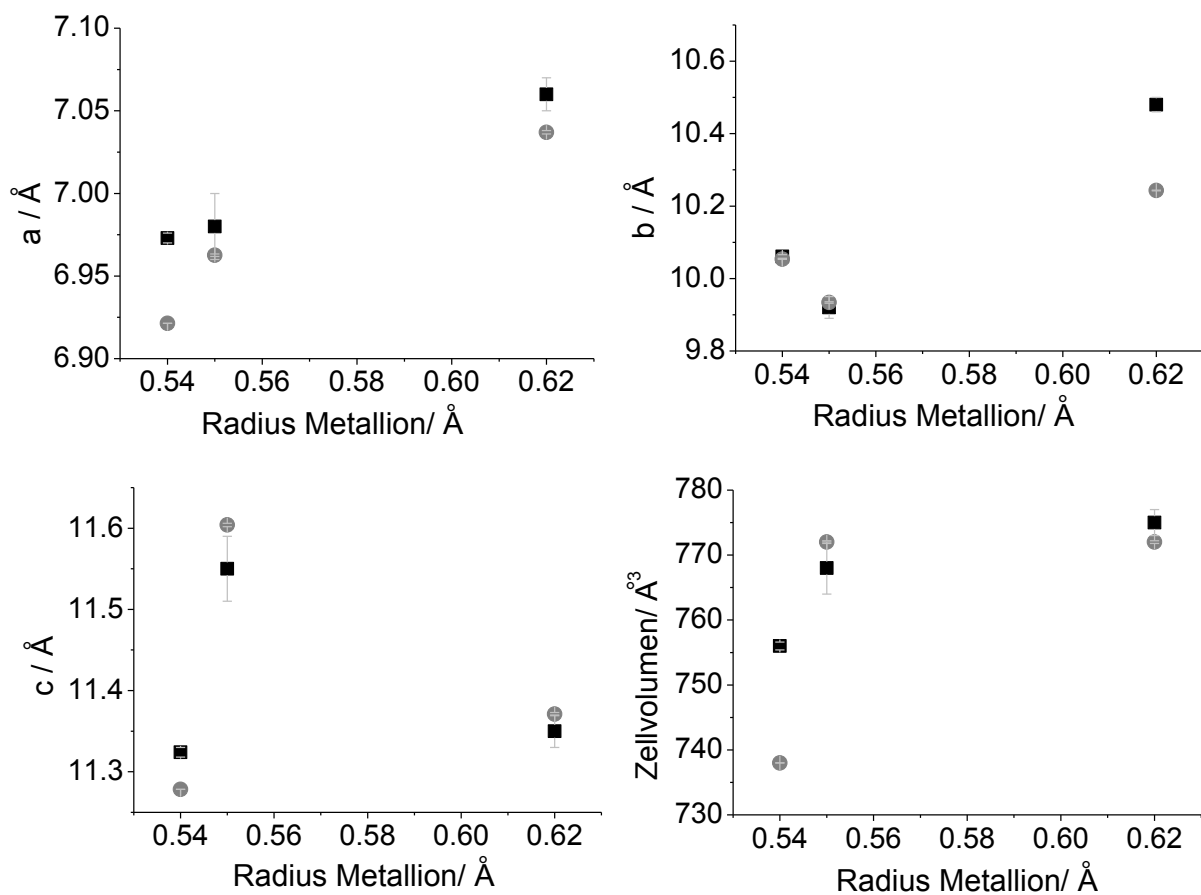


Abb. 42: Verfeinerte Zellparameter der Verbindungen MIL-91 (graue Kreise) und MIL-91-CH₃ (schwarze Quadrate) aufgetragen gegen den Radius des Metallions (Al³⁺: 0.54 Å, Fe³⁺: 0.55 Å, Ga³⁺: 0.62 Å) bei einer Koordinationszahl von 6.^[92]

5.2 Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Triphosphonsäuren

Wie in Kapitel 4.2.2.3 erläutert ist eine Strategie zur Verhinderung der Ausbildung des Schichtmotivs von Metallphosphonaten die Wahl eines starren, nichtlinearen Phosphonsäuremoleküls mit geeigneter geometrischer Form. Im Laufe dieser Arbeit war die Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis der Triphosphonsäuren 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) erfolgreich. Auf Basis von H_6PPB wurde das gegen CO_2 und H_2O poröse Zinkphosphonat $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ (CAU-25, siehe Kapitel 5.2.1) entdeckt. Das Kupferphosphonat $[Cu_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 10H_2O$ (CAU-14, siehe Kapitel 5.2.2), das erste H_6PPT basierte poröse Metallphosphonat, weist größere Poren auf als CAU-25 (Durchmesser von etwa 9.4 Å anstatt etwa 5 Å). CAU-14 ist gegen N_2 , CO_2 , H_2 sowie H_2O porös. Durch Aktivierung lassen sich ungesättigte Koordinationsstellen am Kupferion erzeugen. Außerdem wurde das poröse H_6PPT basierte Nickelphosphonat $[Ni_3(PPT)(H_2O)_3] \cdot 12H_2O$ entdeckt, dessen Struktur nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die Eigenschaften dieser Verbindung zeigen jedoch große Ähnlichkeiten zu denjenigen von CAU-14.

Zu Beginn dieser Arbeit war lediglich ein permanent poröses Metallphosphonat auf Basis von H_6PPB mit der Zusammensetzung $[Sr_2(H_2PPB)(CH_3OH)(H_2O)_4]^{[76]}$ und das nicht auf Porosität getestete $[V_3O_3(OH)(H_3PPB)_2] \cdot 7 H_2O^{[88]}$ bekannt. Im Zeitraum dieser Arbeit wurden die nicht porösen Metallphosphonate $[Zr_3(H_3PPB)_4] \cdot 15 H_2O^{[89]}$ und $[M_3(H_3PPB)_2(H_2O)_9(C_2H_6SO)_3]$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$)^[90] sowie die in Kapitel 4.2.2.3 erwähnten porösen Metallphosphonate durch andere Arbeitsgruppen veröffentlicht (siehe Abb. 30 und Tabelle 2). Mit dem Linker H_6PPT wurden noch keine Metallphosphonate in der Literatur beschrieben.

Unter Nutzung von Hochdurchsatzmethoden wurden zahlreiche Synthesebedingungen zur Entdeckung poröser Metallphosphonate getestet. Dabei wurde auch der Einfluss des Metallions auf die entstehenden Produkte untersucht. Die teilweise optimierten Synthesebedingungen für verschiedene Metallphosphonate finden sich im Anhang 7.2.1 und 7.2.2 (Tabelle 22, Tabelle 23, Tabelle 24 und Tabelle 25).

5.2.1 Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Der folgende Artikel wurde im August 2016 in der Fachzeitschrift „CrystEngComm“, RSC veröffentlicht.^[83]

N. Hermer, H. Reinsch, P. Mayer, N. Stock, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8147, DOI: 10.1039/c6ce01580h. Published by The Royal Society of Chemistry.

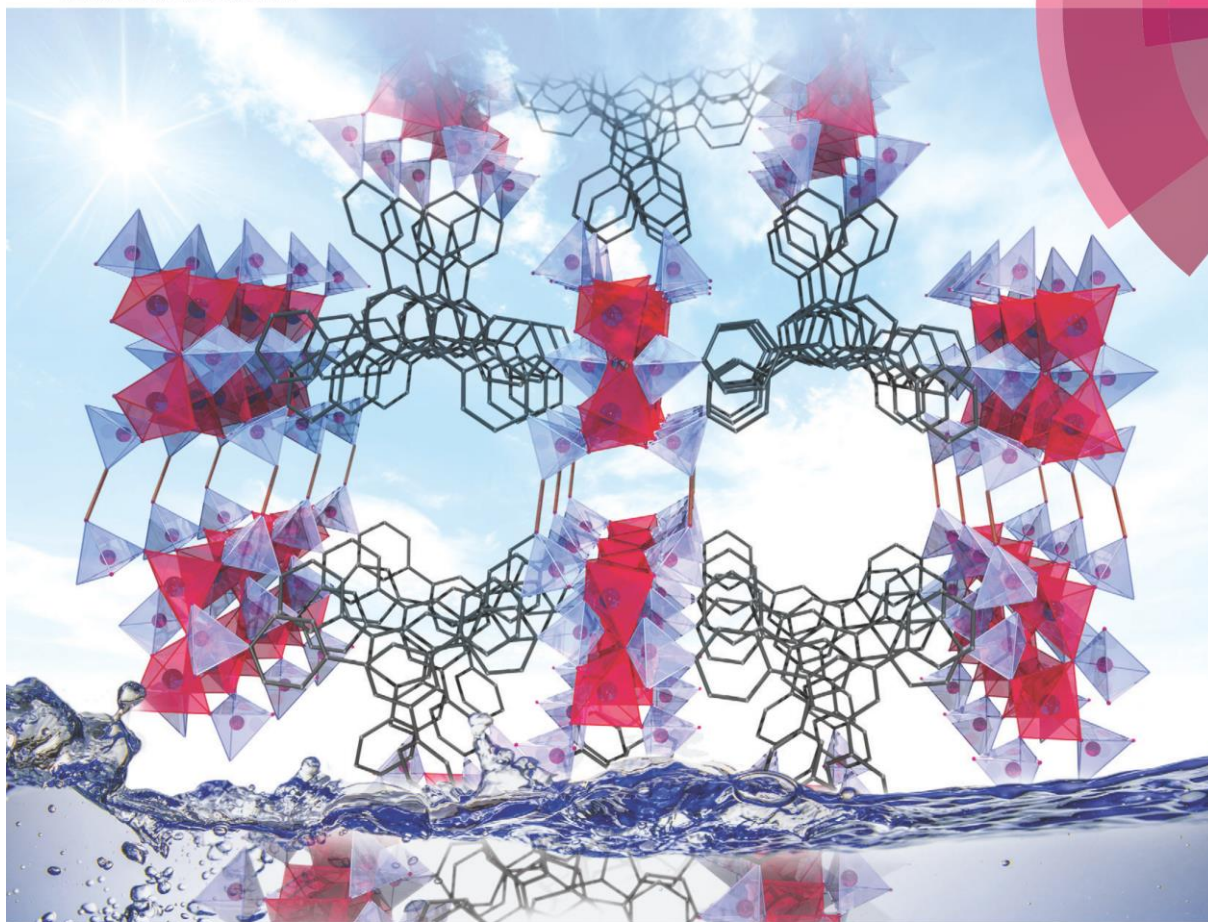
<http://dx.doi.org/10.1039/C6CE01580H>

Weiterführende Informationen sind im Anhang 7.2.3 zu finden.

Dieser Artikel behandelt die Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CAU-25). Mittels Hochdurchsatzmethoden war die Entdeckung und Syntheseoptimierung von CAU-25 möglich. Die Strukturbestimmung erfolgte durch eine Kombination von Einkristallröntgendiffraktometrie, Kraftfeldberechnungen und Rietveld-Verfeinerung aus Röntgenpulverdaten. Durch die Verwendung der Triphosphonsäure 1,3,5-Tris-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) konnte die Ausbildung eines porösen Metallphosphonates erreicht werden. Im Fall von CAU-25 resultiert aus der Verknüpfung der Zinkionen und der Triphosphonationen ein ungewöhnliches Doppelschichtmotiv mit Interschichtporosität (eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 5 Å). Durch thermische Aktivierung können die Lösungsmittelmoleküle aus den Poren entfernt werden, CAU-25 ist thermisch bis zu einer Temperatur von 400 °C stabil und permanent porös gegenüber Kohlenstoffdioxid und Wasser.

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm



ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

COMMUNICATION

N. Stock *et al.*

Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate
 $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

175
YEARS



Cite this: *CrystEngComm*, 2016, 18, 8147

Received 18th July 2016,
Accepted 8th August 2016

DOI: 10.1039/c6ce01580h

www.rsc.org/crystengcomm

Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^\dagger$

N. Hermer,^a H. Reinsch,^a P. Mayer^b and N. Stock^{*a}

The synthesis, structure and properties of the new microporous zinc phosphonate $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (denoted as CAU-25, CAU stands for Christian-Albrechts-University) are presented. The crystal structure was determined by combining single crystal and powder X-ray diffraction data. The final refinement was carried out by using the Rietveld method. The structure contains one-dimensional channels between dense, corrugated, hydrogen bonded layers with a diameter of approximately 5 Å. While N_2 uptake was not observed at 77 K, CO_2 and H_2O uptakes were measured at 298 K.

The intensely investigated field of metal–organic frameworks (MOF) offers materials with exceptional properties and remarkable structural versatility.¹ The possibility of tuning certain properties by isorecticular chemistry leads to a wide field of possible applications, for example in gas storage or separation, drug delivery, proton conductivity and catalysis.¹ The majority of MOFs are metal carboxylates; however, their stability towards moisture and temperature is often insufficient for applications under real life conditions. Due to the higher charge of phosphonate groups and the larger number of atoms involved in coordination to the metal ions, stronger metal–linker bonding is observed, which results in more stable compounds.² The various coordination modes and protonation states accessible to the phosphonate group also lead to large structural variability. A challenge in the synthesis of porous metal phosphonates is their tendency to form dense layered structures, and thus, the number of open framework metal phosphonates is very limited (Table S2a–d[†]).²

Different strategies have been used to prevent formation of the dense layered structures. For example, the use of methylphosphonic acid, which is too short to bridge the layers, led to porous compounds (Table S2a[†]).³ Other strategies are the insertion of another functional group (Table S2b[†]),⁴ which is coordinating to the metal, or using phosphonic acid monoester linkers, which could act like bidentate carboxylate-like groups (Table S2c[†]).⁵ A promising strategy is to disrupt the formation of a dense layered structure motif by adjustment of the geometry of the linker molecule (Table S2d[†]).^{6–9} The corresponding triphosphonic acids that have been successfully employed are listed in Fig. 1. 1,3,5-*tris*-(4-Phosphonophenyl)benzene (H_6PPB) has already been shown to lead to five metal phosphonates with a 3D framework structure (Table S3[†]),^{7–10} and three of them were successfully tested for porosity, $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$,⁷ $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$,⁸ and $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PPB})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.⁹

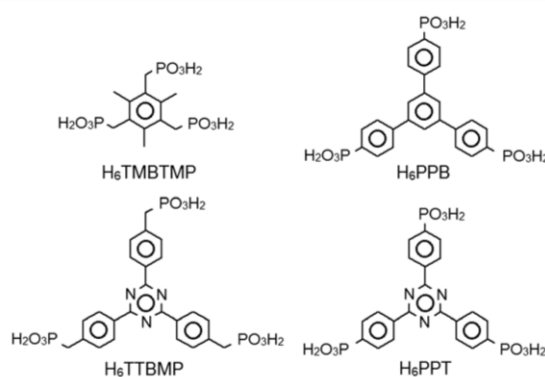


Fig. 1 Tritopic phosphonic acids that build 3D crystalline porous metal phosphonates (see also Table S2d[†]). H_6TMBTMP = (2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene)triphosphonic acid, H_6TTBMP = 2,4,6-*tris*[4-(phosphonomethyl)phenyl]-1,3,5-triazine, H_6PPB = 1,3,5-*tris*-(4-phosphonophenyl)benzene and H_6PPT = 2,4,6-*tris*-(phenylene-4-phosphonic acid)-s-triazine.

^a Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany.

E-mail: stock@ac.uni-kiel.de; Fax: +49 431 8801775; Tel: +49 431 8803261

^b Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie, Butenandtstr.

5-13, Haus F, 81377 München, Germany. E-mail: pemay@cup.uni-muenchen.de;

Fax: +49 89 2180 77407; Tel: +49 89 2180 77399

[†] Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1493141 contains the supplementary crystallographic data for CAU-25. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6ce01580h

Here, we report systematic studies of the system Zn^{2+} : H_6PPB : NaOH : H_2O : CH_3OH . The synthesis of the phosphonic acid H_6PPB was carried out in a three step reaction according to the literature,^{7,11} for which details can be found in the ESI.† First, 4-bromo-acetophenone was converted into *tris*(4-bromophenyl)benzene by cyclotrimerisation with thionylchloride.¹¹ By nickel(II) chloride catalysed cross-coupling of this compound with triethylphosphite, 1,3,5-*tris*-(4-diethylphosphonophenyl)benzene was obtained.⁷ The hydrolysis of the diethylester to H_6PPB was subsequently carried out in concentrated HCl .⁷

High-throughput studies led to the new microporous zinc phosphonate $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, hereafter denoted as CAU-25 (CAU stands for Christian-Albrechts-University). The system Zn^{2+} : H_6PPB : NaOH : H_2O : CH_3OH was studied using high-throughput methods,¹² which allow a fast and efficient investigation of different reaction parameters. Varying the molar ratios of Zn^{2+} : H_6PPB : NaOH led to the title compound CAU-25 and two other crystalline products of low long range order (see Fig. S3 and S4†), which were not further characterized. Optimization of the molar ratios of the starting materials, the solvent mixture (H_2O : CH_3OH) as well as the synthesis temperature and time resulted in a highly crystalline product of CAU-25 (Table S4†). The optimized synthesis procedure is as follows: H_6PPB (30 mg, 55 mmol), aqueous 2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (28 μL , 55 mmol), aqueous 2 M NaOH (55 μL , 110 mmol), 152 μL of deionised water and 366 μL of methanol were transferred to a Teflon-lined autoclave ($V_{\text{max}} = 2 \text{ mL}$) and sealed. The reactor was slowly heated to 120 °C within 24 h. The temperature was held for 24 h, and the reactor was subsequently cooled to room temperature within 16 h. The precipitate was filtered off and washed with water and methanol.

During synthesis optimisation, small single crystals (*ca.* $50 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$) of the title compound were obtained. Single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) data were recorded using a Nonius Kappa-CCD diffractometer at 173 K with monochromatic $\text{MoK}_{\alpha 1}$ radiation. However, due to the small size of the single crystals and the insufficient data quality, only a structure model could be determined. Thus, a combination of force-field calculations and Rietveld refinement was used to confirm and complete this model. In the first step, the approximate model obtained from SC-XRD was optimised using the universal force field as implemented in Materials Studio.¹³ The thus obtained model was subsequently refined by Rietveld methods using TOPAS.¹⁴ Additional electron density was observed in the difference Fourier map which was attributed to the presence of a non-coordinating water molecule. From thermogravimetric data and sorption measurements, the presence of a second water molecule is suggested, but it could not be assigned to electron density in the difference Fourier map, possibly as a result of disorder. Due to the large unit cell, the carbon backbone of the linker molecules was refined as a rigid body. The final Rietveld plot (Fig. 2), some relevant crystal data and the final figures of merit are provided in Table 1. Further details can be found in the ESI.†

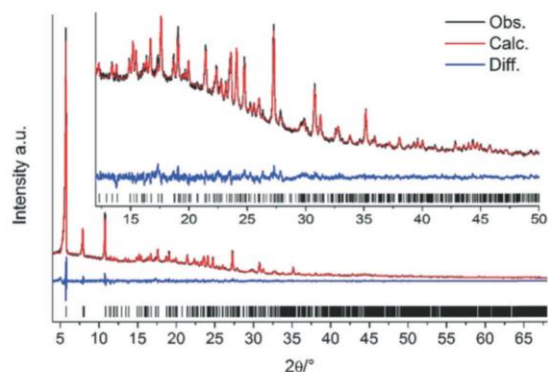


Fig. 2 The Rietveld plot for the refinement of CAU-25. The black line is the experimental data, the red line is the fit and the blue line is the difference curve. Vertical bars mark the Bragg reflection positions.

In the crystal structure of CAU-25, each Zn^{2+} ion exhibits a tetrahedral coordination environment consisting of four oxygen atoms of four different phosphonate groups. According to the Harris notation,¹⁵ the phosphonate groups exhibit [2.110] and [4.211] bonding modes. Corner-sharing of the ZnO_4 polyhedra leads to the formation of dimeric Zn_2O_7 units (Fig. 3a). These units are further connected *via* the phosphonate groups to form ribbons along the *c*-axis (Fig. 3b). Each ribbon is connected to four adjacent inorganic building units *via* the linker molecules (Fig. 3c) resulting in corrugated double layers of linker connected chains.

Based on $\text{O}\cdots\text{O}$ distances (Table S6†), possible hydrogen bonding can be anticipated which connects the double layers *via* $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ and $\text{P}-\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{O}-\text{P}$ hydrogen bonds (Fig. 4 and S8†). The connection of adjacent corrugated double layers results in the formation of one-dimensional channels of approximately 5 Å in diameter along the *c*-axis (Fig. S9†) as determined using the van der Waals radii of the atoms lining the pore walls. The Connolly surface (Fig. 5) generated for a probe molecule with the kinetic diameter of CO_2 (3.3 Å) indicates kinetically inaccessible intralayer cavities and accessible interlayer channels. In contrast to other porous metal phosphonates, the structure of CAU-25 is a remarkable example due to the presence of interlayer porosity. Thermogravimetric measurements (Fig. 6 and Table S7†) showed a weight loss of 4% up to 100 °C and of 5% from 100 to 430 °C which is probably due to the loss of solvent

Table 1 Crystal data for CAU-25

Formula sum	$\text{Zn}_2\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H}$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{Å}$, $b/\text{Å}$, $c/\text{Å}$	44.673(4), 16.3110(8), 8.2967(3)
$\beta/^\circ$	95.301(8)
$V/\text{Å}^3$	6019.6(6)
Space group	$C2/c$
Atoms	39
λ	$\text{CuK}_{\alpha 1}$
R_{wp} , R_{Bragg}	3.45, 1.09
GoF	2.71

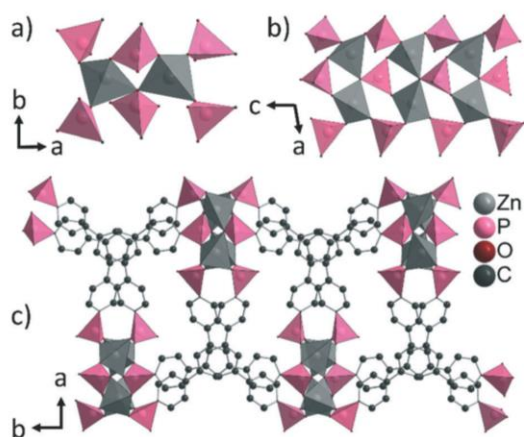


Fig. 3 Structure of CAU-25, a) dimeric Zn_2O_7 units with phosphonate groups (bonding modes [2.110] and [4.211]), b) ribbons of alternating corner-sharing Zn_2O_7 and O_3PC units, and c) a double layer formed through interconnection of the Zn-O-P ribbons by the linker molecules.

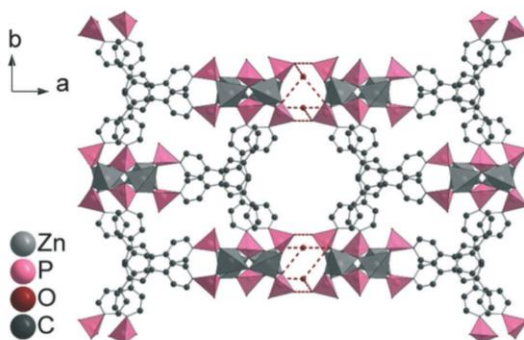


Fig. 4 Double layers of CAU-25, connected along the a -axis through hydrogen bonds (marked in red). Hydrogen bonds are postulated based on $O \cdots O$ distances.

molecules (calc. $-1.7H_2O$, 4%; $-2H_2O$, 5%). From 430 °C to 900 °C, the oxidation of the organic part occurs (obs. -41% ,

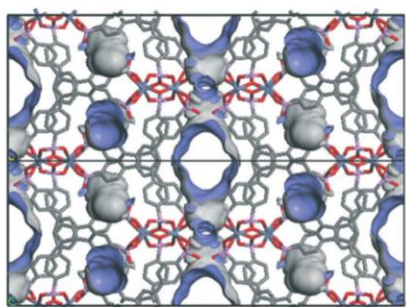


Fig. 5 Connolly surface of CAU-25 in a 1:2:1 supercell generated for a probe molecule with the kinetic diameter of CO_2 (3.3 Å). Kinetically inaccessible intralayer cavities and accessible interlayer channels are indicated. Protons are omitted for clarity.

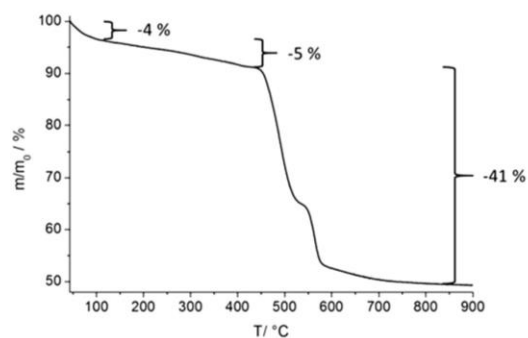


Fig. 6 Thermogravimetric measurement of CAU-25.

calc. -41%). Hence, CAU-25 was activated prior to sorption experiments at 150 °C for 18 h under reduced pressure (10^{-2} kPa). CAU-25 is not porous towards N_2 at 77 K (Fig. 7, right) but towards CO_2 (0.4 mmol g^{-1} (1.8 wt%) at 100 kPa) (Fig. 7, left) and water (7.3 mmol g^{-1} (13.2 wt%), Fig. 7, right) at 298 K, which is due to the dipole-dipole interactions of the latter two adsorptives with the framework and the higher measurement temperature that allows for higher framework flexibility and faster diffusion. The water vapour isotherm shows two steps. Initially, two water molecules per formula sum are adsorbed up to $p/p_0 = 0.35$, which corresponds to the two hydrogen bonded water molecules in between the double layers. At higher p/p_0 values, an uptake of three additional water molecules per formula sum is observed. In theory, the interlayer channels should be accessible for larger N_2 molecules. The reasons for this size selective porosity towards CO_2 is probably due to the higher temperature at which CO_2 sorption was measured. At lower temperatures, the mobility of gas molecules in narrow channels as in CAU-25 is often limited.⁷ The thermal stability of CAU-25 was evaluated by comparison of the PXRD patterns of the as-synthesized compound, the compound after activation and H_2O sorption measurements and the simulated PXRD pattern (Fig.

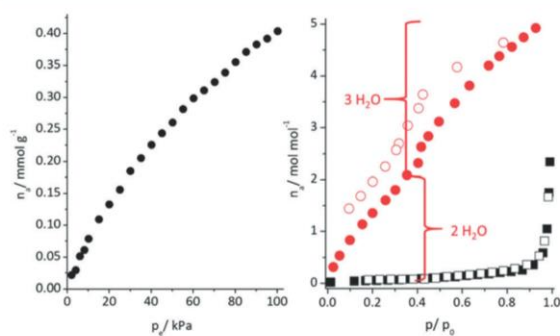


Fig. 7 Left: CO_2 sorption isotherm of CAU-25 (measured at 298 K); right: nitrogen (black symbols) and water sorption (red symbols) isotherms of CAU-25 (measured at 77 K and 298 K, respectively) (closed symbols, adsorption; open symbols, desorption), activation under vacuum (0.1 mbar).

S10†). While a decrease in long range order can be observed, the structure itself is retained.

Conclusions

The strategy to create porous metal phosphonates by disrupting the formation of a dense layered structure motif by adjustment of the geometry of the linker molecule seems to be very promising. Using this concept, we have been able to synthesize a new zinc phosphonate employing the triphosphonic acid 1,3,5-*tris*-(4-phosphonophenyl)benzene. The resulting compound $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ (CAU-25) crystallises in a layered structure, and hydrogen bonding between the layers leads to interlayer porosity. CAU-25 is permanently porous and thermally stable up to 400 °C. The structure determination was possible by a combination of single crystal X-ray diffraction, universal force-field calculations and Rietveld refinement. Although the compound is not porous towards N_2 , porosity was shown by CO_2 and H_2O sorption experiments.

Notes and references

- 1 Themed issue on Metal Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673; Themed issue on Metal Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5405.
- 2 A. Clearfield and K. Demandis, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2012; K. J. Gagnon, H. P. Perry and A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1034; G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan and J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1430; K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 47; M. Taddei, F. Costantino and R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, DOI: 10.1002/ejic.201600207.
- 3 K. Maeda, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2335; K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1199.
- 4 J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot and P. A. Wright, *Chem. Commun.*, 2006, 3305; C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle and G. Férey, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1451; Q. Yue, J. Yang, G.-H. Li, G.-D. Li and J.-S. Chen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4431; M. T. Wharmby, S. R. Miller, J. A. Groves, I. Margiolaki, S. E. Ashbrook and P. A. Wright, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6389; M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson and P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1266; 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 and L. Gora, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 3; S. Begum, Z. Wang, A. Donnadio, F. Costantino, M. Casciola, R. Valiullin, C. Chmelik, M. Bertmer, J. Kärger, J. Haase and H. Krautscheid, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 8862; S. Begum, S. Horike, S. Kitagawa and H. Krautscheid, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 18727.
- 5 S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, I. Martens, G. K. H. Shimizu, T. D. Daff, M. Z. Aghaji, S. Yeganegi and T. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20048; S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan and G. K. H. Shimizu, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4430; J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14338.
- 6 J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani and G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 795; N. Hermer and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 3720; M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani and R. Vivani, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14831; S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang and X.-B. Zhao, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5970.
- 7 R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani and G. K. H. Shimizu, *Can. J. Chem.*, 2009, **87**, 247.
- 8 R. K. Mah, M. W. Lui and G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 7311.
- 9 R. K. Mah, B. S. Gelfand, J. M. Taylor and G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 273.
- 10 W. Ouellette, G. Wang, H. Liu, G. T. Yee, C. J. O'Connor and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 953; M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5737.
- 11 H. Zhi Guo, J. Liu, L. Gong An and D. Zhi Bing, *J. Chem. Res.*, 2003, **2003**, 778.
- 12 P. Maniam and N. Stock, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2012, p. 87; N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 287–295.
- 13 *Materials Studio Version 5.0*, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2009.
- 14 *Topas Academics 4.2*, Coelho Software, 2007.
- 15 R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker and R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2000, 2349.

5.2.2 The new triazine-based porous copper phosphonate $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Der folgende Artikel wurde im Januar 2015 in der Fachzeitschrift „Dalton Transactions“, RSC veröffentlicht.^[82]

N. Hermer, N. Stock, *Dalton Trans.* 2015, **44**, 3720, DOI: 10.1039/c4dt03698k. Published by The Royal Society of Chemistry.

<http://dx.doi.org/10.1039/C4DT03698K>

Weiterführende Informationen sind im Anhang 7.2.4 zu finden.

Dieser Artikel behandelt die Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAU-14 genannt). Die Strategie, die Ausbildung des Metallphosphonat Schichtmotivs durch die Geometrie des Phosphonsäuremoleküls zu verhindern, war mit der Synthese von CAU-14 erfolgreich, ein Anzeichen dafür das die Verwendung von *Tri*phosphonsäuren, wie in diesem Fall 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT), ein vielversprechender Ansatz zur Synthese poröser Metallphosphonate ist. Durch Einsatz von Hochdurchsatzmethoden wurden die Syntheseparameter für CAU-14 entdeckt und optimiert. Die Strukturbestimmung von CAU-14 gelang durch Einkristallröntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung an kleinen Einkristallen. Der strukturelle Aufbau von CAU-14 ähnelt einem Wabennetzwerk. Die Struktur enthält eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von 9.4 Å. Durch thermische Aktivierung können sowohl die Lösemittelmoleküle aus den Poren als auch die an die Kupferionen koordinierten Wassermoleküle entfernt werden, was zur Bildung von ungesättigten Koordinationsstellen führt. CAU-14 ist thermisch bis zu einer Temperatur von 380 °C stabil. Die permanente Porosität von CAU-14 wurde mittels Stickstoff-, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff- und Wassersorptionsmessungen nachgewiesen. Die Möglichkeit zur Erzeugung ungesättigter Koordinationsstellen in einem Festkörper könnte CAU-14 zur Anwendung in der Katalyse interessant machen. Aufgrund des steilen Anstiegs der Wasseraufnahme bei $p/p_0 = 0.2$ in der Wassersorptionsisotherme könnte CAU-14 für Wärmetransformationsanwendungen geeignet sein.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2015, 44, 3720

Received 3rd December 2014,
Accepted 19th January 2015

DOI: 10.1039/c4dt03698k

www.rsc.org/dalton

The new triazine-based porous copper phosphonate $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}^\dagger$

N. Hermer and N. Stock*

High throughput methods were employed in the discovery of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (denoted CAU-14). The structure contains one-dimensional channels with a diameter of 9.4 Å. Thermal activation leads to the formation of uncoordinated metal sites and a high water uptake of 39.1 wt% was found.

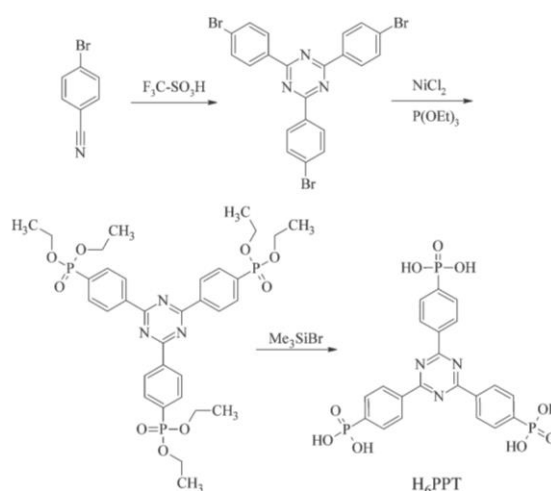
In the intensely investigated field of porous crystalline materials metal organic frameworks offer exceptional properties, such as unsaturated metal sites in the pores. The comparatively high surface areas and the possibility of incorporating different functional groups lead to many potential applications including gas storage, separation, drug delivery and catalysis.¹ For these applications stability is crucial. Most metal organic frameworks built of carboxylate-based linker molecules are often not stable against moisture or temperature. A way to form more stable compounds is to use phosphonate-based linker molecules.² The higher charge and larger number of atoms involved in bonding lead to more stable frameworks.³ A disadvantage of this approach is the tendency of metal phosphonates to form dense layered structures. Thus the number of known porous metal phosphonates is very limited (Table S1†).

Different approaches have been used to form porous metal phosphonates. One strategy to introduce porosity in layered metal phosphonates involves the use of large linear diphosphonic acids in combination with small monophosphonic acids.⁴ These materials exhibit low crystallinity and a broad pore size distribution. Another strategy is the use of methylphosphonic acid. This led to the first crystalline porous metal phosphonates $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$ ⁵ and $\beta\text{-Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)_3$.⁶ Another strategy is to disrupt the formation of layered structures, for example through the insertion of other functional groups like the amine group that coordinates to the metal ion. An example

is the STA-12 family with the composition $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{PO}_3)]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni.⁷

In our approach we aim at disrupting the formation of layered structures through the choice of the linker molecule geometry. This approach has very recently been shown to lead to the permanently porous MOFs $[\text{Zr}_3(\text{O}_9\text{P}_3\text{C}_{24}\text{H}_{18})_4]^\ddagger$ and $[\text{Al}(\text{O}_6\text{P}_3\text{C}_{12}\text{H}_{18})(\text{H}_2\text{O})]^\ddagger$.

The new linker molecule employed in this study is 2,4,6-tri-(phenylene-4-phosphonic acid)-s-triazine (H_6PPT). It was synthesised in a three step reaction (see Scheme 1). First 2,4,6-tri-(4-bromophenyl)-s-triazine was obtained by cyclotrimerization of 4-bromobenzonitrile,¹⁰ which was converted by reaction with triethylphosphite and nickel chloride as the catalyst to 2,4,6-tri-(4-diethylphosphonophenyl)-s-triazine.¹¹ The ester was converted into 2,4,6-tri-(phenylene-4-phosphonic acid)-s-triazine (H_6PPT , **1**) using Me_3SiBr and CH_3OH .¹²



Scheme 1 Synthesis of 2,4,6-tri-(phenylene-4-phosphonic acid)-s-triazine (H_6PPT).

Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany.

E-mail: stock@ac.uni-kiel.de; Fax: +49 431 8801775; Tel: +49 431 8803261

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the high-throughput experiments, the detailed synthesis and characterization of H_6PPT and CAU-14. CCDC 1029260 for CAU-14. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4dt03698k

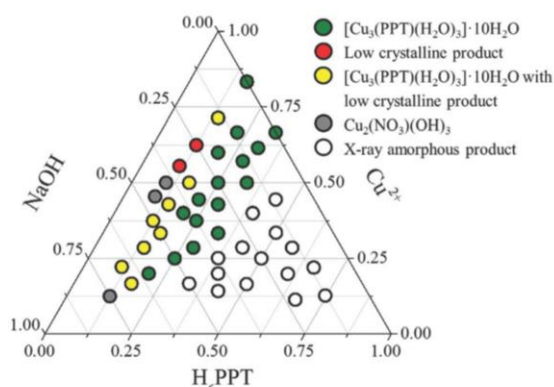


Fig. 1 Crystallisation diagram of the system $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_6\text{PPT}/\text{NaOH}$. Each point in the diagram corresponds to a distinct molar ratio of the three starting materials.

The system $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_6\text{PPT}/\text{NaOH}$ in water as the solvent was investigated using high-throughput methods.¹³ These allow a systematic and efficient investigation of reaction parameters. The investigated molar ratios of the starting materials and the results of the PXRD measurements are shown in the crystallisation diagram (Fig. 1, Fig. S1, Table S2†).

CAU-14 is obtained in a Teflon-lined autoclave ($V_{\text{max}} = 2$ mL) by reaction of a mixture of aqueous 2 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (63.7 μL , 0.127 mmol), H_6PPT (70 mg, 0.127 mmol), aqueous 2 M NaOH (223 μL , 0.446 mmol) and 713 μL deionised water. The reactor was slowly heated within 16 h to 190 $^\circ\text{C}$. The temperature was kept for 24 h and the reactor was subsequently cooled to room temperature within 24 hours. The precipitate was filtered off and washed with water.

During the synthesis optimisation single crystals of CAU-14 were obtained. Due to the small size of the single crystals (*ca.* $50 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$) synchrotron radiation was used for single crystal X-ray diffraction. Data was recorded at beamline 119 at the Diamond Light Source in Didcot, UK. The Crystal data and final results of the structure refinement are provided in Table 1, Tables S3, S4, S5.† The asymmetric unit is shown in Fig. 2.

In the structure of CAU-14 each Cu^{2+} ion exhibits a distorted square pyramidal coordination environment consisting of four oxygen atoms of four different phosphonate groups

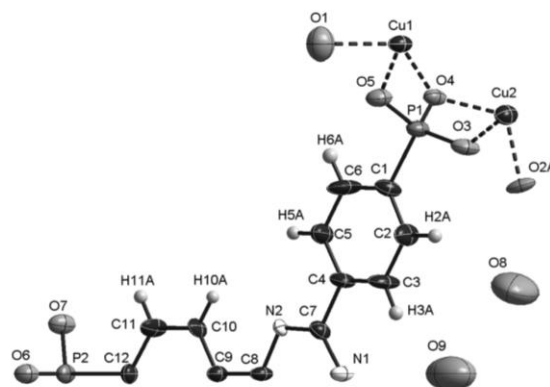


Fig. 2 The asymmetric unit of CAU-14.

and one coordinated water molecule. Corner-sharing of the CuO_5 polyhedra leads to the formation of trimeric $\text{Cu}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$ units (Fig. 3a). These units are connected *via* phosphonate groups to form one-dimensional inorganic building units (Fig. 3b). Each column is connected to six adjacent ones *via* the linker molecules (Fig. 3c). This leads to a honeycomb network with pores of approximately 9.4 \AA in diameter (Fig. 4). Non-coordinating water molecules in the pores partially interact with the nitrogen atoms of the triazine ring through H-bonding interactions (Table S4†).

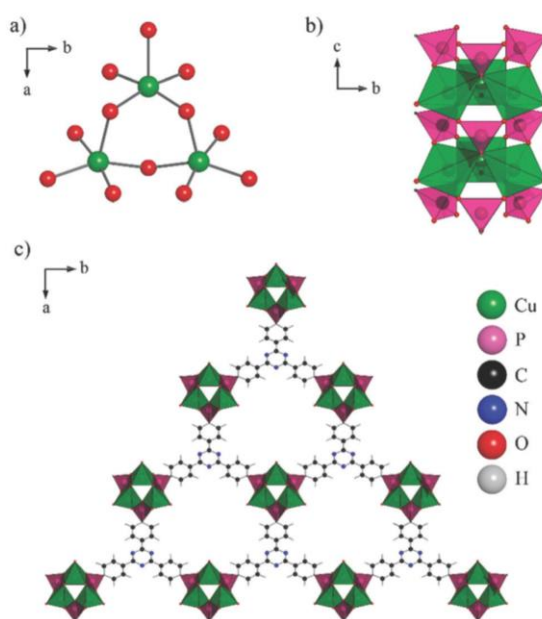


Fig. 3 (a) The trimeric $\text{Cu}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$ unit, (b) the copper phosphonate pillars viewed down the *a*-axis. (c) View along the *c*-axis of CAU-14 (water molecules in the pores omitted for clarity). CuO_5 and CPO_3 polyhedra are shown in green and red, respectively.

Table 1 Crystal data for CAU-14

Formula sum	$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cu}_3\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$
Crystal system	Monoclinic
<i>a</i> / \AA , <i>b</i> / \AA , <i>c</i> / \AA	25.618(5), 17.040(3), 4.4322(9)
$\beta/^\circ$	99.96(3)
<i>V</i> / \AA^3	1905.6(7)
Space group	<i>Cm</i>
Tot., uniq. data, R_{int}	7534, 2946, 0.0596
Observed data [$I > 2\sigma(I)$]	2773
R_1 , wR_2 (all data)	0.0532, 0.1521
GOF	1.091

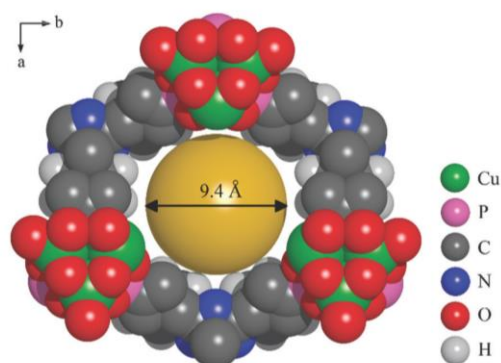


Fig. 4 Space filling view of one pore of CAU-14 along the *c*-axis. A sphere of 9.4 Å in diameter is added to demonstrate the pore size. Water molecules in the pores are omitted for clarity.

Thermogravimetric measurements (Fig. S2†) showed a weight loss up to 150 °C due to the loss of solvent molecules. The framework of CAU-14 is stable up to 380 °C in air. Hence it was activated prior to the sorption experiments at 150 °C for 18 h under reduced pressure (10^{-2} kPa). Evaluation of the N_2 sorption isotherm (Fig. S3†), recorded at 77 K, lead to a specific surface area of $a_{\text{BET}} = 647 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a micropore volume of $V_{\text{mic}} = 0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (theoretical micropore volume $V_{\text{mic}} = 0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). CAU-14 is also porous towards CO_2 (uptake of 1.1 mmol g^{-1} (4.84 wt%) at 100 kPa) and H_2 (uptake of 3.3 mmol g^{-1} (0.67 wt%) at 100 kPa) (Fig. S4 and S5†). Stability of CAU-14 was demonstrated by PXRD measurements. A comparison of the PXRD patterns of as-synthesized CAU-14 and CAU-14 after the sorption measurements with a simulated PXRD pattern is given in Fig. S6.†

The activation leads also to the removal of the coordinated water molecules, leaving the framework with unsaturated open metal sites. This was confirmed by the results of the water sorption measurement (Fig. 5) and the colour change of the sample from light to dark green (Fig. 6). The water vapour isotherm shows two distinct steps; first three water molecules per formula sum are adsorbed up to $p/p_0 = 0.05$, which corre-

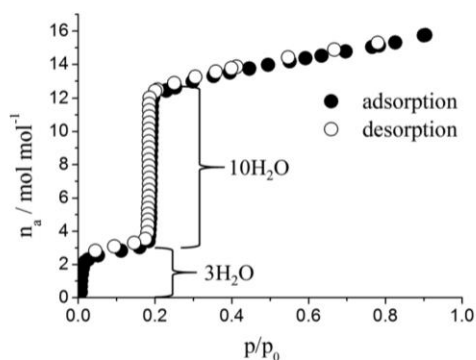


Fig. 5 Water sorption isotherm of CAU-14, measured at 298 K.

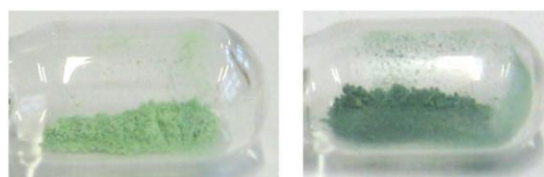


Fig. 6 left: CAU-14 as synthesised, right thermally activated CAU-14.

ponds to the three coordinated water molecules. Around $p/p_0 = 0.2$ a steep uptake of ten water molecules per formula sum is observed (23.1 wt%). The water sorption is fully reversible and the large loading lift lies within a narrow pressure range ($0.18 \leq p/p_0 \leq 0.20$). In addition only a comparatively small hysteresis is observed (Fig. 5).

These properties could make CAU-14 a promising candidate for heat storage and transformation applications with water as working fluid.¹⁴

Conclusions

The small number of porous metal phosphonates has been expanded by the new permanently porous metal phosphonate CAU-14, which is thermally stable up to 380 °C and shows reversible water uptake at 25 °C. The trigonal planar shape of the phosphonic acid prevents the formation of metal phosphonate layers and leads to a porous honeycomb network. Hence the use of trigonal linkers seems to be a promising way to obtain porous metal phosphonates. The structure of CAU-14 $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was determined by single crystal X-ray diffraction using synchrotron radiation. Permanent porosity was demonstrated by sorption of N_2 , CO_2 , H_2 and H_2O . The measured porosity towards nitrogen ($V_{\text{mic}} = 0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) is comparable to the well studied porous metal phosphonate STA-12, $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{PO}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mg}$, Mn , Fe , Co , Ni . Upon activation the water molecules in CAU-14 which are bonded to the copper can be removed. This leads to a framework with unsaturated metal sites which could be useful for catalytic transformations.

Acknowledgements

We thank Diamond Light Source for access to beamline I19 (proposal number 9216) that contributed to the results presented here.

Notes and references

- 1 Themed issue on Metal Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673; Themed issue on Metal Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5405.
- 2 A. Clearfield and K. Demadis, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2012.

- 3 K. J. Gagnon, H. P. Perry and A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1034; G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan and J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1430.
- 4 M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Griffith and R. H. Lane, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1003; G. Alberti, F. Marmottini, R. Vivani and P. Zappelli, *J. Porous Mater.*, 1998, **5**, 205.
- 5 J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau and B. Bujoli, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4885.
- 6 K. Maeda, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**, 2335.
- 7 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 and L. Gora, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 3.
- 8 M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5737.
- 9 S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang and X.-B. Zhao, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5970.
- 10 Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Kim, B.-H. Won, K. Choi, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, N. Won, S. Kim, D. H. Jung, S.-H. Choi, G.-H. Kim, S.-S. Cha, Y. H. Jhon, J. K. Yang and J. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **119**, 8378.
- 11 P. Tavs, *Chem. Ber.*, 1970, **103**, 2428.
- 12 C. E. McKenna and J. Schmidhuser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 739.
- 13 P. Maniam and N. Stock, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2012, p. 87.
- 14 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1846.

5.2.3 Synthese und Charakterisierung des triazinbasierten porösen Nickelphosphonates $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Entdeckung und Syntheseoptimierung

Zweiwertige Nickelionen können, ebenso wie zweiwertige Kupferionen, in Komplexen quadratisch pyramidal umgeben sein.^[91] Zudem sind die van-der Waals Radien von zweiwertigem Kupfer und zweiwertigem Nickel bei einer Koordinationszahl von 5 mit 0.79 Å bzw. 0.77 Å sehr ähnlich.^[91] Eine zu CAU-14 isostrukturelle, Nickel-basierte Verbindung wäre also denkbar. Ausgehend von den Reaktionsbedingungen von CAU-14 wurden Hochdurchsatzversuche durchgeführt, welche zu einem mikrokristallinen Produkt führten. Die Synthese von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde ebenfalls mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Dabei wurde zunächst das molare Verhältnis der Edukte variiert. Insbesondere die Menge an zugesetzter Natronlauge hat einen großen Einfluss auf die Produktbildung (siehe Abb. 43). Das Produkt, welches ausgehend vom molaren Eduktverhältnis $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH} = 1:1:4$ synthetisiert wurde, wies die höchste Kristallinität auf und bei diesem molaren Eduktverhältnis wurde das Lösemittelverhältnis optimiert (Abb. 44). Das Produkt mit der höchsten Kristallinität bildete sich bei einem Lösemittelverhältnis von $\text{H}_2\text{O} : \text{DMF} = 1:1$. Der Zusatz von Ethanol führte zu einer Abnahme der Kristallinität. Zusatz von 1-Butanol führte nicht zur Bildung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (siehe Anhang 7.2.5).

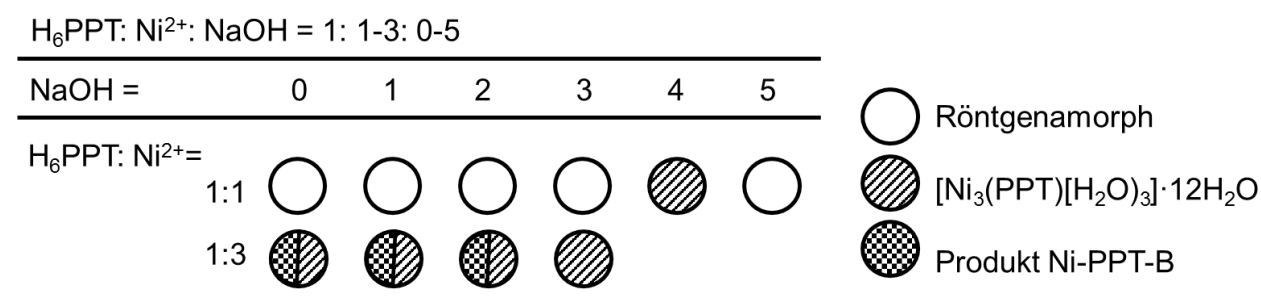


Abb. 43: Übersicht über die Versuche zur Optimierung des molaren Verhältnis der Edukte $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH}$ in Wasser. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie ein Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme befinden sich im Anhang 7.2.5.

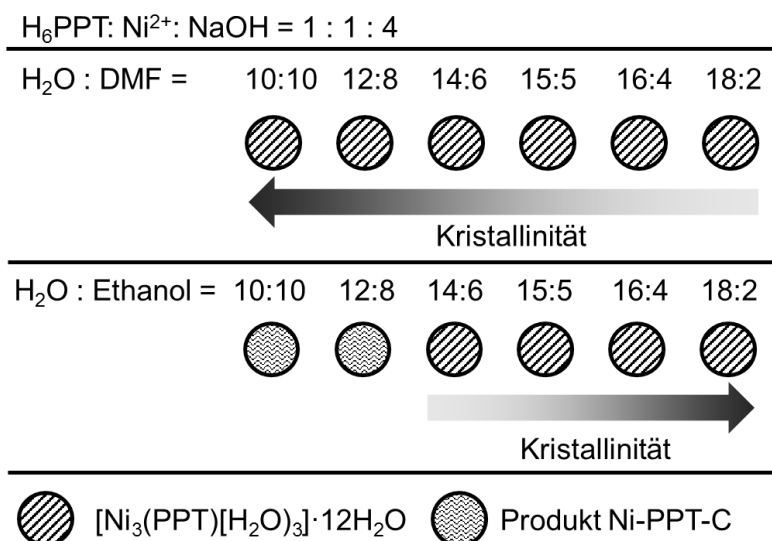


Abb. 44: Übersicht über die Versuche zur Optimierung des Lösemittelverhältnisses. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie ein Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme befinden sich im Anhang 7.2.5.

Zusätzlich wurde die Reaktionstemperatur zwischen 170 und 210 °C in 20 ° Schritten variiert, wobei ein molares Verhältnis von H₆PPT: Ni²⁺: NaOH = 1: 1: 4 eingesetzt und in Wasser als Lösemittel gearbeitet wurde. Bei diesen Reaktionsbedingungen wird eine leichte Steigerung der Kristallinität mit höherer Reaktionstemperatur beobachtet. Jedoch bildet sich bei 210 °C elementares Nickel als Nebenprodukt, weshalb in folgenden Untersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C gearbeitet wurde. Auch eine längere Reaktionszeit mit einer Aufheizzeit von 40 Stunden, 30 Stunden Temperatur halten und 40 Stunden Abkühlen auf Raumtemperatur anstatt 20 Stunden Aufheizen, 24 Stunden Temperatur halten und 24 Stunden Abkühlen auf Raumtemperatur, führt zu keiner Erhöhung der Kristallinität (siehe Anhang 7.2.5).

Unter Verwendung des Ethylesters 2,4,6-*Tri*-(phenylen-4-phosphon-*di*-ethylester)-*s*-triazin (PPEET) anstelle der freien Säure 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin (H₆PPT) konnte die Kristallinität von [Ni₃(PPT)(H₂O)₃]·12H₂O noch weiter verbessert werden (siehe Anhang 7.2.6). Jedoch fiel die Verbindung immer verunreinigt durch elementares Nickel oder Ni(OH)₂ an. Variation der molaren Verhältnisse, der Reaktionstemperatur, der Konzentration der Edukte und des Lösemittelgemisches führten nicht zu einer reproduzierbaren Synthese von reinem [Ni₃(PPT)(H₂O)₃]·12H₂O oder vermessbaren Einkristallen (siehe Anhang 7.2.6).

Herstellung und Charakterisierung

[Ni₃(PPT)(H₂O)₃]·12H₂O wurde in einem Teflonreaktor mit 250 µL Volumen hergestellt. Es wurden 15 mg H₆PPT eingewogen, anschließend wurden 12 µL deionisiertes Wasser, 14 µL 2M wässrige NiCl₂·6H₂O Lösung, 55 µL 2M wässrige NaOH Lösung und 120 µL DMF

zugegeben. Der Reaktor wurde verschlossen, innerhalb von 20 Stunden auf 190 °C aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hellgrüne Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die gemessenen Werte der Elementaranalyse (C = 25.6 %, H = 3.6 %, N = 4.5 %) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten (für $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Ni}_3\text{O}_{24}\text{P}_3$): C = 25.5 %, H = 4.2 %, N = 4.3 %). Das Ergebnis der infrarotspektroskopischen Messung ist im Anhang 7.2.7 gezeigt, es sind Schwingungen des Triazinringes, der Phosphonat-Gruppen sowie der enthaltenen Wassermoleküle zu erkennen. Die thermogravimetrische Messung (Abb. 45) zeigt einen Gewichtsverlust von 22.6 % bis 170 °C und 5.6 % zwischen 170 und 300 °C, der sich dem Verlust von schwächer, bzw. stärker gebundenen Wassermolekülen zuordnen lässt (berechnet: 12 H_2O ; 21.6 %, 3 H_2O ; 5.4 %). Zwischen 300 und 900 °C wird der organische Teil des Phosphonsäurelinkers oxidiert (beobachtet -29.8 %, berechnet $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_3$ -30.5 %).

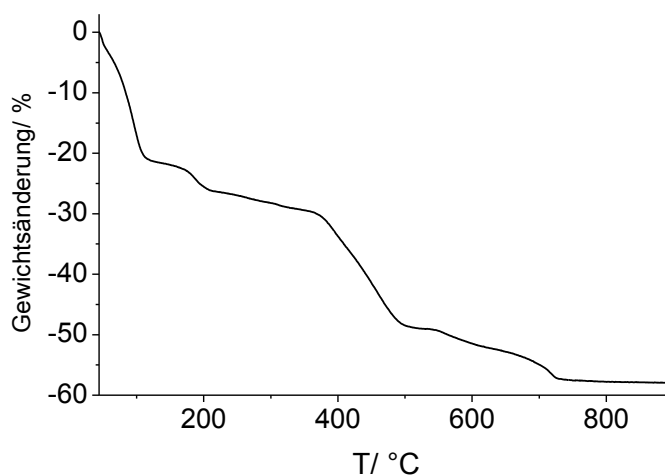


Abb. 45: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Für die Sorptionsmessungen wurde die Verbindung $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 150 °C für 16 Stunden unter reduziertem Druck (10^{-2} kPa) aktiviert. Die Auswertung der N_2 -Sorptionsisotherme (Abb. 46, links), aufgenommen bei 77 K, ergab eine spezifische Oberfläche von $a_{\text{BET}} = 916 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Auswertung nach Rouquerol^[47] bis $p/p_0=0.06$) und ein Mikroporenvolumen von $V_{\text{mic}} = 0.386 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Um die Stabilität von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zu überprüfen wurde jeweils erneut aktiviert und N_2 -Sorptionsmessungen durchgeführt. Analoge Auswertung der zweiten und dritten N_2 -Sorptionsmessung ergab spezifische Oberflächen von $a_{\text{BET}} = 903 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $914 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Mikroporenvolumen von $V_{\text{mic}} = 0.380 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bzw. $0.385 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist ebenfalls porös gegenüber CO_2 (Aufnahme von 2.02 mmol g^{-1} (8.88 wt%) bei 100 kPa und 298 K, Abb. 46, rechts) und H_2 (Aufnahme von 3.98 mmol g^{-1} bei 100 kPa und 77 K, Abb. 46, rechts). Nach Aktivierung und Sorptionsmessung sind die Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zu etwas kleineren 2θ verschoben. Durch Behandlung mit Wasser

verschieben sich die Reflexe wieder zu größeren 2θ -Werten (siehe Abb. 47). Ähnlich wie bei CAU-14 werden durch die Aktivierung ans Nickelion koordinierte Wassermoleküle entfernt. Dies wird durch die Farbänderung der Probe von grün zu braun (Desorption) und zurück (Behandlung mit Wasser) (Abb. 48) und durch die Form der Wassersorptionsisotherme (Abb. 49) bestätigt. In der Wassersorptionsisotherme sind zwei deutliche Stufen zu erkennen. In der ersten Stufe (bis $p/p_0 = 0.11$) werden 3 mol Wasser pro mol $[\text{Ni}_3(\text{PPT})]$ aufgenommen. Dies entspricht einem koordinierenden Wassermolekül pro Nickelion. Bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.2$ ist ein steiler Anstieg in der Sorptionskurve zu beobachten. Diese Stufe entspricht einer Aufnahme von 8 mol Wasser pro Formeleinheit. Insgesamt werden 14.5 mol Wasser pro mol $[\text{Ni}_3(\text{PPT})]$ (36.4 wt%) Wasser bis zu einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.91$ aufgenommen. Dies entspricht einem Anteil von 12 schwächer gebundenen Wassermolekülen pro Formeleinheit. Die Wassersorptionsisotherme ist reversibel und die größte Aufnahme liegt in einem schmalen Druckbereich ($0.18 \leq p/p_0 \leq 0.22$), auch die Hysterese ist vergleichsweise klein.

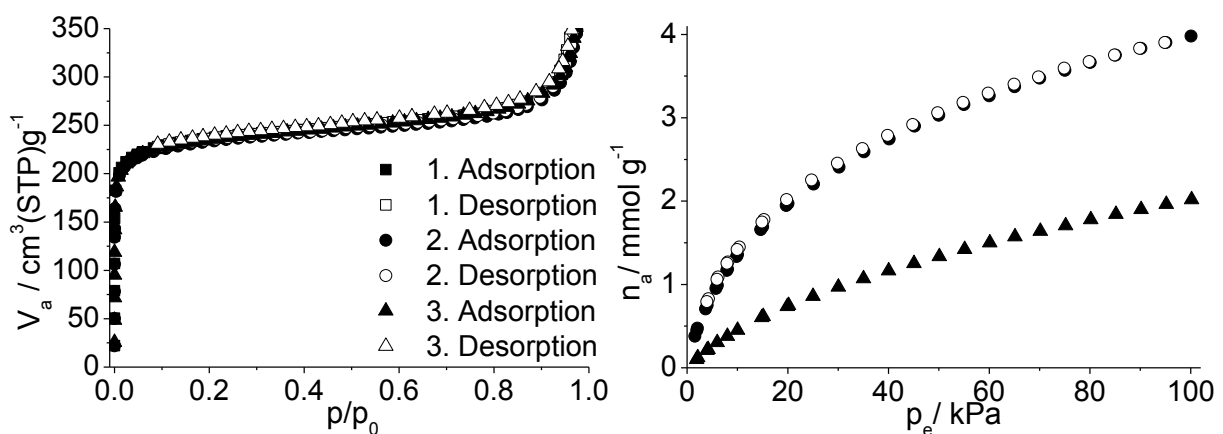


Abb. 46: Links: zyklisch gemessene N_2 -Sorptionsisothermen (77 K) von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Rechts: CO_2 -Sorptionsisotherme (298 K, Dreiecke) und H_2 -Sorptionsisotherme (77 K, ausgefüllte Kreise: Adsorption, offene Kreise: Desorption) von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

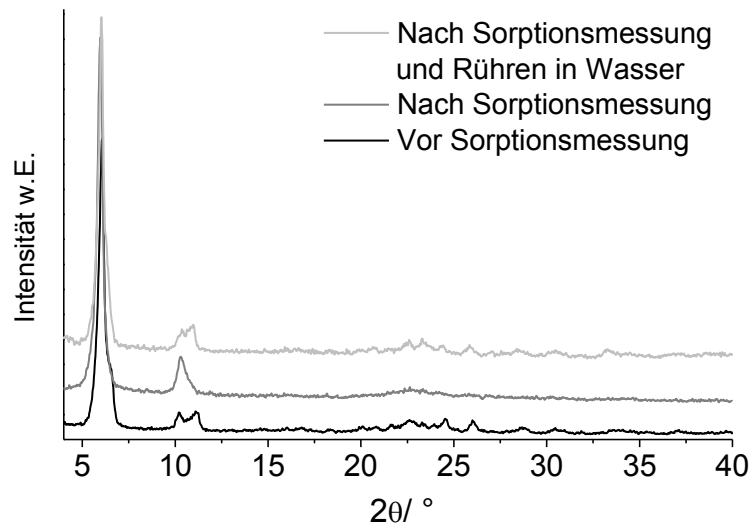


Abb. 47: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vor und nach der N_2 -Sorptionsmessung sowie nach Rühren für 60 min in Wasser.



Abb. 48: $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Links: nach der Synthese, Mitte: für 16 Stunden unter reduziertem Druck aktiviert, Rechts: nach Aktivierung in Wasser gerührt.

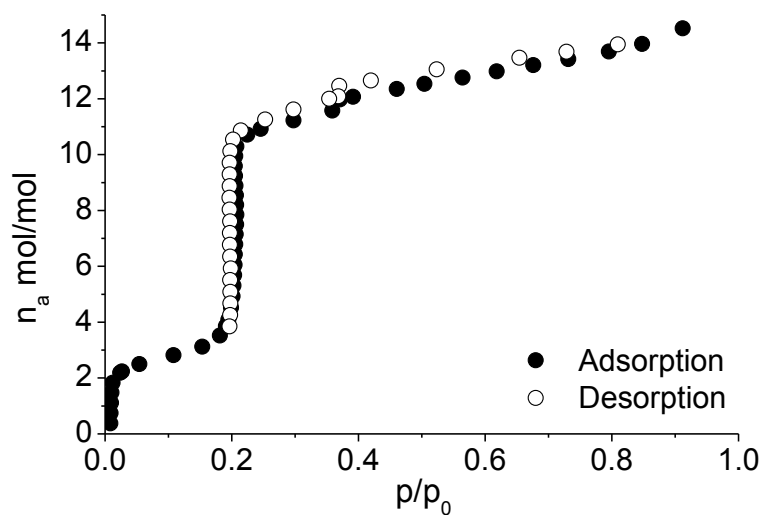


Abb. 49: Wassersorptionsisotherme von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 298 K.

Diskussion der Kristallstruktur von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Es konnten keine vermessbaren Einkristalle von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Aufgrund geringer Fernordnung des Produktes war die Strukturverfeinerung aus Röntgenpulverdaten nicht möglich. Ausgehend von den Zellparametern von $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAU-14) konnte eine Pawley-Verfeinerung der Zellparameter aus Röntgenpulverdaten durchgeführt werden (Abb. 50). Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

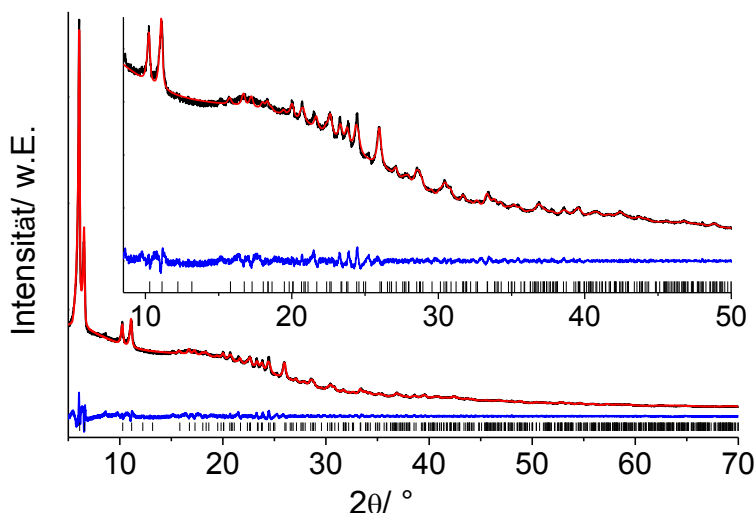


Abb. 50: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Diffraktogramm sowie deren Differenz (blau) der Pawley Verfeinerung des Pulverdiffraktogrammes von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Erlaubte Reflexpositionen sind als schwarze Balken angegeben.

Tabelle 10: Vergleich der ermittelten Parameter der Elementarzelle von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAU-14).

	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	CAU-14
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Ni}_3\text{O}_{24}\text{P}_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cu}_3\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$
Verfeinert aus	Pulverdaten	Einkristalldaten
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
$a/\text{Å}$	27.102(8)	25.618(5)
$b/\text{Å}$	17.181(5)	17.040(3)
$c/\text{Å}$	4.955(3)	4.4322(9)
$\beta/^\circ$	97.72(4)	99.96(3)
$V/\text{Å}^3$	2286 (2)	1905.6(7)
(mögliche)	Cm	Cm
Raumgruppe		

Die Elementarzelle von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ weist große Ähnlichkeit zu der von CAU-14 auf, ist jedoch größer. Wie die größere Elementarzelle vermuten lässt weist $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eine höhere spezifische Oberfläche und ein größeres Mikroporenvolumen auf als CAU-14 ($a_{\text{BET}} = 916 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{mic}} = 0.386 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, CAU-14: $a_{\text{BET}} = 647 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{mic}} = 0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und nimmt mehr CO_2 auf (2.02 mmol g^{-1} im Vergleich zu 1.1 mmol g^{-1}). Die Wassersorptionsisothermen beider Verbindungen weisen große Ähnlichkeit auf, sowohl in der Isotherme von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ als auch in der von CAU-14 werden im ersten Schritt 3 mol Wasser pro Formeleinheit aufgenommen, was sich den stärker gebundenen, koordinierenden Wassermolekülen zuordnen lässt. Bei einem Relativdruck von ca. $p/p_0 = 0.2$ steigt die Isotherme in beiden Fällen steil an, $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nimmt jedoch mehr Wasser auf als CAU-14 (36.4 wt% im Vergleich zu 23.1 wt%). Die Entfernung der stärker gebundenen bzw. koordinierenden Wassermoleküle führt bei beiden Verbindungen zu einem Farbwechsel. Ein auf CAU-14 basiertes Strukturmodell ließ sich jedoch aufgrund der Qualität der Röntgenpulverdaten nicht verfeinern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze zur Synthese poröser Metallphosphonate bearbeitet. Im Fall der Verbindungen mit MIL-91-Struktur ($[M(OH)(H_2L)] \cdot xH_2O$ ($M = Al, Fe, Ga, H_4L = N, N'$ -Piperazin**bismethylenphosphonsäure** oder N, N' -2-Methylpiperazin**bis(methylenphosphonsäure)**, $x \sim 3-4$) wurde die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen dichten Schichtmotivs durch Einbringen einer Aminfunktionalität verhindert. Durch die geometrische Form von *Triphosphonsäuren* wie 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) wurde ebenfalls die Ausbildung des typischen Schichtmotivs verhindert. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick wird gegeben.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von Phosphonsäuren mit Aminfunktionalität

- Die Synthese von MIL-91(Al) ($[Al(OH)(H_2L_3)] \cdot xH_2O$ ($x \sim 3$, $H_4L_3 = N, N'$ -Piperazin**bismethylenphosphonsäure**, Abb. 51)) wurde mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Die resultierenden optimierten Synthesebedingungen beinhalteten eine verkürzte Reaktionszeit (64 h anstelle von 130 h) bei 190 °C, Aufheiz- und Abkühlrampen von jeweils 12 h und ein optimiertes Metallsalz zu Linker Verhältnis ($AlCl_3 : H_4L_3 = 0.5:1$ anstelle von 1.33:1). Unter den optimierten Bedingungen war der Zusatz von Base nicht nötig. Zusätzlich wurde die Struktur von MIL-91(Al) neu bestimmt. Dazu wurden pulverdiffraktometrische Messungen unter Einsatz von Synchrotronstrahlung durchgeführt. Im Gegensatz zu der anhand von Einkristalldaten ermittelten Struktur wurde gezeigt, dass MIL-91(Al) in einer triklinen und nicht in einer monoklinen Elementarzelle kristallisiert (siehe Tabelle 11). Basierend auf der veröffentlichten Struktur wurde ein neues Modell ohne Fehlordnung der Linkermoleküle erstellt und eine Rietveld-Verfeinerung wurde erfolgreich durchgeführt. Mittels Elementaranalyse, thermogravimetrischer Messung und N_2 -Sorptionsmessung wurde die Reinheit der Probe bestätigt. Es wurde zum ersten Mal eine H_2O -Sorptionsmessung an MIL-91(Al) durchgeführt. MIL-91(Al) ist hydrophil und nimmt schon bei kleinen Relativdrücken ($0 < p/p_0 < 0.009$) 10.8 wt% Wasser auf (insgesamt 20.0 wt%).

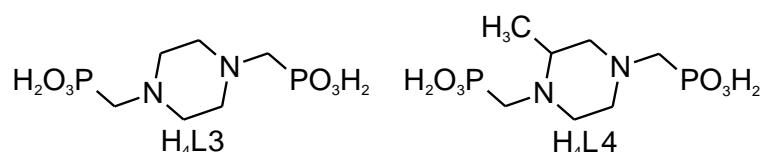


Abb. 51: Strukturformeln von N, N' -Piperazin**bismethylenphosphonsäure** (H_4L_3 , links) und N, N' -2-Methylpiperazin**bis(methylenphosphonsäure)** (H_4L_4 , rechts).

Tabelle 11: Vergleich der von Serre et. al. veröffentlichten Zellparameter^[1] mit den in dieser Arbeit erneut bestimmten Zellparametern von MIL-91(Al).

	Aus Einkristalldaten bestimmte Struktur ^[1]	In dieser Arbeit berichtigte Struktur
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> / Å	18.859(9)	6.921408(17)
<i>b</i> / Å	6.915(3)	10.05342(3)
<i>c</i> / Å	11.256(6)	11.27829(4)
α / °	-	89.6820(4)
β / °	90.54(2)	89.9141(3)
γ / °	-	70.0966(3)
<i>V</i> / Å ³	1467.8(13)	737.899(4)

- II. Das bislang im Bereich der porösen Metallphosphonate nur in sehr wenigen Beispielen erfolgreiche Prinzip der isoretikulären Synthese konnte erfolgreich angewendet werden. Formell wurde unter Erhalt der Topologie sowohl das Linkermolekül als auch das Metallion getauscht (siehe Tabelle 12). Dabei wurde der Einsatz weiterer dreiwertiger Metallionen aus der Borgruppe und Eisensalze zur Darstellung von MIL-91 untersucht. Mit In³⁺-Ionen wurden keine kristallinen Produkte erhalten. Möglicherweise können Indiumionen aufgrund ihrer Größe nicht in die MIL-91 Struktur eingebaut werden.

Tabelle 12: In dieser Arbeit synthetisierte Metallphosphonate mit MIL-91 Struktur, dabei steht H₄L₃ für *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure und H₄L₄ für *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure) (Abb. 51).

Abkürzung	Zusammensetzung
MIL-91(Fe)	[Fe(OH)(H ₂ L ₃)]·4H ₂ O
MIL-91(Ga)	[Ga(OH)(H ₂ L ₃)]·4H ₂ O
MIL-91-CH ₃ (Al)	[Al(OH)(H ₂ L ₄)]·3H ₂ O
MIL-91-CH ₃ (Fe)	[Fe(OH)(H ₂ L ₄)]·3H ₂ O
MIL-91-CH ₃ (Ga)	[Ga(OH)(H ₂ L ₄)]·4H ₂ O

- III. Die Produktbildung im System $H_4L3: Fe^{2+/3+}$: KOH bzw. HCl in Wasser und im System $H_4L3: Ga^{3+}$: KOH bzw. HCl in Wasser wurde mittels Hochdurchsatzmethoden untersucht. In beiden Systemen stieg die Kristallinität der gebildeten Produkte mit steigender Reaktionstemperatur. Eisen(II) und Eisen(III) basierte Produkte bildeten sich in Synthesen sowohl mit Eisen(II)- als auch Eisen(III)-salzen als Edukt, was darauf hindeutet, dass die Redoxreaktion zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} im wässrigen Reaktionsgemisch leicht abläuft. Die höchste Kristallinität der Produkte sowie eine reproduzierbare Qualität der Produkte ergaben sich in Synthesen mit $[Fe_3O(H_3CCO_2)_6(H_2O)_3]$ als Edukt. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die gebildeten Produkte war größer als der Einfluss der Reaktionsdauer.
- IV. Die Zusammensetzungen der MIL-91 Analoga wurden mittels Elementaranalysen und thermogravimetrischen Messungen bestätigt. In Sorptionsmessungen nahmen, mit Ausnahme von MIL-91(Fe), die Produkte bei einer Messtemperatur von 77 K keinen Stickstoff auf. Bis auf MIL-91(Ga), welches eine sehr geringe Porosität gegen CO_2 zeigte, waren alle MIL-91 Analoga porös gegen CO_2 und H_2O (Messtemperatur 298 K). Dabei zeigten die MIL-91- CH_3 Verbindungen eine geringere Aufnahme von Sorptiven als die MIL-91 Verbindungen. Außerdem wurde von allen Verbindungen eine größere Menge an H_2O als an CO_2 aufgenommen.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse der Sorptionsmessungen der Produkte mit MIL-91 Struktur.

Aufnahme von	MIL-91- CH ₃ (Al)	MIL-91(Fe)	MIL-91- CH ₃ (Fe)	MIL-91(Ga)	MIL-91- CH ₃ (Ga)
CO ₂ (298 K, bis 100 kPa)	5.8 wt%	14.9 wt%	7.2 wt%	0.6 wt%	5.3 wt%
H ₂ O (298 K, bis p/p ₀ = 1, 3.2 kPa)	16.4 wt%	23.7 wt%	20.1 wt%	19.1 wt%	18.8 wt%
N ₂ (77K)	-	a _{BET} = 137 m ² /g, V _{mic} = 0.059 cm ³ /g	-	-	-

- V. Die Pulverdiffraktogramme der MIL-91 Verbindungen wurden indiziert und es wurden Pawley Verfeinerungen durchgeführt. Für alle Verbindungen werden ähnliche Elementarzellenparameter beobachtet. In Abb. 52 sind die Zellparameter a , b , c und das Elementarzellenvolumen V gegen den Radius des Metallions bei einer Koordinationszahl von 6 aufgetragen. Im Strukturmodell von MIL-91(Al) (siehe Kapitel 5.1.1 und 4.2.2.1) liegen parallel zur a -Achse die AlO_6 -Polyeder-Ketten. In Abb. 52 ist zu erkennen, dass der Zellparameter a mit zunehmenden Radius des Metallions steigt, außerdem sind die

Werte des Zellparameters a für alle methylierten Verbindungen MIL-91-CH₃ höher als für die nicht methylierten Verbindungen MIL-91. Parallel zur b und c -Achse liegen im Strukturmodell von MIL-91(Al) die Linkermoleküle, welche die Ketten verknüpfen. In Abb. 52 ist zwischen dem Radius des Metallions und den Zellparametern b und c keine Korrelation zu erkennen: einerseits sind die Werte für die galliumbasierten Verbindungen höher als für die aluminiumbasierten Verbindungen, jedoch sind die Werte der eisenbasierten Verbindungen im Fall des Zellparameters b etwas niedriger und im Fall des Zellparameters c höher als für eine lineare Korrelation erwartet. Möglicherweise liegen die Linkermoleküle in den eisenbasierten Verbindungen in einer anderen Konformation vor als in den aluminium- und gallium- basierten Verbindungen. Das Zellvolumen der aluminiumbasierten Verbindungen ist kleiner als das der eisen- und galliumbasierten Verbindungen, die trotz unterschiedlicher Werte für die Zellparameter a , b und c nahezu identische Zellvolumina aufweisen.

Tabelle 14: Aus hausinternen Röntgenpulverdaten verfeinerte Zellparameter der Verbindungen mit MIL-91 Struktur im Vergleich mit den aus Synchrotronbeugungsdaten erneut bestimmten Zellparametern von MIL-91(Al).^[65]

MIL-91	(Al)^[65]	(Fe)	(Ga)	-CH₃(Al)	-CH₃(Fe)	-CH₃(Ga)
a Å	6.921408(17)	6.9626(8)	7.037(1)	6.973(3)	6.98(2)	7.06(1)
b Å	10.05342(3)	9.934(2)	10.243(1)	10.061(5)	9.92(3)	10.48(2)
c Å	11.27829(4)	11.604(2)	11.371(2)	11.324(6)	11.55(4)	11.35(2)
α °	89.6820(4)	93.84(2)	91.346(8)	90.44(3)	92.66(5)	90.19(4)
β °	89.9141(3)	79.63(3)	90.04(2)	91.10(2)	80.3(2)	89.18(4)
γ °	70.0966(3)	101.88(2)	70.460(9)	72.06(2)	103.3(2)	112.62(2)
V Å³	737.899(4)	772.3(2)	772.1(2)	755.7(6)	768 (4)	775 (2)

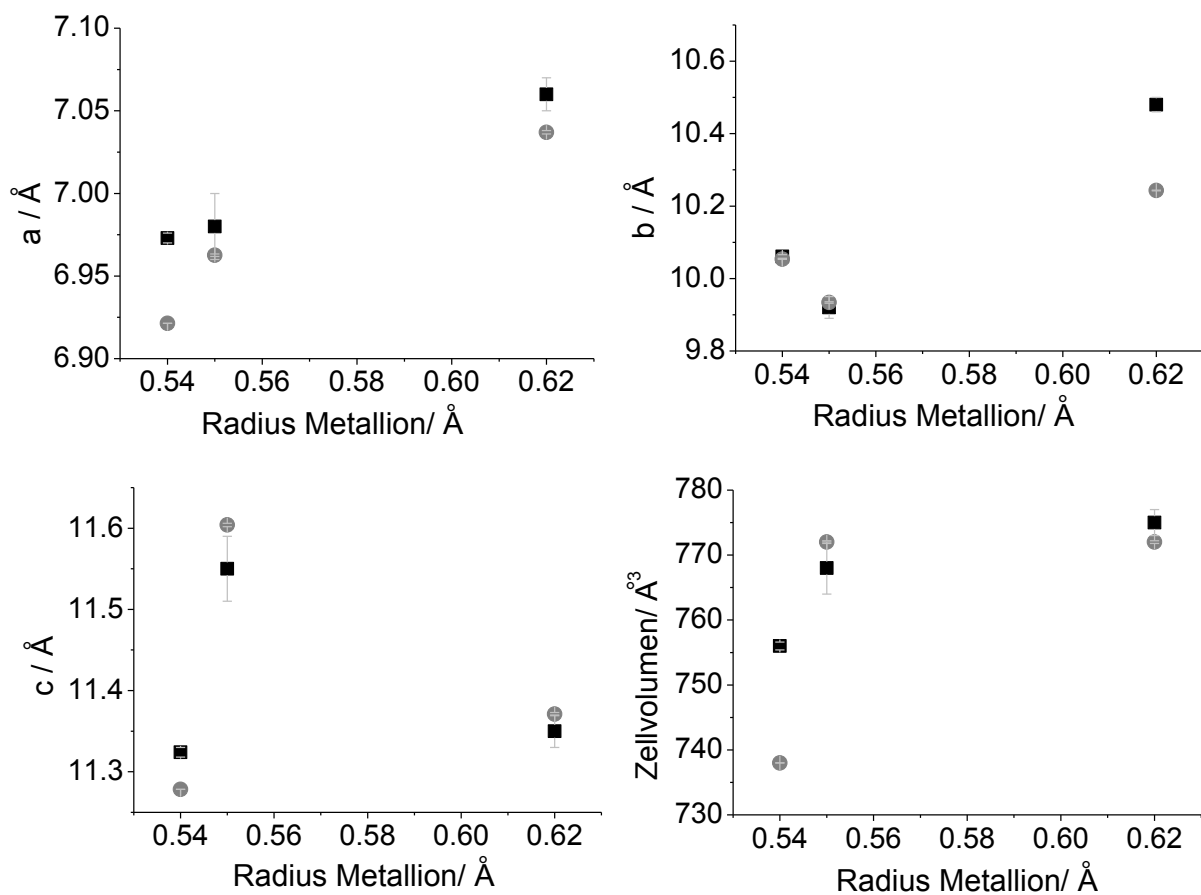


Abb. 52: Verfeinerte Zellparameter der Verbindungen MIL-91 (graue Kreise) und MIL-91-CH₃ (schwarze Quadrate) aufgetragen gegen den Radius des Metallions (Al³⁺: 0.54 Å, Fe³⁺: 0.55 Å, Ga³⁺: 0.62 Å) bei einer Koordinationszahl von 6.^[92]

6.2 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Synthese poröser Metallphosphonate auf Basis von *Tri*phosphonsäuren

Die Strategie, die Ausbildung des Metallphosphonat Schichtmotivs durch die Geometrie des Phosphonsäuremoleküls zu verhindern war mit Einsatz der *Tri*phosphonsäuren 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB , Abb. 53, links) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT , Abb. 53, rechts) erfolgreich.

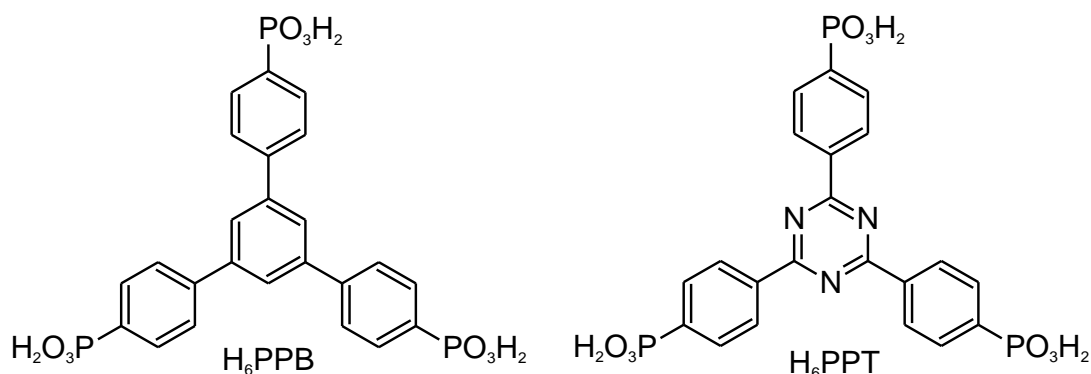


Abb. 53: Strukturformeln von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB , links) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT , rechts).

Der Einfluss des Metallions auf die entstehenden Produkte wurde unter Nutzung von Hochdurchsatzmethoden untersucht. Es wurden Salze von 17 zwei, drei und vierwertigen Metallionen eingesetzt und zahlreiche Synthesebedingungen zur Entdeckung poröser Metallphosphonate getestet. Dabei wurden 16 pulverdiffraktometrisch unterscheidbare Produkte aus Synthesen mit H_6PPT und 9 pulverdiffraktometrisch unterscheidbare Produkte aus Synthesen mit H_6PPB erhalten. Die Synthesebedingungen für diese Produkte finden sich im Anhang 7.2.1 und 7.2.2 (Tabelle 22, Tabelle 23, Tabelle 24 und Tabelle 25). Die strukturelle Fernordnung in den meisten Produkten war jedoch zu gering für eine Kristallstrukturbestimmung. Es wurden keine Einkristalle erhalten und die Pulverdiffraktogramme der Produkte wiesen zu wenige Reflexe für eine Bestimmung der Zellparameter auf. In den Fällen, wo eine Bestimmung der Zellparameter gelang waren die Elementarzellen sehr groß und es konnte keine erfolgreiche Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten durchgeführt werden. Dennoch gelang im Rahmen der Arbeit die Kristallstrukturbestimmung von zwei neuen, porösen Metallphosphonaten anhand von Einkristalldaten. Zudem wurde ein Nickelphosphonat näher charakterisiert (Tabelle 15, Tabelle 16).

Tabelle 15: Zusammensetzung und Zellparameter der in dieser Arbeit entdeckten porösen Metallphosphonate auf Basis von *Triphosphonsäuren*.

	Zusammensetzung	a/Å	b/Å	c/Å	β/°	V/Å³
I	[Zn ₂ (H ₂ PPB)(H ₂ O) ₂].xH ₂ O (CAU-25 ^[83])	44.673(4)	16.3119(8)	8.2967(3)	95.301(8)	6019.6(6)
II	[Cu ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃].10H ₂ O (CAU-14 ^[82])	27.102(8)	17.181(5)	4.955(3)	97.72(4)	1905.6(7)
III	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃].12H ₂ O	25.618(5)	17.040(3)	4.4322(9)	99.96(3)	2286 (2)

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Sorptionsmessungen der in dieser Arbeit entdeckten porösen Metallphosphonate auf Basis von *Triphosphonsäuren*.

	a_{BET}, V_{mic} (77 K)	CO₂-Aufnahme (100kPa, 298 K)	H₂O-Aufnahme (100kPa, 298 K)
I CAU-25 ^[83]	-	0.4 mmol g ⁻¹	13.2 wt%
II CAU-14 ^[82]	647 m ² g ⁻¹ , 0.27 cm ³ g ⁻¹	1.1 mmol g ⁻¹	23.1 wt%
III [Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃].12H ₂ O	916 m ² g ⁻¹ , 0.386 cm ³ g ⁻¹	2.02 mmol g ⁻¹	36.4 wt%

- I. [Zn₂(H₂PPB)(H₂O)₂].xH₂O (CAU-25) wurde mittels Hochdurchsatzmethoden entdeckt. Die Zusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse und thermogravimetrischer Messung bestätigt. Die Strukturbestimmung erfolgte durch eine Kombination von Einkristallröntgendiffraktometrie, Kraftfeldrechnungen und Rietveld-Verfeinerung. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c (Tabelle 15). Die Kristallstruktur von CAU-25 weist ein ungewöhnliches Doppelschichtmotiv mit Interschichtporosität auf. Dabei ist jedes Zn²⁺-Ion tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, welche zu vier verschiedenen Phosphonatgruppen gehören. Die ZnO₄-Polyeder bilden eckenverknüpft Zn₂O₇-Einheiten, welche über die Phosphonatgruppen zu eindimensionalen anorganischen Baueinheiten verbrückt werden. Diese eindimensionalen Baueinheiten werden über die Linkermoleküle mit vier benachbarten eindimensionalen Baueinheiten verbrückt, wodurch über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene Doppelschichten gebildet werden. Es resultieren eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 5 Å. Durch thermische Aktivierung können die Lösungsmittelmoleküle aus den Poren

entfernt werden. CAU-25 ist bis 400 °C thermisch stabil und permanent porös gegen Kohlenstoffdioxid und Wasser (siehe Tabelle 16).

- II. $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAU-14) wurde mittels Hochdurchsatzmethoden entdeckt. Die Zusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse und thermogravimetrischer Messung bestätigt. Die Strukturbestimmung von CAU-14 war durch Einkristallröntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung möglich. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cm (Tabelle 15). Die Kristallstruktur von CAU-14 ist aus Cu^{2+} -Ionen mit verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung aufgebaut. Diese setzt sich aus vier Sauerstoffatomen von vier verschiedenen Phosphonatgruppen und einem koordiniertem Wassermolekül zusammen. Jeweils drei eckenverknüpfte CuO_5 -Polyeder bilden $\text{Cu}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$ -Einheiten, welche über Phosphonatgruppen zu eindimensionalen anorganischen Baueinheiten verknüpft werden. Jede dieser eindimensionalen Baueinheiten ist über die Linkermoleküle mit sechs benachbarten Baueinheiten verknüpft, es resultiert ein Honigwabennetzwerk mit eindimensionalen Kanälen mit einem Durchmesser von 9.4 Å. Durch thermische Aktivierung können sowohl die Lösemittelmoleküle aus den Poren als auch ans Kupferion koordinierte Wassermoleküle entfernt werden, was zur Bildung von ungesättigten Koordinationsstellen am Kupferion führt. CAU-14 ist bis 380 °C thermisch stabil. Die permanente Porosität von CAU-14 wurde mittels Stickstoff-, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff- und Wassersorptionsmessungen nachgewiesen (siehe Tabelle 16).
- III. $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Hochdurchsatzmethoden entdeckt. Die Zusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse und thermogravimetrischer Messung bestätigt. Aufgrund geringer Fernordnung der anfallenden Produkte war keine Strukturbestimmung möglich. Die mit der Pawley Methode verfeinerten Elementarzellparameter von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ weisen große Ähnlichkeit zu denen von CAU-14 auf (Tabelle 15). Ein auf CAU-14 basiertes Strukturmodell ließ sich jedoch nicht anhand der Röntgenpulverdaten sinnvoll verfeinern. Der Farbwechsel des Produktes von grün zu gelb bei Aktivierung sowie die zweistufige Wassersorptionsisotherme, mit einer Aufnahme von 3 mol H_2O pro Formeleinheit im ersten Schritt, deutet auf die Präsenz von schwach koordinierenden Wassermolekülen, ebenso wie bei CAU-14, hin. $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist bis 360 °C thermisch stabil. Die permanente Porosität von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Stickstoff-, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff- und Wassersorptionsmessungen nachgewiesen (siehe Tabelle 16).

6.3 Ausblick

In dieser Arbeit gelang es unter Zuhilfenahme von Hochdurchsatzmethoden fünf zu MIL-91(Al) isoretikuläre Verbindungen zu synthetisieren. In weiterführenden Arbeiten könnten nun weitere dreiwertige und vierwertige Ionen eingesetzt werden. In Tabelle 17 sind dreiwertige Ionen geordnet nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen^[92] sowie bereits bekannte Verbindungen dieser mit *N,N'*-Piperazin-*bismethylenphosphonsäure* (H₄L3), *N,N'*-2-Methylpiperazin-*bis(methylen-phosphonsäure)* (H₄L4) und *N,N'*-2,5-Di-methylpiperazin-*bis(methylen-phosphonsäure)* (H₄L11) aufgelistet. Da ein galliumbasiertes, jedoch kein indiumbasiertes, MIL-91 Analogon erhalten werden konnte sollte der mögliche Einbau von Mn³⁺ und Cr³⁺ Ionen in die MIL-91 Struktur überprüft werden. Die anderen aufgeführten Ionen sind vermutlich zu groß für den Einbau in die MIL-91 Struktur, sie wurden bereits zur Darstellung zahlreicher anderer Metallpiperazin-*bismethylenphosphonate* eingesetzt. In Tabelle 18 sind vierwertige Ionen geordnet nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen^[92] sowie bereits bekannte Verbindungen dieser mit *N,N'*-Piperazin-*bismethylenphosphonsäure* (H₄L3), *N,N'*-2-Methylpiperazin-*bis(methylenphosphonsäure)* (H₄L4) und *N,N'*-2,5-Di-Methyl-piperazin-*bis(methylen-phosphonsäure)* (H₄L11) aufgelistet. Da bereits ein titanbasiertes MIL-91 Analogon^[1] entdeckt wurde sollte überprüft werden, ob Mn⁴⁺, Cr⁴⁺ und Vanadyl-Ionen basierte MIL-91 Analoga dargestellt werden können. Auch die Möglichkeit des Einbaus von Hf⁴⁺ und Zr⁴⁺ Ionen in die MIL-91 Struktur könnte überprüft werden, obwohl diese möglicherweise zu groß für einen Einbau sind.

Tabelle 17: Dreiwertige Ionen geordnet nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen ^[92] sowie bereits bekannte Verbindungen dieser mit *N,N'*-Piperazin-*bismethylenphosphonsäure* (H₄L3), *N,N'*-2-Methylpiperazin-*bis(methylenphosphonsäure)* (H₄L4) und *N,N'*-2,5-Di-Methyl-piperazin-*bis(methylenphosphonsäure)* (H₄L11).

	KZ= 6	KZ= 8	
Al³⁺	0.54		[Al(OH)(H ₂ L3)]·xH ₂ O (x ~ 3) ^[1] (MIL-91)
Fe³⁺	0.55	0.78	
Mn³⁺	0.58		
Cr³⁺	0.62		
Ga³⁺	0.62		
Nd³⁺	0.72	0.79	[MNdL]·xH ₂ O (M= Na, K, Cs, L ⁴ = L3 ⁴ , L4 ⁴ , L11 ⁴ , x~4) ^[102] [Nd ₂ (H ₂ L3) ₃ (H ₂ O) ₂]·7H ₂ O ^[101] [Nd(HL4)]·4H ₂ O ^[102]
Sc³⁺	0.75	0.87	[Sc ₂ (H ₂ L4) ₃]·xH ₂ O ^[67]

Sb³⁺	0.76		[Sb(HL3)(H ₂ O)]·H ₂ O ^[100]
In³⁺	0.80		
Y³⁺	0.90	1.02	[Y ₂ (H ₂ L4) ₃]·xH ₂ O ^[67]
Gd³⁺	0.94	1.05	[Gd ₂ (H ₂ L3) ₃]·3H ₂ O ^[101] [Gd ₂ (H ₂ L4) ₃]·xH ₂ O ^[67]
Sm³⁺	0.96	1.08	[Sm ₂ (H ₂ L3) ₃]·5H ₂ O ^[103]
Ce³⁺	1.01	1.14	[MCeL]·xH ₂ O (M= Na, K, Cs, L ⁴⁻ = L3 ⁴⁻ , L4 ⁴⁻ , L11 ⁴⁻ , x~4) ^[102] [Ce(HL4)]·4H ₂ O ^[102]
La³⁺	1.03	1.16	[MLaL]·xH ₂ O (M= Na, K, Cs, L ⁴⁻ = L3 ⁴⁻ , L4 ⁴⁻ , L11 ⁴⁻ , x~4) ^[102] [La(L3)(H ₂ L3)]·4.5H ₂ O ^[102] [La ₂ (H ₂ L3) ₂ (H ₄ L3)]Cl ₂ ^[104] [La ₂ (H ₂ L3) ₂ (H ₃ L3)]Cl ^[104]
Bi³⁺	1.03	1.17	

Tabelle 18: Vierwertige Ionen geordnet nach ihren Ionenradien (in Å) in Kristallen ^[92] sowie bereits bekannte Verbindungen dieser mit *N,N'*-Piperazin**bis**methylenphosphonsäure (H₄L3), *N,N'*-2-Methylpiperazin**bis**(methylenphosphonsäure) (H₄L4) und *N,N'*-2,5-*Di*-Methylpiperazin**bis**(methylenphosphonsäure) (H₄L11).

	KZ= 6	KZ= 8	
Mn⁴⁺	0.53		
Cr⁴⁺	0.55		
V⁴⁺	0.58	0.72	[VO(H ₂ O)(H ₂ L3)] ^[105]
Ti⁴⁺	0.61	0.71	[TiO(H ₂ L3)]·4.5H ₂ O ^[1]
Hf⁴⁺	0.71	0.83	
Zr⁴⁺	0.72	0.84	[Zr ₂ (H ₄ (L3) ₃)]·9H ₂ O ^[106] [ZrF ₂ (L3)] ^[106]

Die Strategie, die Ausbildung des Metallphosphonat Schichtmotivs durch die Geometrie des Phosphonsäuremoleküls zu verhindern wurde erfolgreich zur Synthese von drei neuen porösen Metallphosphonaten eingesetzt. Dabei wurden die Phosphonsäuren 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) genutzt. Die Verwendung von *Tri*phosphonsäuren ist ein vielversprechender Ansatz, der in Zukunft weiter verfolgt werden sollte. Die in Abb. 54 gezeigten *Tri*phosphonsäuren wurden noch nicht zur Synthese eines porösen Metallphosphonates eingesetzt. Denkbar wäre eine isoretikuläre Synthese unter Verwendung der in Abb. 54 gezeigten sterisch sehr anspruchsvollen Phosphonsäuren **4**^[93] und **5**. Auch wäre zu testen ob man unter Verwendung der Triphosphonsäure **1** isoretikuläre Verbindungen zu den bereits bekannten Verbindungen erhält oder andere, möglicherweise poröse Verbindungen. Die Synthese von Metallphosphonaten unter Verwendung der Triphosphonsäuren **2** und **3** könnte ebenfalls zu porösen Verbindungen führen. Weiterhin wäre zu testen, ob funktionelle Gruppen in CAU-14 durch eine Funktionalisierung des H_6PPT Moleküls eingebracht werden können.

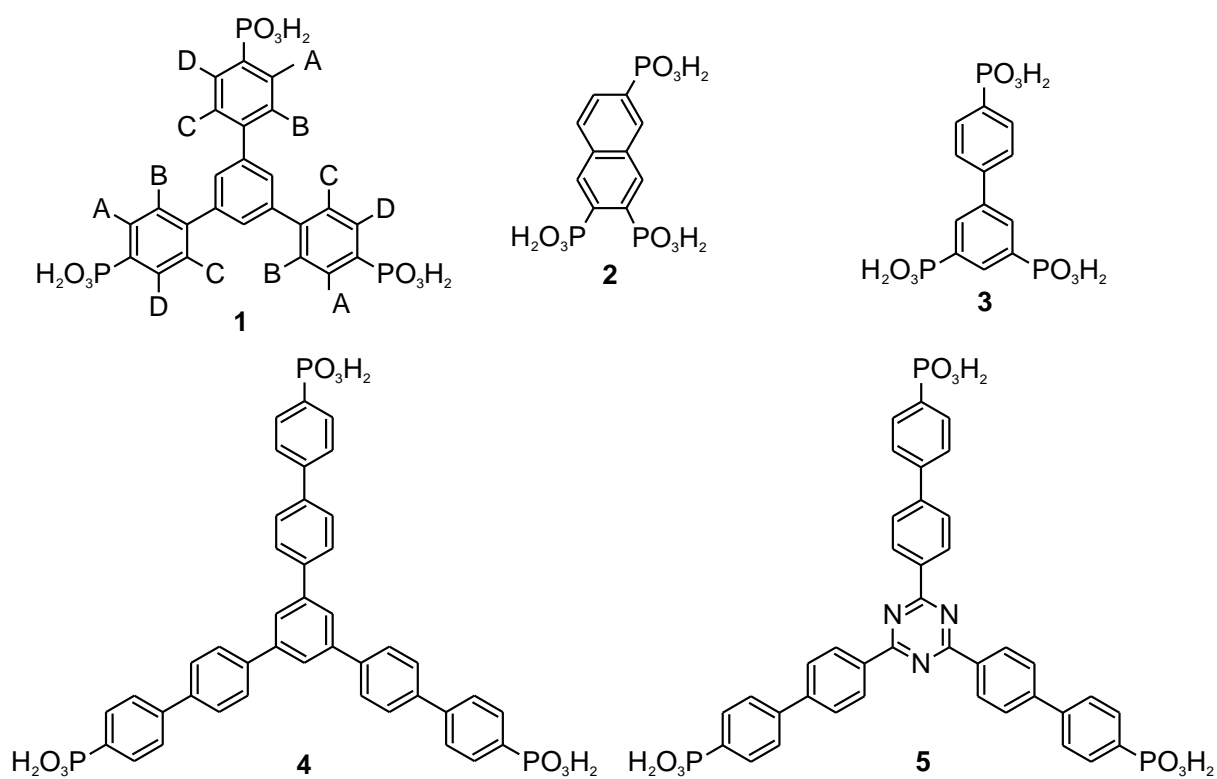


Abb. 54: *Tri*phosphonsäuren, welche zur Synthese poröser Metallphosphonate eingesetzt werden könnten. A, B, C, D = -OH, -Br, -Cl, -NH₂, -NO₂, -H,

Auch *Tetra*phosphonsäuren könnten zur Verhinderung der Ausbildung des anorganischen Schichtmotivs geeignet sein. Beispiele für *Tetra*phosphonsäuren finden sich in Abb. 55. Die Phosphonsäure 1,3,5,7-*Tetrakis*-(4-phenylphosphonsäure)-adamantan **6** wurde bereits erfolgreich zur Synthese eines porösen Kupferphosphonates^[75] und eines gegen Luft labilen Lanthanphosphonates^[94] eingesetzt. *Tetraphenylsilan-tetrakis*-4-phosphonsäure **7**^[95] wurde

noch nicht zur Darstellung eines porösen Metallphosphonates untersucht. Auf Basis von [1,10-Biphenyl]-3,30,5,50-tetrayltetrakis(phosphonsäure) **8** und Lanthanoidionen (La^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) wurde ein aus 2D-Schichten aufgebautes Metallphosphonat synthetisiert, welches bis $70\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist und nicht mithilfe von Sorptionsmessungen untersucht werden konnte.^[96] Außerdem wurde auf Basis der Phosphonsäure **8** und Yttriumionen ein potentiell poröses Metallphosphonat synthetisiert, welches strukturelle Flexibilität („breathing effect“) zeigte.^[97] Die Phosphonsäuren **9** und **10**^[98] wurden bislang noch nicht zur Darstellung von porösen Metallphosphonaten untersucht. In aktuellen Arbeiten von Timo Rhauderwiek konnte 5,10,15,20-Tetrakis-(4-phenylphosphonsäure)porphyrin **11**^[99] erfolgreich zur Darstellung poröser Metallphosphonate eingesetzt werden.

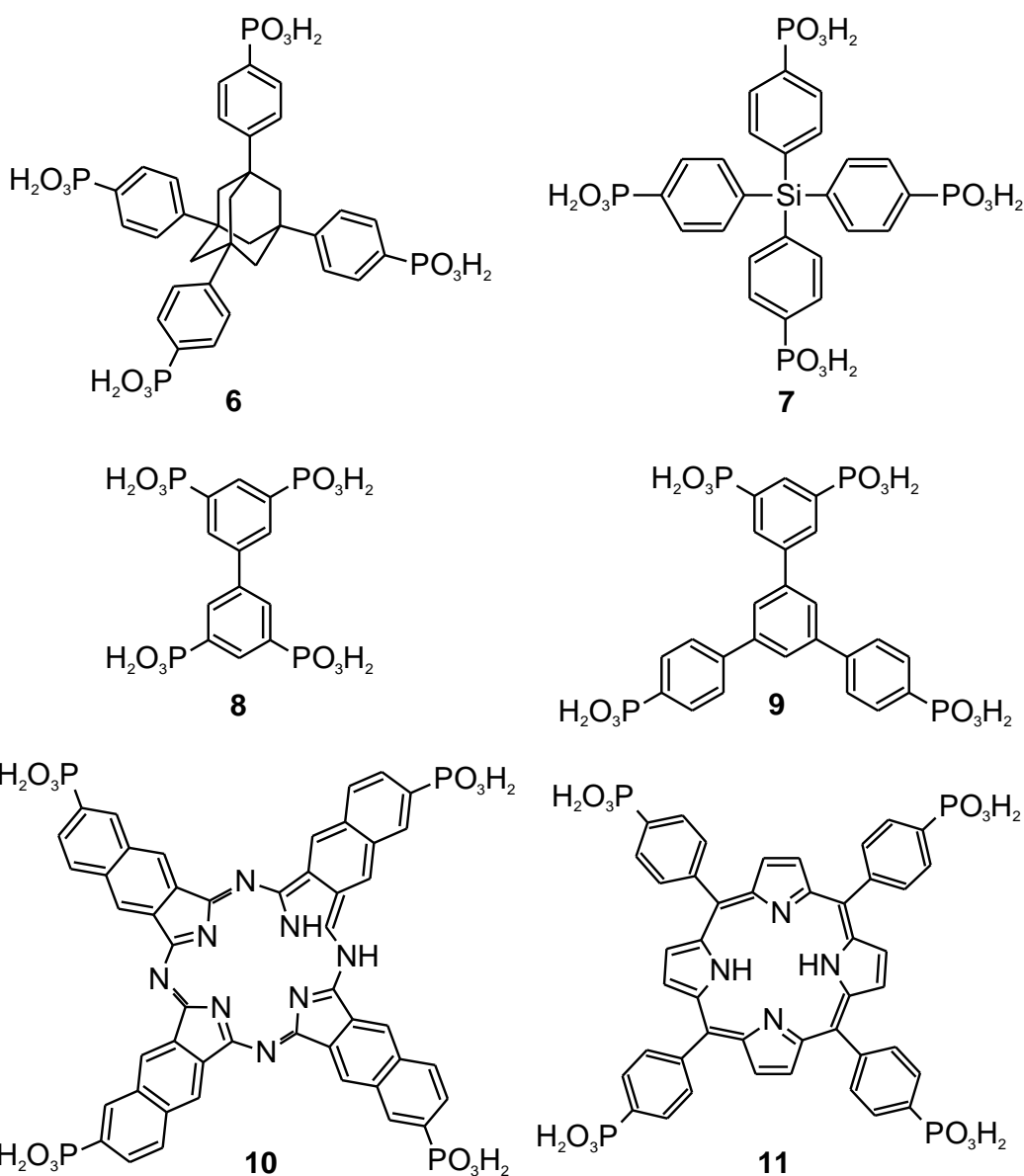


Abb. 55: Tetrakisphosphonsäuren, welche zur Synthese poröser Metallphosphonate eingesetzt werden könnten.

Durch die Nutzung von Hochdurchsatzmethoden konnten in dieser Arbeit zahlreiche Metallphosphonate entdeckt werden (siehe Anhang 7.2.1, Tabelle 22 und 7.2.2, Tabelle 24). Wie schon oft von vielen Autoren beschrieben, ist die strukturelle Charakterisierung von Metallphosphonaten eine große Herausforderung, so auch in dieser Arbeit. Es konnten keine konventionell vermessbaren Einkristalle der 24 im Anhang beschriebenen Produkte erhalten werden, daher könnte die Strukturbestimmung durch Kombination von verschiedenen Experimenten, wie Elektronenbeugungsexperimenten und Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung erfolgen. Auch die Entwicklung neuer Methoden zur Strukturbestimmung an konventionell nicht vermessbaren Einkristallen, wie die serielle Kristallographie an Mikrometer-dimensionierten Kristallen in Suspension^{[108]-[110]} würde zu großen Fortschritten auf diesem Feld beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.
- [2] Ausgabe mit dem Thema metallorganische Gerüstverbindungen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.
- [3] Ausgabe mit dem Thema metallorganische Gerüstverbindungen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5405.
- [4] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micro. Meso. Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [5] 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.
- [6] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695.
- [7] H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14003.
- [8] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1438.
- [9] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [10] J. Chen, R. Liu, H. Gao, L. Chen, D. Ye, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7205.
- [11] J. Chen, K. Li, L. Chen, R. Liu, X. Huang, D. Ye, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2490.
- [12] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838.
- [13] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, 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.
- [14] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913.
- [15] C. Janiak, S. K. Henninger, *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2013**, *67*, 419.
- [16] F. Jeremias, D. Frohlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846.
- [17] Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8079.
- [18] A. Ranft, F. Niekietel, I. Pavlichenko, N. Stock, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1961.
- [19] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762.
- [20] G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37.
- [21] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [22] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575.
- [23] K. Maeda, *Micro. Meso. Mater.* **2004**, *73*, 47.
- [24] A. Clearfield, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 371.
- [25] A. Clearfield and K. Demandis, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2012**.
- [26] K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034.
- [27] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4300.
- [28] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
- [29] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913.
- [30] M. Plabst, L. B. McCusker, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18112.
- [31] R. Silbernagel, T. C. Shehee, C. H. Martin, D. T. Hobbs, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2254.
- [32] Z. Wang, J. M. Heising, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10375.
- [33] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [34] S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967.
- [35] K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034.
- [36] M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1315.
- [37] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.

- [38] N. Stock, A. Stoll, T. Bein, *Micro. Meso. Mater.* **2004**, 69, 65.
- [39] M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1266.
- [40] M. T. Wharmby, P. A. Wright, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2011**, pp. 317.
- [41] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [42] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933.
- [43] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, 41, 390.
- [44] N. Stock, *Micro. Meso. Mater.* **2010**, 129, 287.
- [45] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6122.
- [46] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [47] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2007**, 160, pp. 49.
- [48] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. überarbeitete Aufl., Teubner, Wiesbaden **2007**.
- [49] R. B. von Dreele, *Rietveld Refinement*, in: *Powder Diffraction Theory and Practice*, hg. von R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, The Royal Society of Chemistry, Cambridge **2008**.
- [50] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2335.
- [51] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1199.
- [52] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1033.
- [53] A. Clearfield, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2012**, 1, 1.
- [54] R. Vivani, F. Constantino, M. Taddei, in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2012**, 2, 45.
- [55] G. Alberti, R. Vivani, F. Marmottini, P. Zappelli, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 205.
- [56] A. Clearfield, G. D. Smith, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 431.
- [57] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3311.
- [58] M. D. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Cryst. B* **1993**, 49, 996.
- [59] D. M. Poojary, B. Shpeizer, A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 111.
- [60] M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Griffith, R. H. Lane, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1003.
- [61] G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1357.
- [62] G. Alberti, F. Marmottini, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1594.
- [63] P. L. Llewellyn, M. Garcia-Rates, L. Gaberová, S. R. Miller, T. Devic, J.-C. Lavalley, S. Bourrelly, E. Bloch, Y. Filinchuk, P. A. Wright, C. Serre, A. Vimont, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4208.
- [64] V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billefont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin, P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1383.
- [65] N. Hermer, M. T. Wharmby, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 137.
- [66] M. Wharmby, N. Hermer, T. Rabe, N. Stock, in *Vorbereitung*, **2017**.
- [67] M. T. Wharmby, S. R. Miller, J. A. Groves, I. Margiolaki, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6389.
- [68] J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
- [69] 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, *Micro. Meso. Mater.* **2012**, 157, 3.

- [70] S. Begum, Z. Wang, A. Donnadio, F. Costantino, M. Casciola, R. Valiullin, C. Chmelik, M. Bertmer, J. Kärger, J. Haase, H. Krautscheid, *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 8862.
- [71] S. Begum, S. Horike, S. Kitagawa, H. Krautscheid, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18727.
- [72] S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, I. Martens, G. K. H. Shimizu, T. D. Daff, M. Z. Aghaji, S. Yeganegi, T. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20048.
- [73] S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4430.
- [74] J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14338.
- [75] J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795.
- [76] R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 247.
- [77] S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang, X.-B. Zhao, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5970.
- [78] M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani, R. Vivani, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 14831.
- [79] Z. H. Fard, Y. Kalinovsky, D. M. Spasyuk, B. A. Blight, G. K. H. Shimizu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12865.
- [80] R. K. Mah, M. W. Lui, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7311.
- [81] R. K. Mah, B. S. Gelfand, J. M. Taylor, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 273.
- [82] N. Hermer, N. Stock, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3720.
- [83] N. Hermer, H. Reinsch, P. Mayer, N. Stock, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8147.
- [84] A. Kondo, T. Satomi, K. Azuma, R. Takeda, K. Maeda, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12717.
- [85] D. Villemin, B. Moreau, A. Elbilali, M.-A. Didi, M. h. Kaid, P.-A. Jaffrés, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 2511.
- [86] M. K. Johnson, R. D. Cannon, D. B. Powell, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1982**, *38*, 307.
- [87] T. Sato, F. Ambe, K. Endo, M. Katada, H. Maeda, T. Nakamoto, H. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3450.
- [88] W. Ouellette, G. Wang, H. Liu, G. T. Yee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 953.
- [89] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5737.
- [90] S. Pili, S. P. Argent, C. G. Morris, P. Rought, V. Garcia-Sakai, I. P. Silverwood, T. L. Easun, M. Li, M. R. Warren, C. A. Murray, C. C. Tang, S. Yang, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6352.
- [91] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [92] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 83. Aufl., CRC Press LLC, Boca Raton, USA, **2003**.
- [93] L. Jiménez-García, A. Kaltbeitzel, V. Enkelmann, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2216.
- [94] I. Boldog, K. V. Domasevitch, I. A. Baburin, H. Ott, B. Gil-Hernandez, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1235.
- [95] A. Schütrumpf, E. Kirpi, A. Bulut, F. L. Morel, M. Ranocchiaro, E. Lork, Y. Zorlu, S. Grabowsky, G. Yücesan, J. Beckmann, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4925.
- [96] A. D. G. Firmino, R. F. Mendes, D. Ananias, S. M. F. Vilela, L. D. Carlos, J. P. C. Tomé, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *455*, 584.
- [97] A. D. G. Firmino, R. F. Mendes, M. M. Antunes, P. C. Barbosa, S. M. F. Vilela, A. A. Valente, F. M. L. Figueiredo, J. P. C. Tomé, F. A. A. Paz, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1193.
- [98] Y. Yamasaki, *Eur. Pat. Appl.*, **1990**, EP391415 A2 19901010.

- [99] D. Deniaud, G. A. Spyroulias, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, C. Pinel, F. Odobel, B. Bujoli, *New J. Chem.* **1998**, 22, 901.
- [100] N. Zhang, C.-Y. Huang, Z.-G. Sun, J. Zhang, L. Liu, X. Lu, W.-N. Wang, F. Tong, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1405.
- [101] J. A. Groves, N. F. Stephens, P. A. Wright, P. Lightfoot, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 397.
- [102] J. P. S. Mowat, J. A. Groves, M. T. Wharmby, S. R. Miller, Y. Li, P. Lightfoot, P. A. Wright, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2769.
- [103] X. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2279.
- [104] J. A. Groves, P. A. Wright, P. Lightfoot, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1736.
- [105] V. Soghomonian, R. Diaz, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4460.
- [106] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9664.
- [107] S. V. Meschel, J. Pavlu, P. Nash, *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 5256.
- [108] C. Gati, G. Bourenkov, M. Klinge, D. Rehders, F. Stellato, D. Oberthur, O. Yefanov, B. P. Sommer, S. Mogk, M. Duszenko, C. Betzel, T. R. Schneider, H. N. Chapman, L. Redecke, *IUCrJ* **2014**, 1, 87.
- [109] F. Stellato, D. Oberthur, M. Liang, R. Bean, C. Gati, O. Yefanov, A. Barty, A. Burkhardt, P. Fischer, L. Galli, R. A. Kirian, J. Meyer, S. Panneerselvam, C. H. Yoon, F. Chervinskii, E. Speller, T. A. White, C. Betzel, A. Meents, H. N. Chapman, *IUCrJ* **2014**, 1, 204.
- [110] K. R. Beyerlein, C. Jooss, A. Barty, R. Bean, S. Boutet, S. S. Dhesi, R. B. Doak, M. Först, L. Galli, R. A. Kirian, J. Kozak, M. Lang, R. Mankowsky, M. Messerschmidt, J. C. H. Spence, D. Wang, U. Weierstall, T. A. White, G. J. Williams, O. Yefanov, N. A. Zatsepin, A. Cavalleri, H. N. Chapman, *Powder Diffr.* **2015**, 30, S25.
- [111] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, England, **2004**.

7. Anhang

7.1.1 Synthese von *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure (H₄L3)

0.86 g (10 mmol) Piperazin und 1.64 g (20 mmol) Phosphonsäure wurden in einen 20 mL Mikrowellenglasreaktor eingefüllt. 3 mL deionisiertes Wasser, 3 mL Formaldehyd und 3 mL konzentrierte Salzsäure wurden hinzugegeben. Der Reaktor wurde verschlossen und mit Mikrowellenstrahlung 15 min bei 120 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit 100 mL einer Mischung von Ethanol: Wasser= 9:1 gewaschen.

2.33 g (8.47 mmol) eines farblosen Pulvers wurden erhalten. (Ausbeute 85 %)

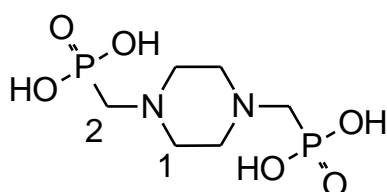
¹H-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 2.5 (s, 8H, H-1), 2.32 (d, ²J(H-P) = 12.3 Hz, 4H, H-2).

¹³C-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 57.10 (d, ¹J(C-P) = 140.4 Hz, C-2), 53.72 (d, ³J(C-P) = 8.3 Hz, C-1).

³¹P-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 14.47 (s).

Elementaranalyse: Berechnet für C₆H₁₆N₂P₂O₆: C = 26.29 %, H = 5.88 %, N = 10.21 %, Gemessen: C = 26.12 %, H = 5.94 %, N = 10.51 %.

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3021 (w, C-H str.), 2999 (w, C-H str.), 2990 (w, C-H str.), 2975 (w, C-H str.), 2943 (w, C-H str.), 2934 (w, C-H str.), 1676 (m, b, O-H def.), 1514 (w), 1458 (w, piperazine C-H def.), 1443 (m), 1436 (w, C-H def.), 1400 (w, C-H def.), 1379 (w), 1362 (w), 1314 (w), 1266(w), 1244 (w), 1224 (w), 1216 (w), 1154 (m), 1127 (m, C-N str.), 1095 (s, b, P=O str.), 1059 (s), 1042 (m, C-H def.), 1009 (m), 969 (w), 952 (w), 940 (w), 918 (s, P-O str.), 888 (m), 868 (w), 849 (w), 811 (m), 786 (w), 768 (w), 754 (m), 622 (m), 566 (m), 541 (m), 505 (m), 485 (m), 444 (m), 429 (m), 414 (m).



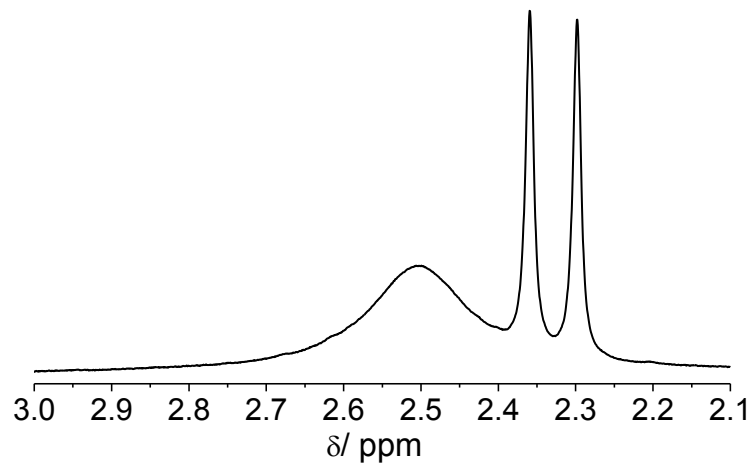


Abb. A. 1: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure.

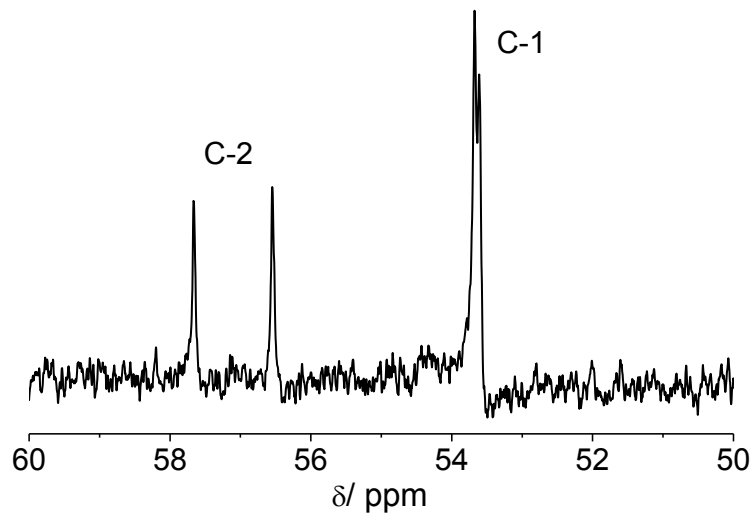


Abb. A. 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure.

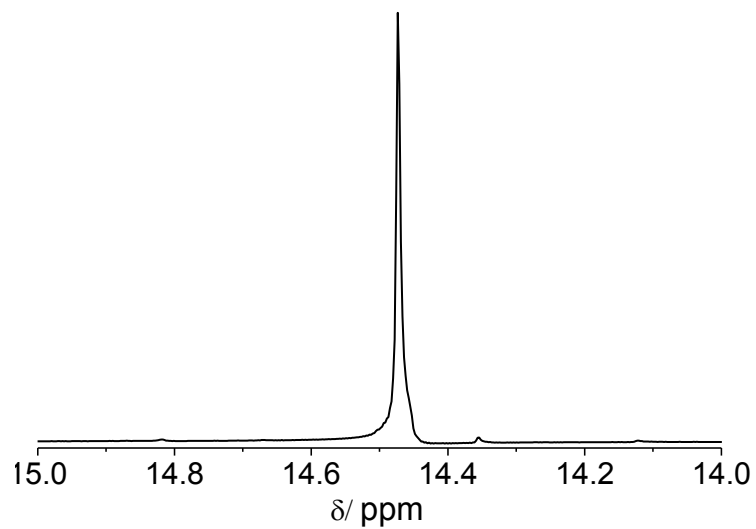


Abb. A. 3: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure.

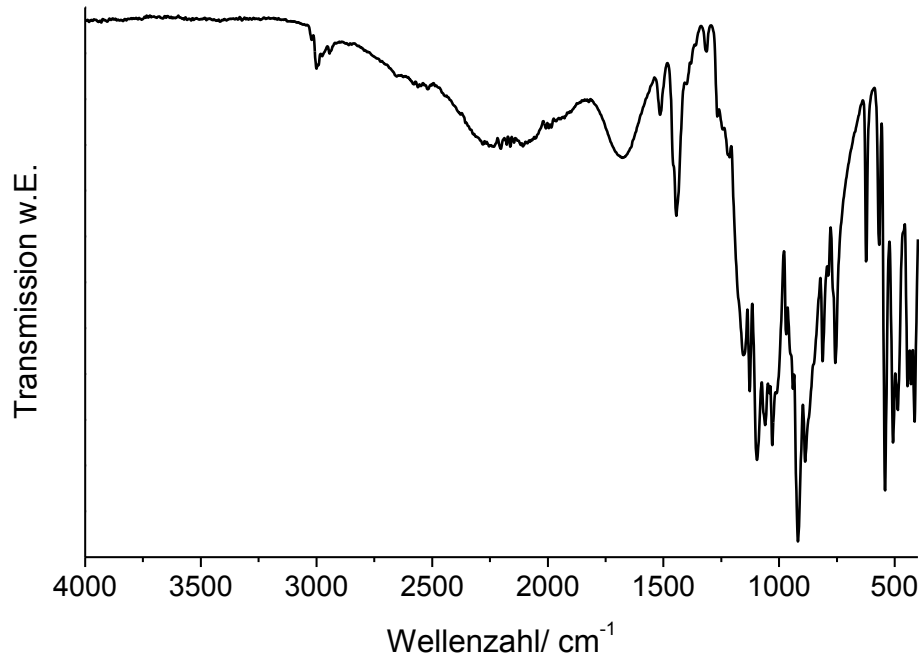


Abb. A. 4: IR-Spektrum von *N,N'*-Piperazinbismethylenphosphonsäure.

7.1.2 Synthese von *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure) (**H₄L4**)

0.86 g (8.51 mmol) 2-Methyl-Piperazin und 1.64 g (20 mmol) Phosphonsäure wurden in einen 20 mL Mikrowellenglasreaktor eingefüllt. 3 mL deionisiertes Wasser, 3 mL Formaldehyd und 3 mL konzentrierte Salzsäure wurden hinzugegeben. Der Reaktor wurde verschlossen und mit Mikrowellenstrahlung 15 min bei 120 °C erhitzt. 1/3 des Lösemittels wurde unter reduziertem Druck entfernt. 100 mL Ethanol wurden hinzugegeben und die Mischung wurde unter Rückfluss 3 Stunden erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit 100 mL einer Mischung von Ethanol: Wasser= 9:1 gewaschen.

1.43 g (4.97 mmol) eines farblosen Pulvers wurden erhalten. (Ausbeute 58 %)

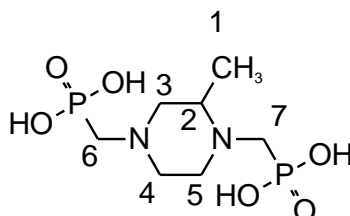
¹H-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 2.92 (d, 1H, H_a-5), 2.82 (d, 1H, H_a-4), 2.74 (d, 1H, H_a-3), 2.60 (dd, 1H, H_a-6), 2.44 (m, 2H, H-2, H_b-5), 2.25 (m, 3 H, H-7, H_b-6), 2.07 (dd, 1H, H_b-4), 1.78 (d, 1H, H_b-3), 0.84 (d, 3H, H-1).

¹³C-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 61.15 (d, C-3), 57.07 (d, C-7), 55.51 (d, C-2), 53.82 (d, C-4), 52.00 (s, C-5), 51.68 (d, C-6), 16.55 (s, C-1).

³¹P-NMR (500 MHz, NaOD/ D₂O (5%), 300 K): δ [ppm] = 15.39 (s, P-1), 14.55 (s, P-2).

Elementaranalyse: Berechnet für C₇H₁₈N₂P₂O₆: C = 29.18 %, H = 6.29 %, N = 9.72 %, Gemessen: C = 28.59 %, H = 6.49 %, N = 10.12 %.

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3018 (w, C-H str.), 2979 (w, C-H str.), 2943 (w, C-H str.), 2930 (w, C-H str.), 1692 (m, b, O-H def.), 1533 (w), 1494 (w), 1461 (w, piperazine C-H def.), 1439 (w), 1427 (w, C-H def.), 1395 (w), 1380 (w), 1358 (w), 1329 (w), 1307 (w), 1274 (w), 1260 (m), 1248 (m), 1205 (w), 1143 (m, C-N str.), 1077 (s, b, P=O str.), 1060 (s), 1048 (s, C-H def.), 1038 (s), 1018 (m), 976 (m), 952 (m), 921 (s, P-O str.), 912 (s, P-O str.) 884 (m), 850 (m), 833 (w), 816 (w), 783 (w), 723 (w), 708 (m), 664 (m), 538 (s), 501 (m), 488 (w), 476 (w), 457 (s), 402 (m).



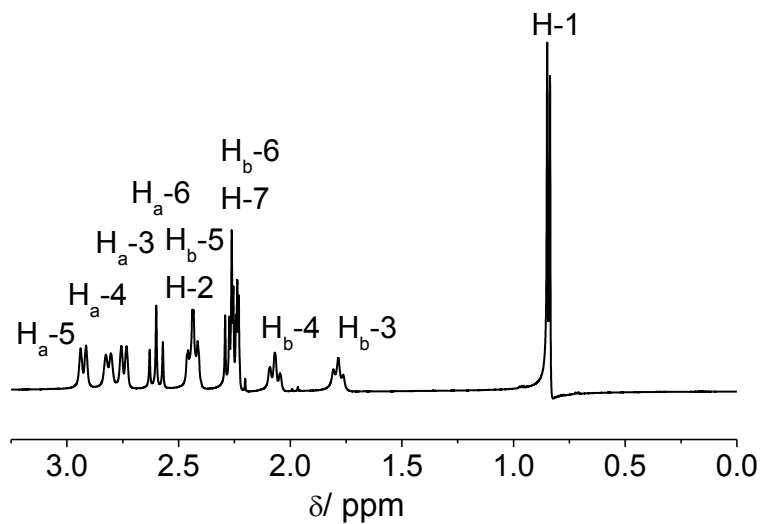


Abb. A. 5: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure).

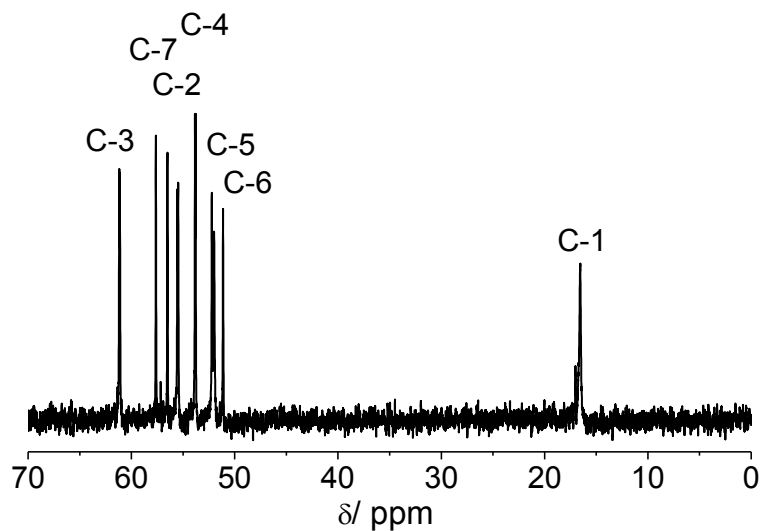


Abb. A. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure).

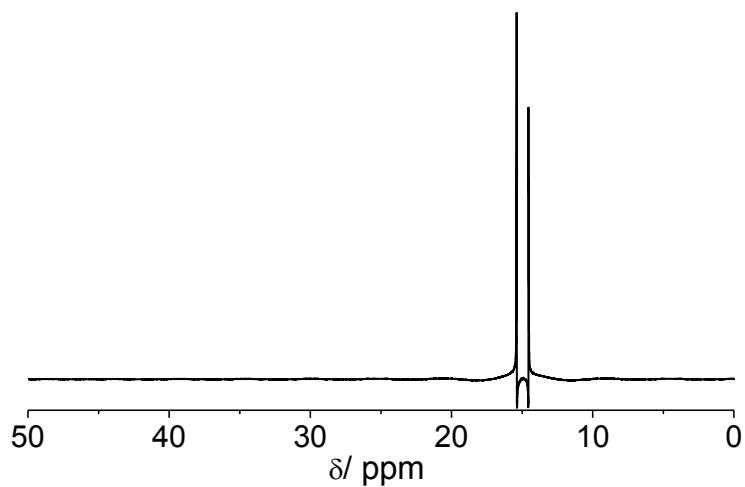


Abb. A. 7: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure).

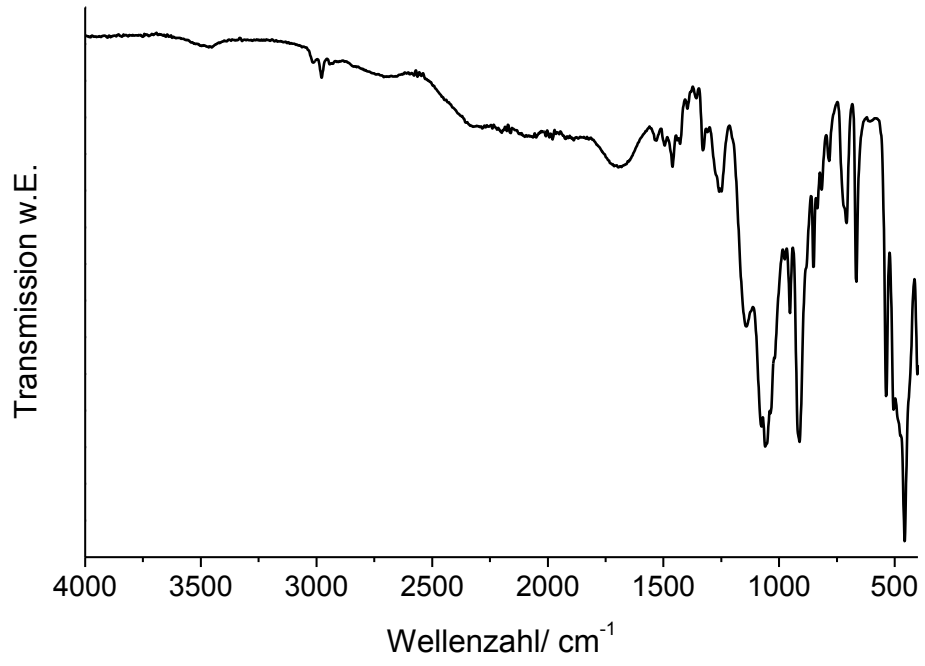


Abb. A. 8: IR-Spektrum von *N,N'*-2-Methylpiperazinbis(methylenphosphonsäure).

7.1.3 Synthese von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_3\text{CCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

Synthese nach Referenz [86].

10 g (121 mmol) $\text{Na}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ und 10 g (50.3 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 mL deionisiertem Wasser vorgelegt. Anschließend wurde 35 mL konz. Essigsäure unter Rühren hinzu gegeben. Unter konstantem Durchsprudeln von Luft wurde das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 75 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Ethanol und Ether gewaschen.

4.2 g (21.3 mmol) eines dunkelroten Feststoffes wurden erhalten.

Die Reflexlagen sowie Intensitätsverhältnisse des Röntgenpulverdiffraktogrammes des Produktes stimmen überein mit denen von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[87] (siehe Abb. A. 9).

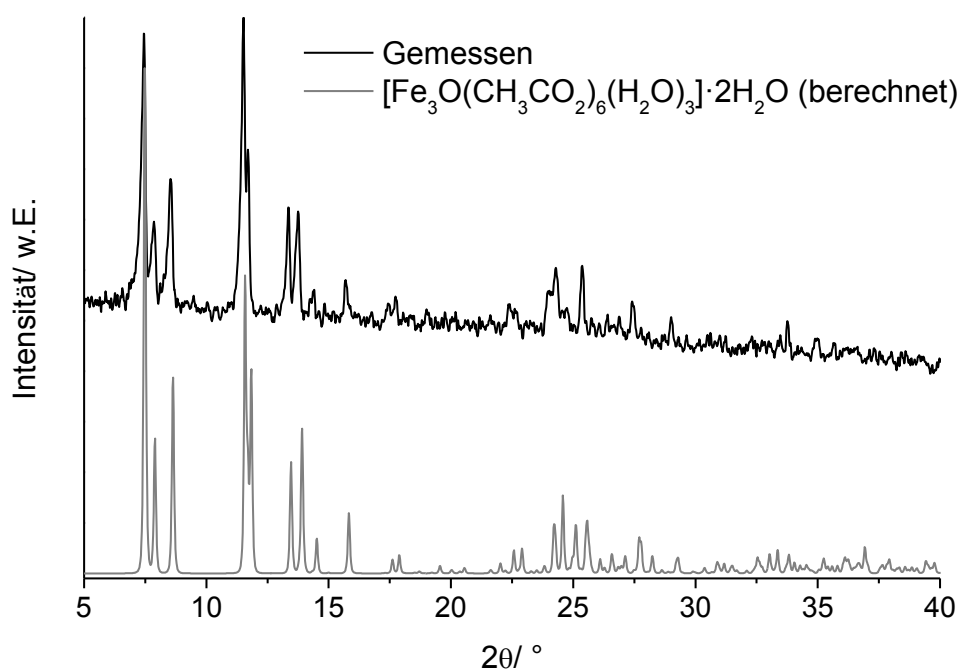


Abb. A. 9: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes mit dem berechneten von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSD Code: ZUSJEC).^[87]

7.1.4 Weiterführende Informationen zu der Veröffentlichung „Re-Determination of the Crystal Structure of MIL-91(Al)“

S1 Methods

S2 Synthesis

S3 Thermogravimetric Analysis

S4 Infrared Spectrum

S5 Crystallographic Methodology

S6 Summary of Crystallographic Results

S7 Comparison of Le Bail Fits of Reported $C2/m$ and New $P1, \bar{1}$ MIL-91(Al) Structures

S8 Porosity of MIL-91(Al) & Effect of Activation on the Structure

S9 References

S1 Methods

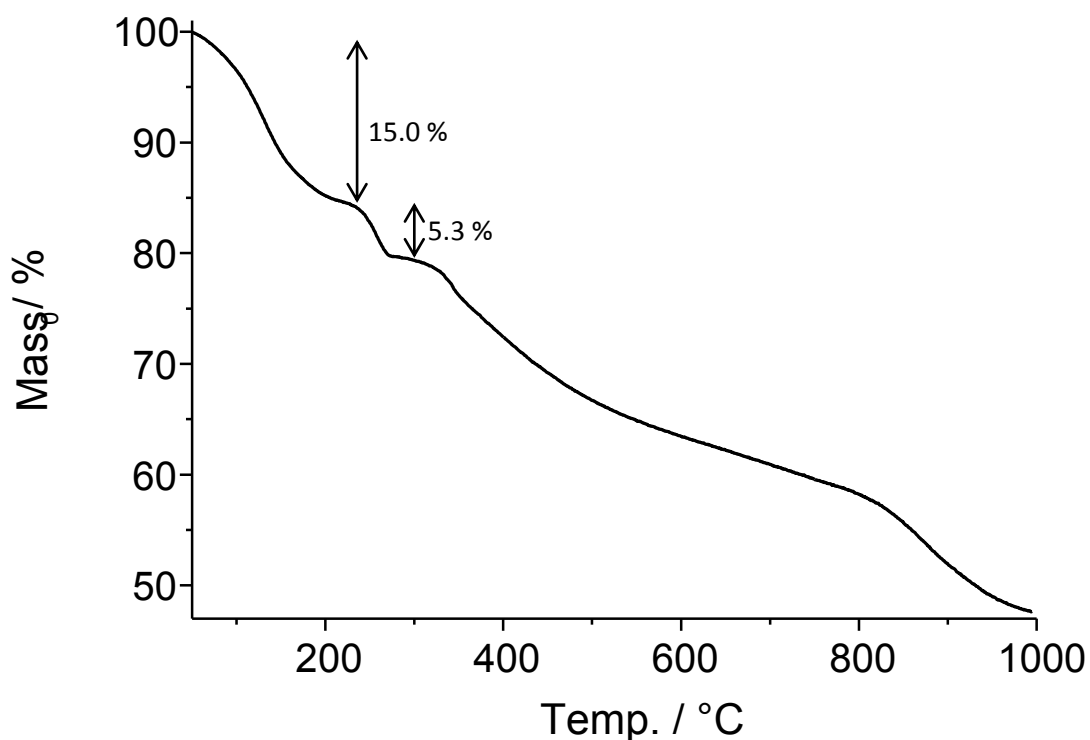
N, N'-piperazinebis(methylenephosphonic acid) was synthesised according to literature method.^[1] All other reagents and solvents were commercially available and used without further purification. Elemental analysis (C H N S) was performed on a EuroEA3000, using Sulfanilamide as the reference. Thermogravimetric measurements were performed under a stream of air (75 mL min⁻¹) using a Netsch STA-409CD instrument running, with data collected over the range 25 to 900°C and a heating rate of 4°C min⁻¹. For sorption experiments, 20-40 mg MIL-91(Al) were activated at 140°C for 12 hrs under reduced pressure (10⁻² kPa). N₂ and H₂O sorption measurements were carried out using a BELSORP-max (BEL Japan Inc.). The surface area was determined with the BET method,^[2] for which the pressure range for application of the BET method was determined by a Rouquerol plot (end point at $p/p_0 = 0.0399$).^[3] Pore volume was determined at $p/p_0 = 0.5$. The IR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FTIR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹.

S2 Synthesis

N, N'-piperazinebismethylenephosphonic acid (40 mg, 0.15 mmol) and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17.6 mg, 0.073 mmol) were placed in Teflon® lined autoclave ($V_{\text{max}}=2$ ml) with deionised water (1 ml) to give a reaction concentration of $0.223 \text{ mol dm}^{-3}$. The liner was then inserted into one of our in-house developed 24 reaction high-throughput multiclaves.^[4] The reactor was slowly heated to 190°C over 12 hrs and the temperature was kept constant for 64 h, before the reactor was cooled to room temperature, again over 12 hours. The precipitate was filtered and washed with water. The final product was a colourless microcrystalline powder, consisting of clumps of needle shaped crystallites (14.5 mg, 0.039 mmol; yield 53 %, based on $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Elemental analysis gave C 18.85 % H 6.34 % N 7.12 %; expected for $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 18.56 % H 5.97 % N 7.21 %.

S3 Thermogravimetric Analysis



Weight loss from 25 to 210°C corresponds to the loss of approximately three molecules of water per formula unit (observed 15.0 wt.%; expected 14.6 wt.%). From 210°C to 280°C is attributed to the dehydroxylation of the framework (observed -5.3 wt. %; expected -4.8 wt. %). Above 350°C the framework decomposes (observed 32.6 wt.%; expected 33.1 wt.%).

S4 Infrared Spectrum

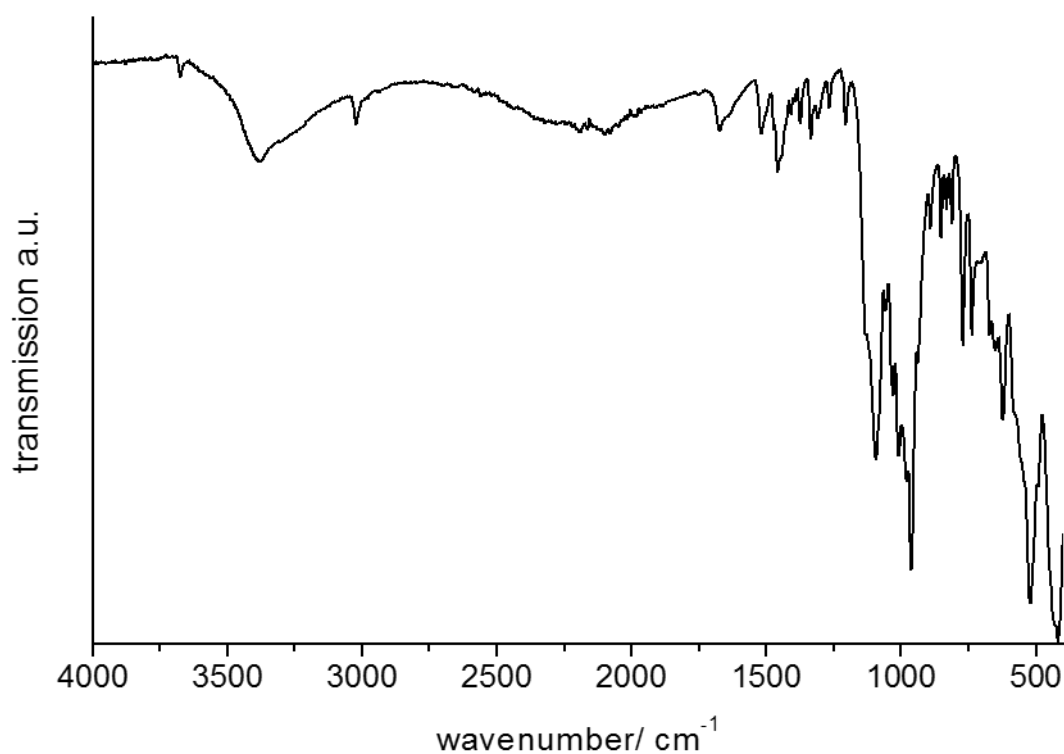


Figure S1. IR spectrum of MIL-91(Al).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3675 (w), 3375 (b), 3019 (w), 1674 (b), 1521 (w), 1473 (w), 1455 (w), 1442 (w), 1407 (w), 1394 (w), 1374 (w), 1333 (w), 1305 (w), 1266 (w), 1204 (w), 1133 (m), 1095 (s), 1057 (m), 1028 (m), 1010 (m), 977 (m), 961 (s), 935 (m), 889 (w), 850 (w), 832 (w), 810 (w), 770 (m), 736 (m), 673 (w), 648 (w), 620 (m), 581 (w), 558 (w), 548 (w), 519 (s), 490 (m), 431 (s), 418 (s).

N.B. The sharp band at 3675 cm⁻¹ can be assigned to the O-H stretch of the corner-shared hydroxyl groups.

S5 Crystallographic Methodology

A sample of MIL-91(Al) lightly ground before being loaded into a 0.7 mm borosilicate glass capillary tube. This was then mounted on the diffractometer at beamline I11, Diamond Light Source (Oxon., UK).^[5] Diffraction data were collected in a Debye-Scherrer geometry using the Multi-Crystal Analyser (MAC) detector with monochromatic synchrotron X-ray radiation ($\lambda = 0.825781\text{\AA}$; calibrant: NIST SRM 640c). By collecting data with the MAC it was possible to measure a wide range of data ($0\text{-}150^\circ 2\theta$) with a very high resolution (step size 0.001°). Data were collected for 30 mins on the same portion of the capillary; no appreciable beam-damage was observed.

For analysis, data in the range $3.4\text{-}44.4^\circ 2\theta$ were selected, as this range of data showed relatively well defined peaks with identifiable profiles. All data analysis was performed using the program TOPAS-Academic v5.^[6] Peaks were very carefully selected and indexing yielded a triclinic cell with a volume approximately half that of the reported monoclinic cell (Table S5.1). A Le Bail fit of this cell was then performed, with the data fitted to a Pseudo-Voigt peak shape.^[7] During the Le Bail fitting, it was found that some of the peaks show asymmetric broadening; this was fitted using the Stephens model implemented within TOPAS.^[8] The final Le Bail fit gave an $R_{wp} = 10.06\%$ (Table S5.1). Using the same peak profile functions and background, but with the reported monoclinic cell gave a significantly worse fit ($R_{wp} = 24.81\%$) (see Section S7 for detailed comparison).^[9]

Table S5.1. Comparison of the literature cell parameters of Serre *et al.* with the newly indexed cell parameters, after Le Bail fitting.

	Literature Structure ^[9]	This work
Crystal System	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C2/m$	$P1, \bar{1}$
$a / \text{\AA}$	18.859(9)	6.920912(18)
$b / \text{\AA}$	6.915(3)	10.07905(3)
$c / \text{\AA}$	11.256(6)	11.27706(4)
$\alpha / ^\circ$	-	90.2622(3)
$\beta / ^\circ$	90.54(2)	89.9121(3)
$\gamma / ^\circ$	-	69.6855(3)
Volume / \AA^3	1467.8(13)	737.705(4)

A model for MIL-91(Al) with a triclinic symmetry was developed from the reported structure, using Materials Studio and PLATON.^[10,11] The symmetry of the structure was first lowered and the disorder removed. Cell parameters and symmetry were then revised, using PLATON, and found to be in good

agreement with the cell parameters derived from the Le Bail fit. Finally the structure was geometry optimised.

The model was refined by the Rietveld method, using the peak function, background and cell derived from the Le Bail fit as starting model. Restraints were applied to all bonding distances and to some non-bonding distances (Table S5.2). Once the structure of the framework was well refined, water molecules (present as O atoms in the model) were deleted and after a couple of cycles of refinement, located by Fourier difference maps. It was found that a model including two disordered water molecules (O103 & O104), with a total occupancy of one O atom, gave an improved fit compared to a single fully occupied O atom.

Table S5.2. List of restraints applied to the model during Rietveld refinement.

Bonding Distances		Non-Bonding Distances	
Distance	Restraint \pm ESD / Å	Distance	Restraint \pm ESD / Å
Al-O	1.90 \pm 0.005	O \cdots O (P td.)	2.53 \pm 0.01
P-O	1.53 \pm 0.001	O \cdots C (P td.)	2.78 \pm 0.01
P-C	1.85 \pm 0.001	N \cdots N (x-ring)	2.88 \pm 0.005
C-N (ex. ring)	1.52 \pm 0.001	C \cdots C (x-ring)	2.88 \pm 0.005
C-N (int. ring)	1.50 \pm 0.001	C \cdots N (2 nd neighbour)	2.45 \pm 0.005
C-C	1.50 \pm 0.001	C \cdots C (2 nd neighbour)	2.45 \pm 0.005

During the Rietveld refinement, the peak shape model was changed to use the full axial divergence model (rather than simple axial) to model the asymmetry of the first two peaks.^[12,13] In the final cycles of refinement, the isotropic ADPs (represented as beq in the CIF) were also refined: framework ADPs were constrained to refine as one group and water molecule ADPs as a second. The final refinement gave a good fit to the data ($R_{wp} = 9.22\%$; $\chi^2 = 4.599$ – Fig. S5.1).

The slightly high R_{wp} reflects difficulties encountered in fitting the peak shape. Whilst the Stephens model fits isotropic strain within a crystal, the differences in the peak shape may indicate anisotropic strain. It was decided that as most peaks (excluding the (001) and the (010)) were well fitted and the χ^2 is good, further modelling would be deleterious to the refinement as it would introduce additional free parameters that could mask structural data.

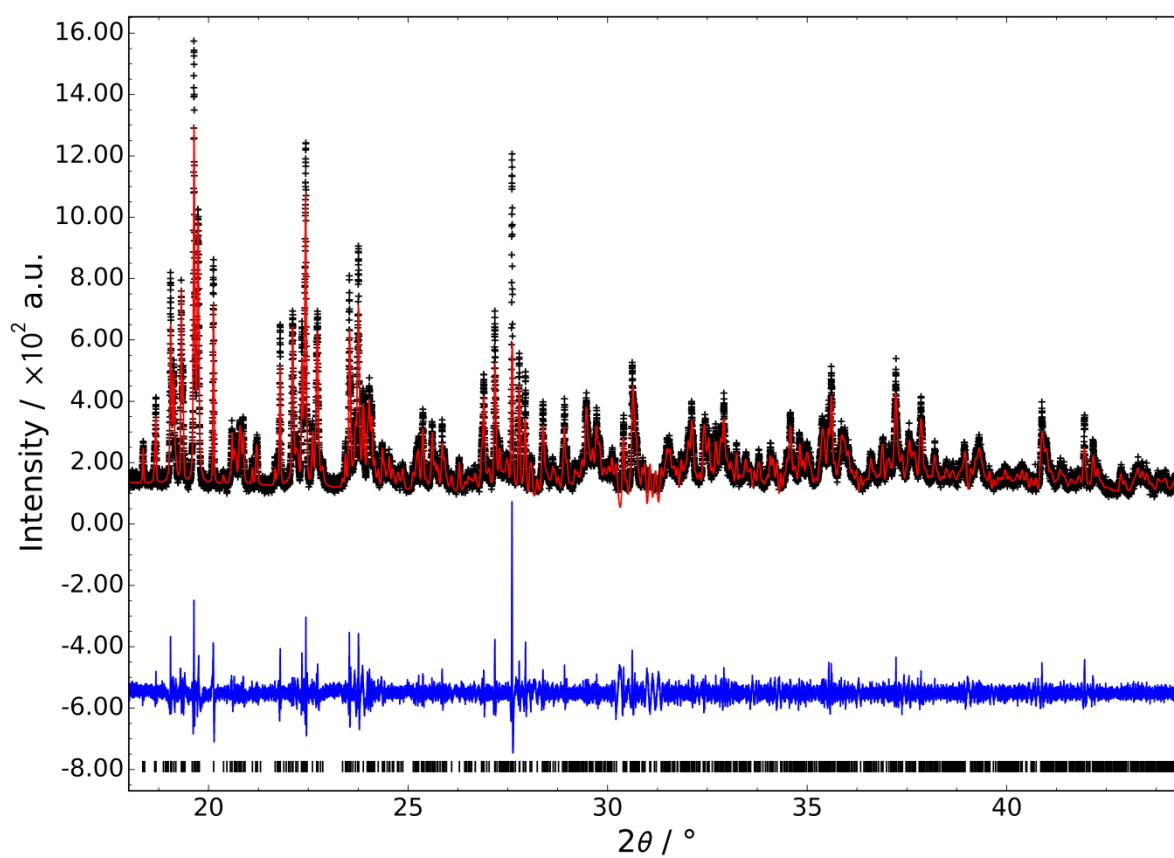
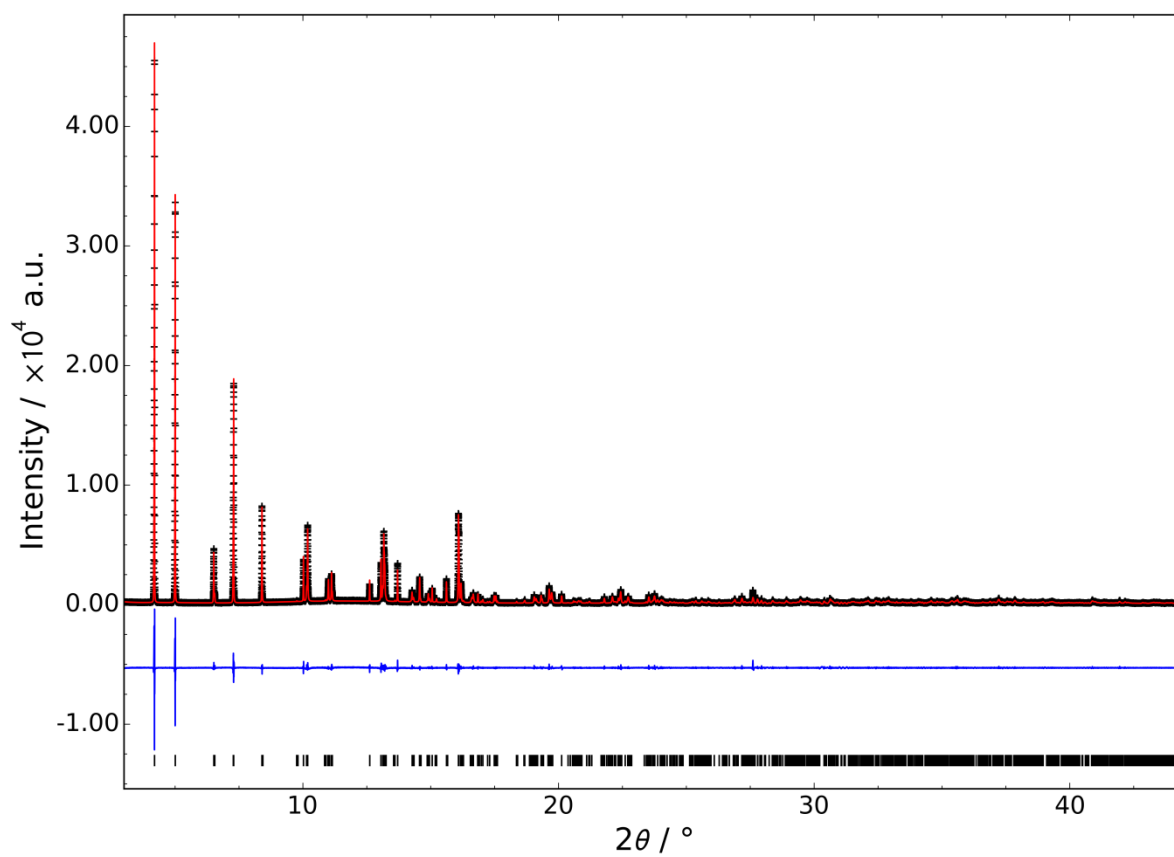


Fig. S5.1. Final Rietveld plots for the refinement of MIL-91(Al). ($R_{wp} = 9.22\%$; $\chi^2 = 4.599$).

S6 Summary of Crystallographic Results

Table S6. Crystallographic data for MIL-91(Al).

Structural formula	[Al(OH)(H ₂ L)]·3H ₂ O [#]
Moiety formula	C ₆ H ₁₅ Al N ₂ O ₇ P ₂ , 3(H ₂ O)
Sum formula	C ₆ H ₂₁ Al N ₂ O ₁₀ P ₂
Formula weight	370.17
Calculated Density / g cm ⁻³	1.666
Space Group	<i>P1</i> , ⁻
<i>a</i> / Å	6.921408(17)
<i>b</i> / Å	10.05342(3)
<i>c</i> / Å	11.27829(4)
α / °	89.6820(4)
β / °	89.9141(3)
γ / °	70.0966(3)
<i>V</i> / Å ³	737.899(4)
<i>Z</i>	2
Diffractometer	I11 / Diamond Light Source
Temperature	298
Wavelength / Å	0.825781
No. Reflections	1221
No. Atoms	23
No. Restraints	52
<i>R_p</i> / %	7.02
<i>R_{wp}</i> / %	9.22
χ^2	4.599
<i>R_{Bragg}</i> / %	4.04

[#] H₄L= N,N'-piperazinebis(methylenephosphonic acid) – C₆H₁₆N₂O₆P₂

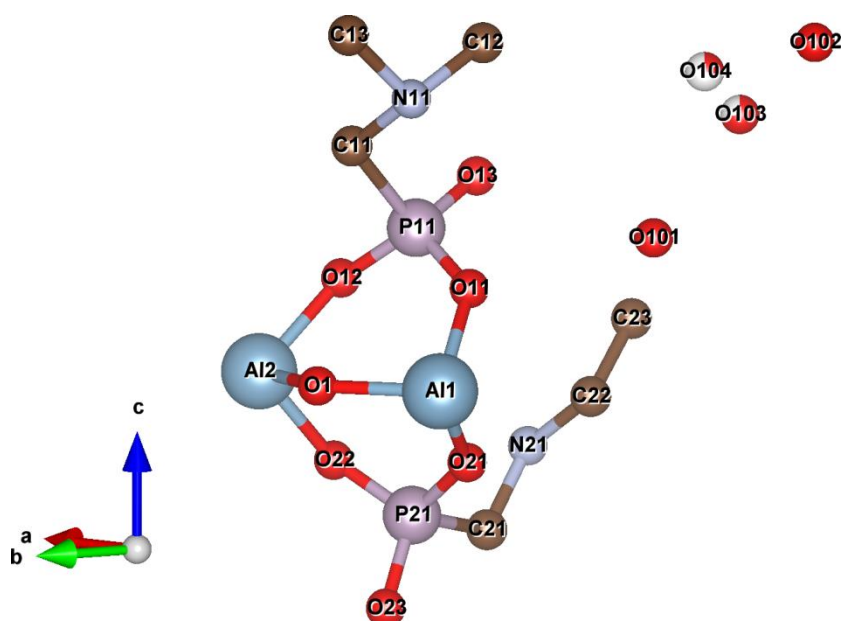


Fig. S6.1. Asymmetric unit of MIL-91(Al); note the two symmetry independent half N,N'-piperazinebis(methylenephosphonate) linkers. Al atoms are located on special positions within the cell. Occupancy of the disordered O104 and O103 sites is indicated by filling of sphere. (Key: dark blue – Al; red – O; pink – P; pale blue – N; brown – C.

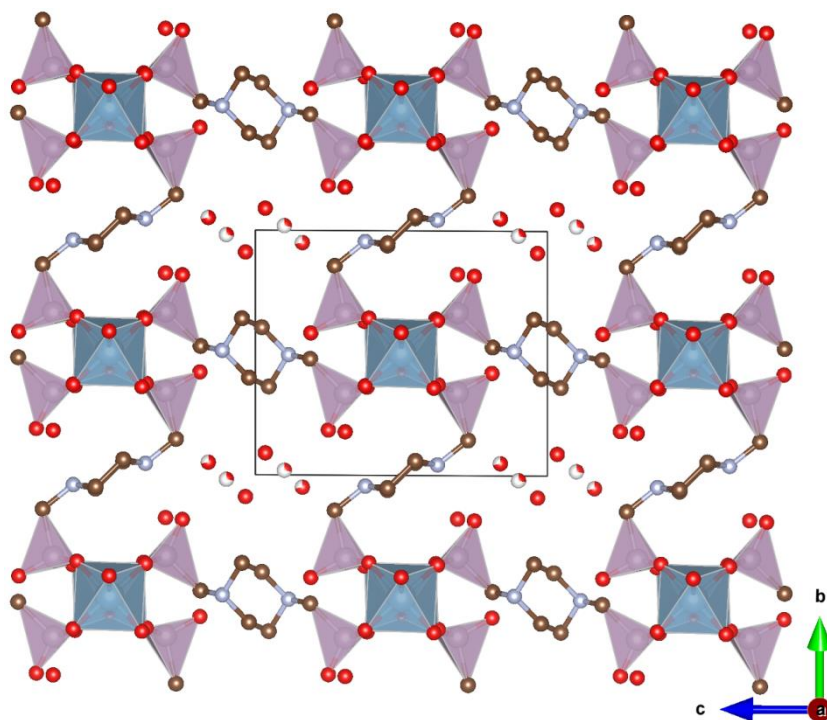


Fig. S6.2. View of MIL-91(Al) parallel to the *a*-axis, showing the water molecules in the channels. (Key – as Fig. S6.1; black box indicates the unit cell).

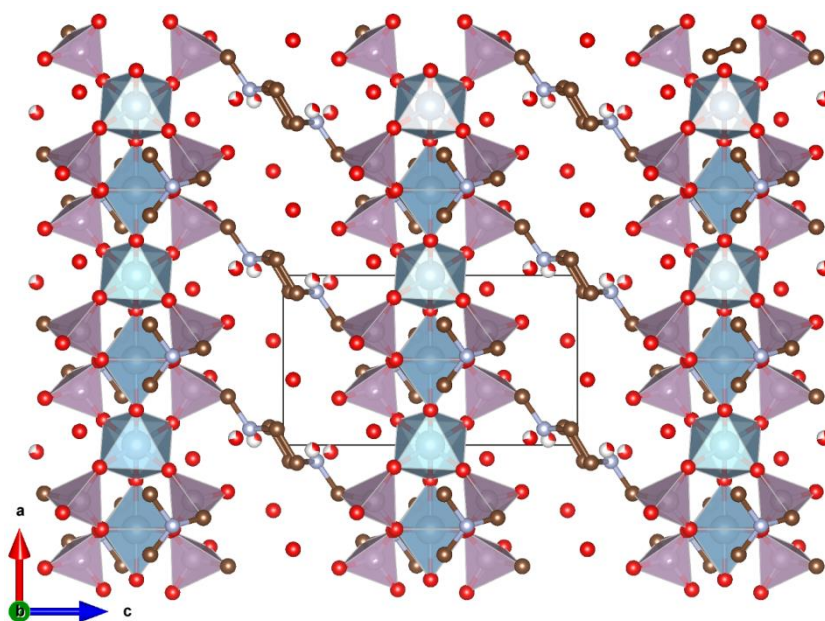
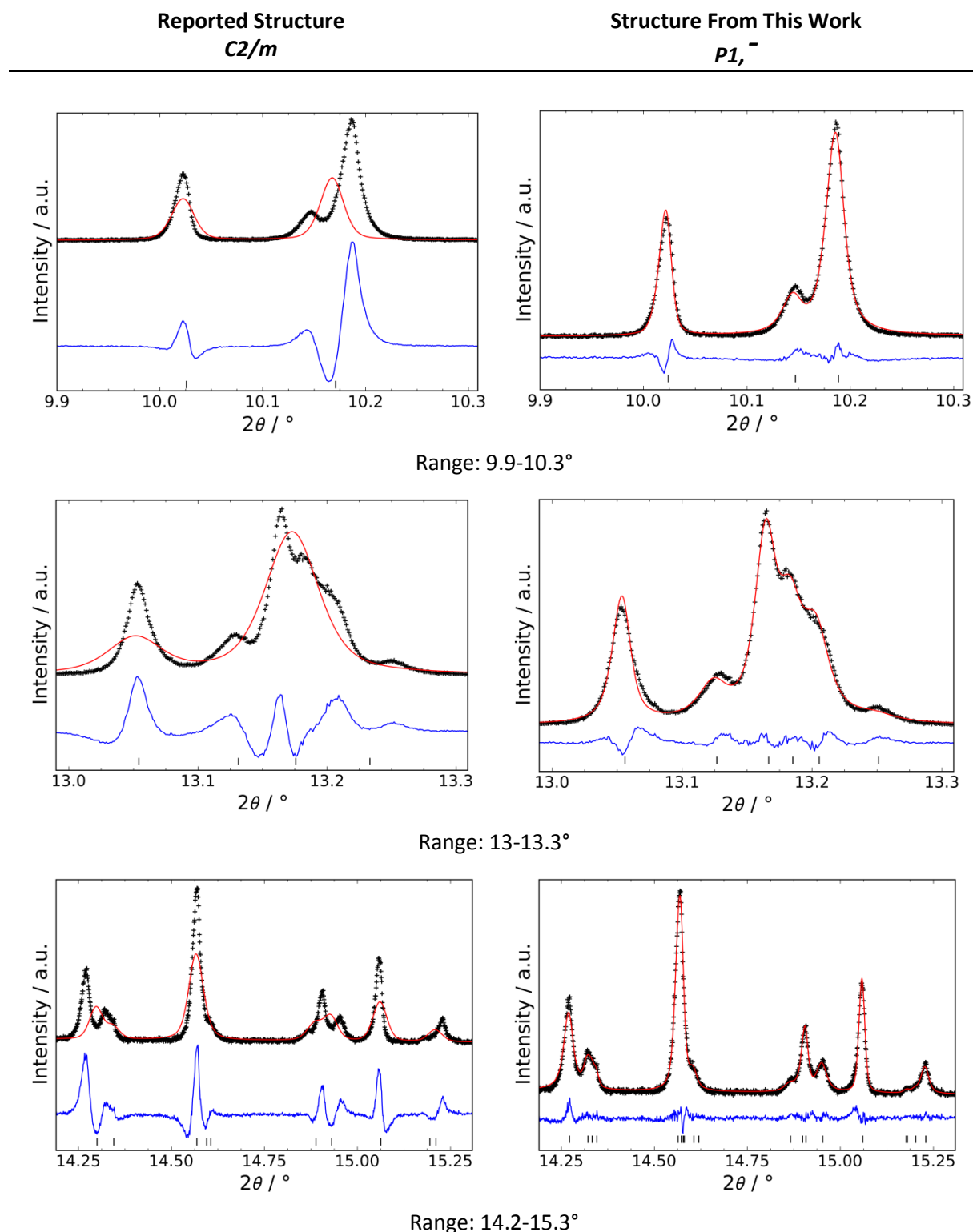


Fig. S6.3. View of MIL-91(Al) parallel to the *b*-axis, showing the structure of the chains and the connectivity between them. (Key – as Fig. S6.1; black box indicates the unit cell).

S7 Comparison of Le Bail Fits of Reported $C2/m$ and New $P1, \bar{1}$ MIL-91(Al) Structures



$\lambda = 0.825781 \text{ \AA}$

The plots above illustrate the differences in the Le Bail fits over crucial regions of the diffraction data. Peak profile (Pseudo-Voigt peak shape + Stephens anisotropic broadening^[8]) and background parameters were first refined for the triclinic cell to obtain good starting values. These were then used

as a starting point for a refinement which included the unit cell and zero point of a) the monoclinic cell (results shown left) and b) the triclinic cell (results shown right) (N.B. for the monoclinic refinement, the Stephens model used was for monoclinic crystal systems). In the final cycles of refinement, all parameters were allowed to refine freely.

The Le Bail fit of the monoclinic cell gave a poor fit to the data ($R_{wp} = 24.81\%$) whilst the triclinic cell gave a much more acceptable fit ($R_{wp} = 10.06\%$). From the plots above, it is clear that there are indeed more peaks that can be fitted with with a monoclinic model and therefore the triclinic unit cell which we propose in this work is the best candidate.

S8 Porosity of MIL-91(Al) & Effect of Activation on the Structure

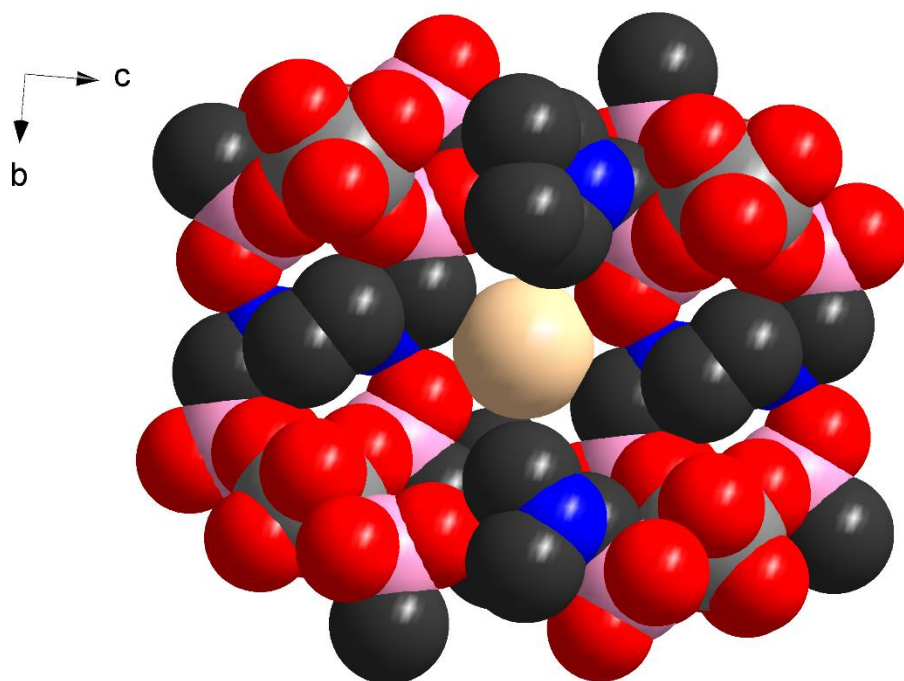


Figure S8.1. Space filling model of one channel of MIL-91(Al), view along the a -axis. A sphere of 3.5 Å in diameter is added to demonstrate the pore size. O in red, N in blue, C in black, Al in grey and P in pink.

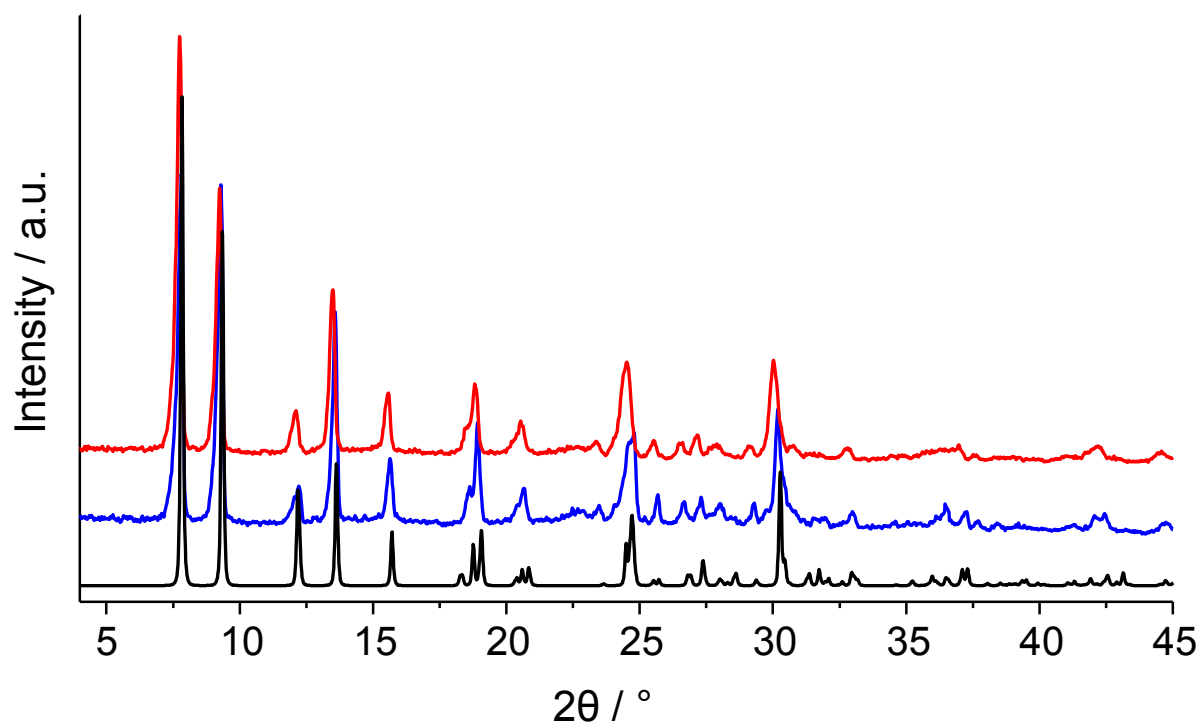


Figure S8.2 Comparison of the PXRD patterns of MIL-91(Al) as-synthesized (blue curve) and after the H₂O sorption measurements (red curve) with a simulated PXRD pattern (black curve).

S9 References

- [1] D. Villemin, B. Moreau, A. Elbilali, M.-A. Didi, M. Kaid, P.-A. Jaffrès, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 2511–2519.
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, **1998**.
- [3] J. Rouquerol, P. L. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Charact. Porous Solids VII Proc. 7th Int. Symp. Charact. Porous Solids COPS-VII Aix-En-Provence Fr. 26-28 May 2005* (Eds.: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N.A. Seaton), Elsevier, **2007**, pp. 49–56.
- [4] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- [5] S. P. Thompson, J. E. Parker, J. Potter, T. P. Hill, A. Birt, T. M. Cobb, F. Yuan, C. C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 75107–9.
- [6] A. Coelho, *TOPAS-Academic v5*, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2012**.
- [7] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- [8] P. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281–289.
- [9] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451–1457.
- [10] *Materials Studio v4.3*, Accelrys, San Diego, USA; Cambridge, UK; Tokyo Japan, **2008**.
- [11] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [12] R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 851–861.
- [13] R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 862–868.

7.1.5 Syntheseoptimierung von MIL-91(Fe)

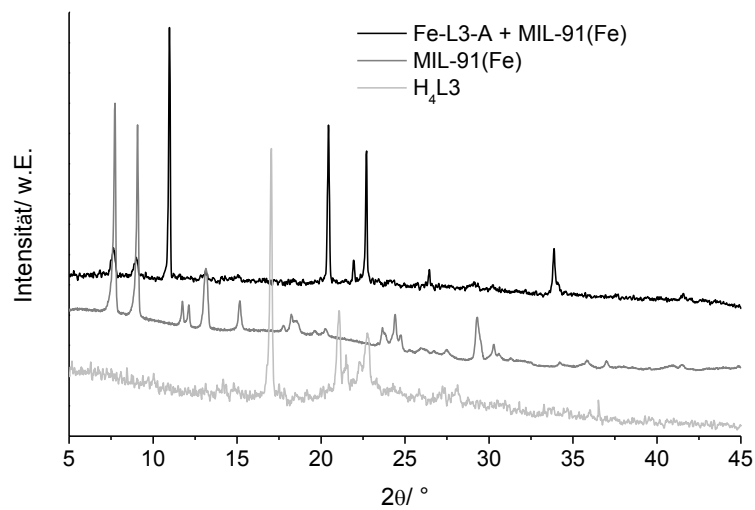


Abb. A. 10: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogrammes von Fe-L3-A mit denen von H₄L3 und MIL-91(Fe).

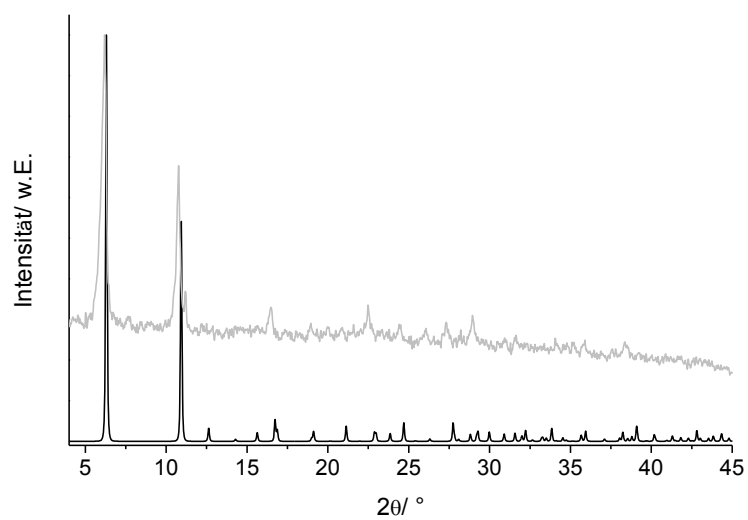


Abb. A. 11: Vergleich des berechneten (schwarz) mit dem gemessenen (grau) Pulverdiffraktogramm von [Fe₂(H₂O)₂(L3)]·5.06H₂O.^[69]

Tabelle 19: Die Untersuchungen im System $\text{Fe}^{2+/3+}/ \text{H}_4\text{L3}/ \text{KOH}/ \text{H}_2\text{O}$ wurden in 24er Hochdurchsatz-Reaktorblöcken mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 2000 μL durchgeführt. Dabei wurde zunächst $\text{H}_4\text{L3}$ und das Metallsalz eingewogen, anschließend wurde deionisiertes Wasser sowie 2M wässrige KOH Lösung zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 12 Stunden auf 160 °C aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen (Versuchsnummer H4L5).

Molares Verhältnis			H ₄ L3/ mg	H ₂ O/ μL	Menge Metall- salz/ mg	Art Metall- salz	2M KOH/ μL	Produkt
H ₄ L4	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	KOH						
1	1	1	20	964	19.7	FeCl ₂ ·4H ₂ O	36.5	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	1	2	20	927	19.7	FeCl ₂ ·4H ₂ O	73.0	MIL-91(Fe) + Fe-L3-A
1	1	3	20	891	19.7	FeCl ₂ ·4H ₂ O	109.4	MIL-91(Fe)+ [Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (L3)]·5.06 H ₂ O
1	1	1	20	964	14.5	FeCl ₃ ·6H ₂ O	36.5	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	1	2	20	927	14.5	FeCl ₃ ·6H ₂ O	73.0	MIL-91(Fe) + H ₄ L3
1	1	3	20	891	14.5	FeCl ₃ ·6H ₂ O	109.4	MIL-91(Fe)+ [Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (L3)]·5.06 H ₂ O
1	1	1	20	1000	17.6	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.0	MIL-91(Fe)
1	1	2	20	964	17.6	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	36.5	MIL-91(Fe) + H ₄ L3
1	1	3	20	927	17.6	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	73.0	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	1	1	20	1000	20.3	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.0	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	1	2	20	964	20.3	FeSO ₄ ·7H ₂ O	36.5	MIL-91(Fe)
1	1	3	20	927	20.3	FeSO ₄ ·7H ₂ O	73.0	[Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (L3)]·5.06 H ₂ O
1	0.25	0	20	1000	3.6	[Fe ₃ O (H ₃ CCO ₂) ₆ (H ₂ O) ₃]	0	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	0.5	0	20	1000	7.2	[Fe ₃ O (H ₃ CCO ₂) ₆ (H ₂ O) ₃]	0	MIL-91(Fe)+ H ₄ L3
1	1	0	20	1000	14.4	[Fe ₃ O (H ₃ CCO ₂) ₆ (H ₂ O) ₃]	0	MIL-91(Fe)

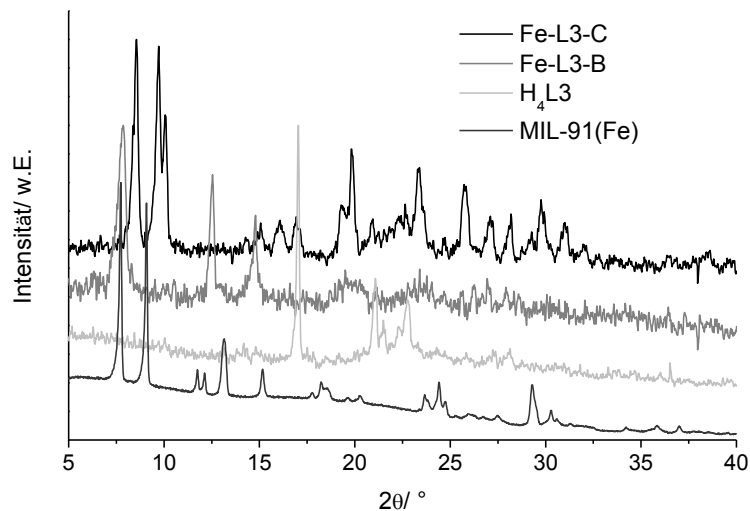


Abb. A. 12: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Fe-L3-B und Fe-L3-C mit denen von H₄L3 und MIL-91(Fe).

Tabelle 20: Die Untersuchungen im System Fe^{2+/3+}/ H₄L3/ KOH/ HCl/ H₂O wurden in 24er Hochdurchsatz-Reaktorblöcken mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 2000 µL durchgeführt. Dabei wurden zunächst H₄L3 und [Fe₃O(H₃CCO₂)₆(H₂O)₃] eingewogen, anschließend wurde deionisiertes Wasser und 2M wässrige KOH Lösung zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb der Aufheizzeit auf die Temperatur T aufgeheizt, die Temperatur wurde über die Haltezeit gehalten und anschließend wurde innerhalb der Abkühlzeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen (Versuchsnummern (TR): L1E, L1B, L1D, L1A, L1C).

Molares Verhältnis			H ₄ L3/ mg	H ₂ O/ µL	Menge Metall- salz/ mg	2M KOH / µL	2M HCl/ µL	T/ °C	Reaktions- zeit Aufheiz- Halte- Abkühlzeit	Produkt
H ₄ L4	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	KOH								
1	1	0	20	1000	14.4	0	0.0	140	12-24-12	MIL-91(Fe)
1	1	1	20	964	14.4	0	36.5	140	12-24-12	Fe-L3-B
1	1	2	20	927	14.4	0	73.0	140	12-24-12	Fe-L3-B
1	1	3	20	891	14.4	0	109.4	140	12-24-12	Fe-L3-B
1	1	4	20	854	14.4	0	145.9	140	12-24-12	Fe-L3-B
1	1	1	20	964	14.4	36.5	0	140	12-24-12	MIL-91(Fe)
1	1	0	40	1000	28.8	0	0.0	140	24-40-24	MIL-91(Fe)
1	1	1	40	927	28.8	0	73.0	140	24-40-24	Fe-L3-B
1	1	2	40	854	28.8	0	145.9	140	24-40-24	Fe-L3-B
1	1	3	40	781	28.8	0	218.9	140	24-40-24	MIL-91(Fe)+ Fe-L3-B

1	1	4	40	708	28.8	0	291.8	140	24-40-24	MIL-91(Fe)+Fe-L3-B
1	1	1	40	927	28.8	73.0	0	140	24-40-24	MIL-91(Fe)
1	1	0	20	1000	14.4	0.0	0	160	12-24-12	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	1	20	964	14.4	0	36.5	160	12-24-12	Fe-L3-B+Fe-L3-C
1	1	2	20	927	14.4	0	73.0	160	12-24-12	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	3	20	891	14.4	0	109.4	160	12-24-12	Fe-L3-B
1	1	4	20	854	14.4	0	145.9	160	12-24-12	Fe-L3-B+Fe-L4-C
1	1	1	20	964	14.4	36.5	0	160	12-24-12	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	0	40	1000	28.8	0	0.0	160	24-40-24	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	1	40	927	28.8	0	73.0	160	24-40-24	Fe-L3-B
1	1	2	40	854	28.8	0	145.9	160	24-40-24	Fe-L3-B+Fe-L3-C
1	1	3	40	781	28.8	0	218.9	160	24-40-24	Fe-L3-C
1	1	4	40	708	28.8	0	291.8	160	24-40-24	Fe-L3-C
1	1	1	40	927	28.8	73.0	0.0	160	24-40-24	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	0	40	1000	28.8	0	0.0	180	24-40-24	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	1	40	927	28.8	0	73.0	180	24-40-24	MIL-91(Fe)+H ₄ L3
1	1	2	40	854	28.8	0	145.9	180	24-40-24	Fe-L3-C
1	1	3	40	781	28.8	0	218.9	180	24-40-24	Fe-L3-C
1	1	4	40	708	28.8	0	291.8	180	24-40-24	Fe-L3-C
1	1	1	40	927	28.8	73.0	0	180	24-40-24	MIL-91(Fe)

7.1.6 Syntheseoptimierung von MIL-91(Ga)

Tabelle 21: Die Untersuchungen im System Ga³⁺/ H₄L3/ KOH/ HCl/ H₂O wurden in 24er Hochdurchsatz-Reaktorblöcken mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 2000 µL durchgeführt. Dabei wurde zunächst H₄L3 eingewogen, anschließend wurde deionisiertes Wasser, 0.5 M wässrige Ga(NO₃)₃ und 2M wässrige KOH Lösung zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 24 Stunden auf die Temperatur T aufgeheizt, die Temperatur wurde über 40 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen (Versuchsnummern (TR) L1A, L1B, L1C).

Molares Verhältnis			H ₄ L3/ mg	H ₂ O/ µL	0.5M Ga(NO ₃) ₃ / µL	2M KOH/ µL	2M HCl/ µL	T/ °C	Produkt
H ₄ L4	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	KOH							
1	1	0	20.0	854	145.9		0.0	140	MIL-91(Ga)+ Ga-L3-B
1	1	1	20.0	818	145.9		36.5	140	MIL-91(Ga)+ Ga-L3-B
1	1	2	20.0	781	145.9		73.0	140	Ga-L3-B
1	1	3	20.0	745	145.9		109. 4	140	Ga-L3-B
1	1	4	20.0	708	145.9		145. 9	140	Ga-L3-B
1	1	5	20.0	672	145.9		182. 4	140	Ga-L3-B
1	1	0.5	20.0	836	145.9	18.2		140	MIL-91(Ga)
1	1	1	20.0	818	145.9	36.5		140	MIL-91(Ga)
1	1	1.5	20.0	799	145.9	54.7		140	MIL-91(Ga)
1	1	0	20.0	854	145.9		0.0	160	MIL-91(Ga)
1	1	1	20.0	818	145.9		36.5	160	MIL-91(Ga)
1	1	2	20.0	781	145.9		73.0	160	Ga-L3-B
1	1	3	20.0	745	145.9		109. 4	160	Ga-L3-B
1	1	4	20.0	708	145.9		145. 9	160	Ga-L3-B
1	1	5	20.0	672	145.9		182. 4	160	röntgenamorp h
1	1	0.5	20.0	836	145.9	18.2		160	MIL-91(Ga)+ Ga-L3-C
1	1	1	20.0	818	145.9	36.5		160	MIL-91(Ga)
1	1	1.5	20.0	799	145.9	54.7		160	MIL-91(Ga)
1	1	0	20.0	854	145.9		0.0	180	MIL-91(Ga)
1	1	1	20.0	818	145.9		36.5	180	röntgenamorp h
1	1	2	20.0	781	145.9		73.0	180	röntgenamorp h

1	1	3	20.0	745	145.9		109.4	180	röntgenamorph
1	1	4	20.0	708	145.9		145.9	180	röntgenamorph
1	1	5	20.0	672	145.9		182.4	180	röntgenamorph
1	1	0.5	20.0	836	145.9	18.2		180	MIL-91(Ga)
1	1	1	20.0	818	145.9	36.5		180	MIL-91(Ga)
1	1	1.5	20.0	799	145.9	54.7		180	MIL-91(Ga)

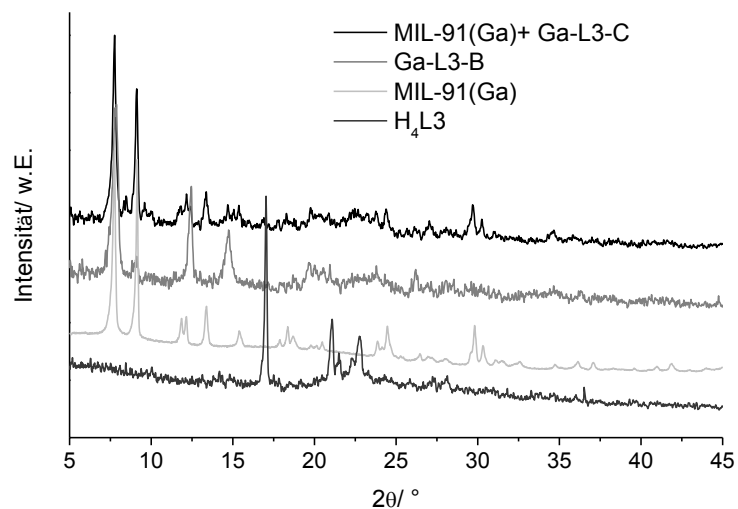


Abb. A. 13: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Ga-L3-B und Ga-L3-C mit denen von H₄L3 und MIL-91(Ga).

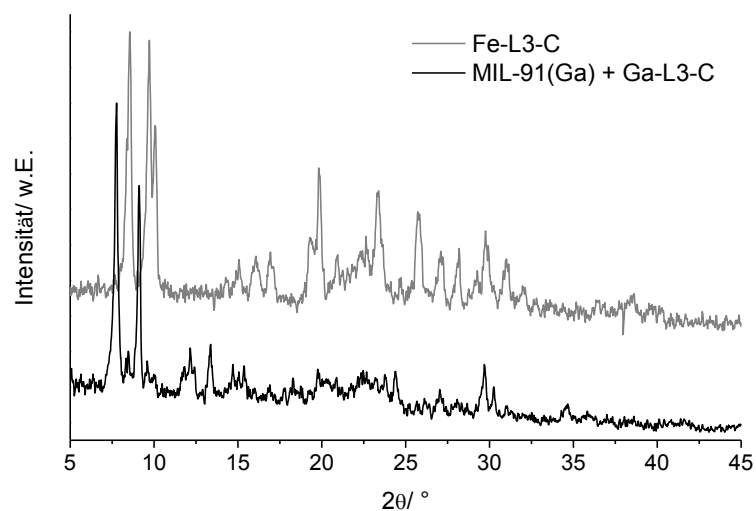


Abb. A. 14: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-91(Ga)+Ga-L3-C mit dem von Fe-L3-C.

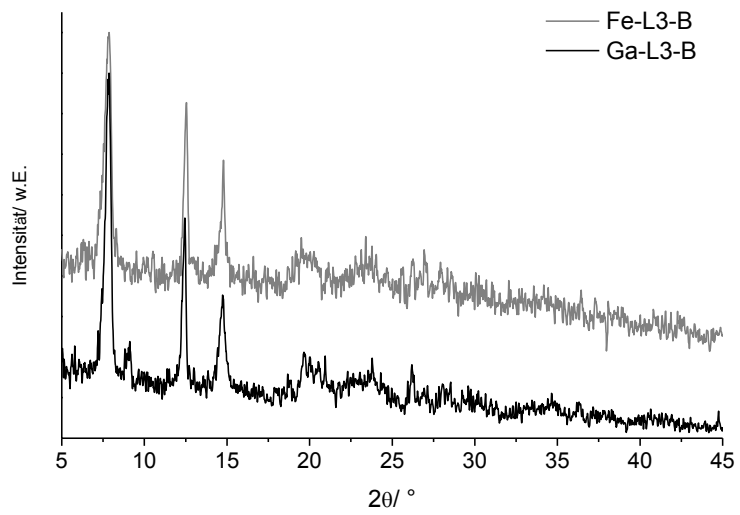


Abb. A. 15: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Fe-L3-B und Ga-L3-B.

7.1.7 Infrarotspektroskopische Messungen der MIL-91 Analoga

Die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Messungen der MIL-91 Analoga sind im Folgenden gezeigt, in den Spektren sind Schwingungen des Piperazinrings, der Phosphonat-Gruppen sowie der enthaltenen Wassermoleküle zu erkennen.

MIL-91(Fe)

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3398 (b, H₂O str.), 3018 (w, C-H str.), 2981 (w, C-H str.), 1660 (w, b, O-H def.), 1516 (w), 1468 (w), 1457 (w, piperazin C-H def.), 1434 (w, C-H def.), 1374 (w), 1333 (w), 1308 (w), 1264 (w), 1200 (w), 1132 (s, C-N str.), 1079 (s, b, P=O str.), 1063 (s), 1031 (m, C-H def.), 1001 (s, P-O str.), 958 (s), 933 (w), 893 (w), 862 (m), 851 (m), 826 (w), 811 (w), 766 (m), 727 (m), 669 (w), 623 (w), 571 (m), 539 (s), 506 (m), 486 (m), 435 (s), 415 (w).

MIL-91(Ga)

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3639 (w, O-H str.), 3300 (b, H₂O str.), 3021 (w, C-H str.), 1669 (w, b, O-H def.), 1525 (w), 1494 (w), 1471 (w), 1456 (w, piperazine C-H def.), 1437 (w, C-H def.), 1374 (w), 1332 (w), 1308 (w), 1263 (w), 1203 (w), 1132 (m, C-N str.), 1091 (s, b, P=O str.), 1059 (w, C-H def.), 1033 (w), 1004 (s), 981 (w), 958 (s, P-O str.), 850 (w), 829 (w), 811 (w), 768 (m), 726 (m), 669 (w), 623 (w), 571 (w), 549 (s), 522 (w), 496 (w), 436 (m), 415 (w).

MIL-91-CH₃(Al)

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3676 (w, O-H str.), 3651 (w), 3405 (b, H₂O str.), 2994 (w, C-H str.), 2905 (w, C-H str.), 1669 (w, b, O-H def.), 1521 (w), 1472 (w), 1455 (w, piperazine C-H def.), 1411 (w, C-H def.), 1391 (w), 1371 (w), 1338 (w), 1315 (w), 1277 (w), 1253 (w), 1228 (w), 1204 (w), 1123 (s, C-N str.), 1098 (s, b, P=O str.), 1049 (w, C-H def.), 1002 (s), 973 (s, P-O str.), 888 (w), 862 (w), 819 (w), 779 (m), 735 (m), 673 (m), 607 (w), 583 (w), 545 (m), 517 (m), 497 (w), 474 (w), 440 (w), 412 (w).

MIL-91-CH₃(Fe)

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3410 (b, H₂O str.), 2989 (w, C-H str.), 2902 (w, C-H str.), 1656 (w, b, O-H def.), 1557 (w), 1540 (w), 1521 (w), 1506 (w), 1489 (w), 1472 (w), 1457 (w, piperazine C-H def.), 1430 (w, C-H def.), 1394 (w), 1372 (w), 1335 (w), 1312 (w), 1274 (w), 1252 (w), 1228 (w), 1200 (w), 1135 (m, C-N str.), 1067 (s, b, P=O str.), 1046 (s), 1020 (m, C-H def.), 987 (s, P-O str.), 946 (m), 854 (s), 816 (m), 772 (m), 726 (m), 666 (w), 615 (w), 571 (w), 545 (m), 499 (m), 484 (m), 475 (m), 463 (m), 431 (w), 418 (w).

MIL-91-CH₃(Ga)

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3651 (w, O-H str.), 3413 (b, H₂O str.), 2995 (w, C-H str.), 2900 (w, C-H str.), 1661 (w, b, O-H def.), 1557 (w), 1540 (w), 1520 (w), 1509 (w), 1489 (w), 1471 (w), 1456 (w, piperazine C-H def.), 1446 (w), 1438 (w, C-H def.), 1420 (w), 1394 (w), 1371 (w), 1337 (w), 1311 (w), 1276 (w), 1252 (w), 1229 (w), 1203 (w), 1138 (m, C-N str.), 1098 (s, b, P=O str.), 1049 (m, C-H def.), 1023 (w), 994 (s), 957 (s, P-O str.), 889 (w), 859 (w), 820 (w), 775 (m), 728 (m), 669 (m), 616 (w), 574 (w), 552 (s), 512 (m), 483 (m), 464 (m), 433 (w), 401 (m).

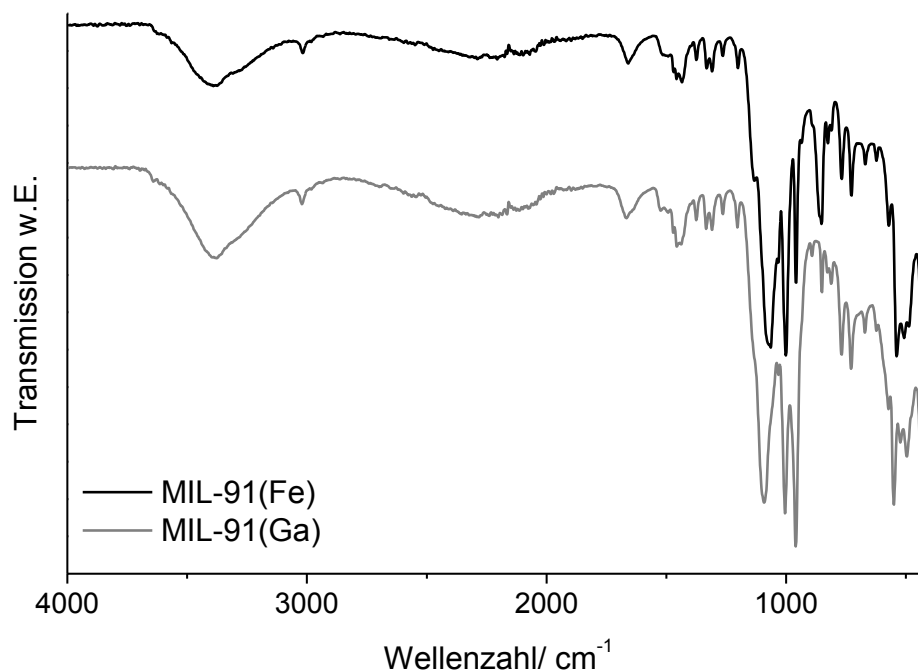


Abb. A. 16: IR-Spektren (4000-400 cm⁻¹) von MIL-91(Fe) und MIL-91(Ga).

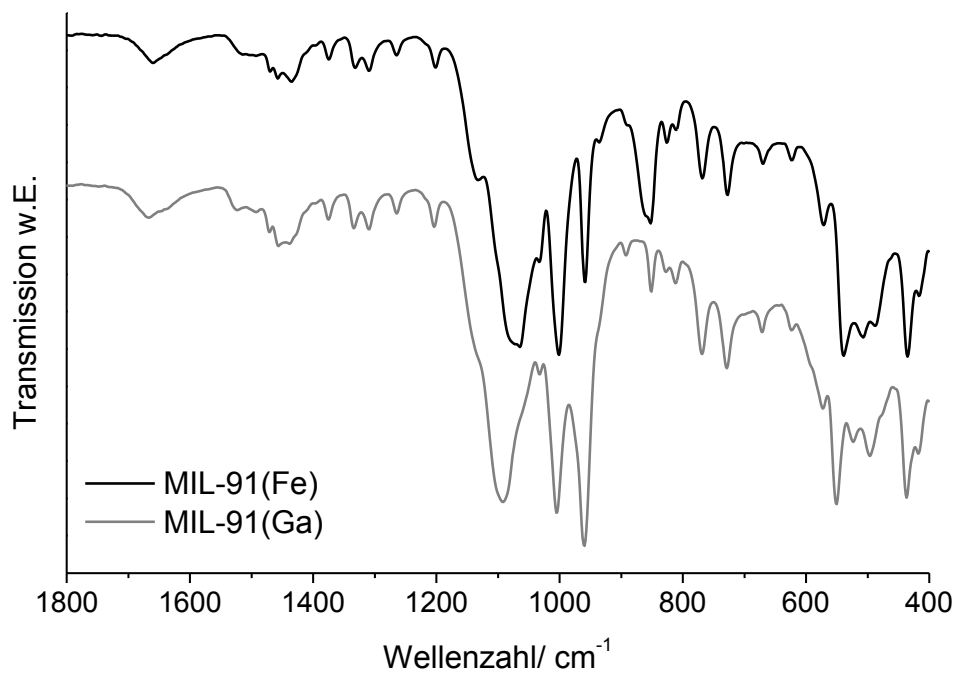


Abb. A. 17: IR-Spektren (1800-400 cm⁻¹) von MIL-91(Fe) und MIL-91(Ga).

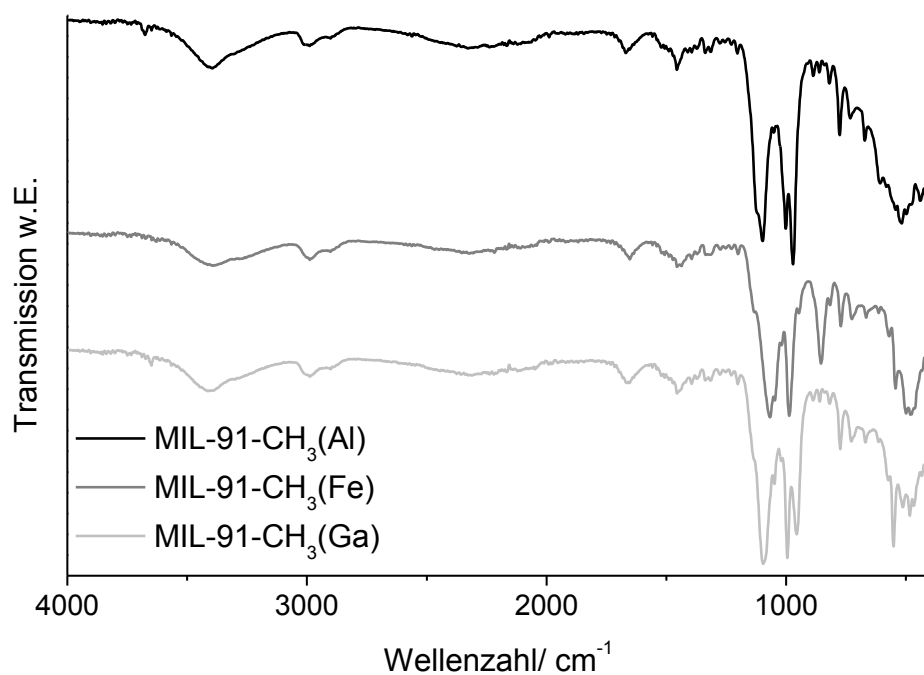


Abb. A. 18: IR-Spektren (4000-400 cm⁻¹) von MIL-91-CH₃(Al), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga).

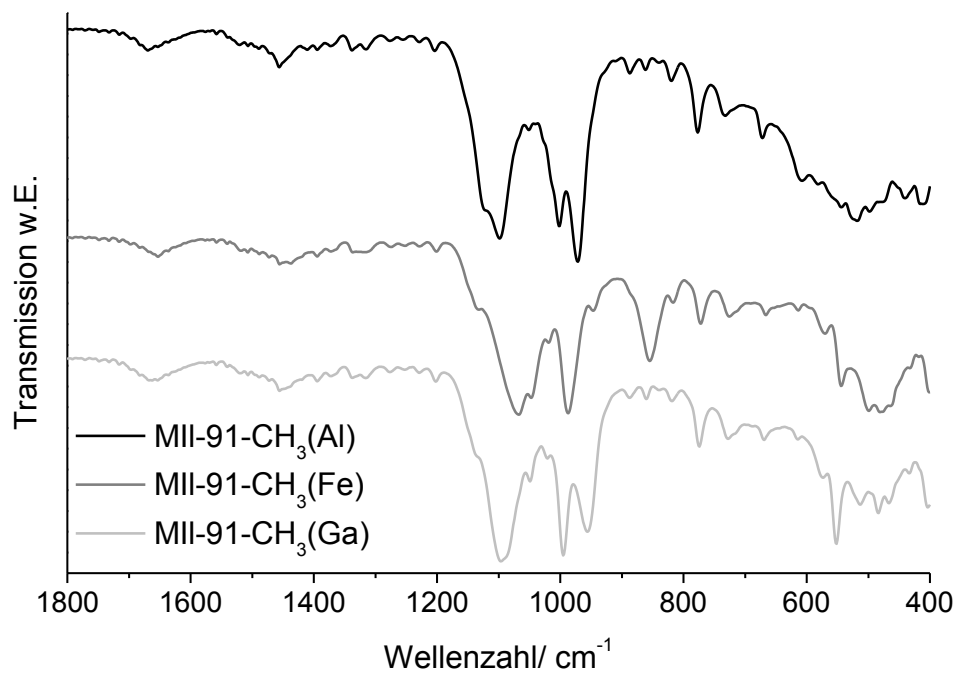


Abb. A. 19: IR-Spektren (1800-400 cm⁻¹) von MIL-91-CH₃(Al), MIL-91-CH₃(Fe) und MIL-91-CH₃(Ga).

7.1.8 Thermogravimetrische Messungen der MIL-91 Analoga

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der MIL-91 Analoga sind im Folgenden gezeigt, die Auswertung findet sich in Kapitel 5.1.2.

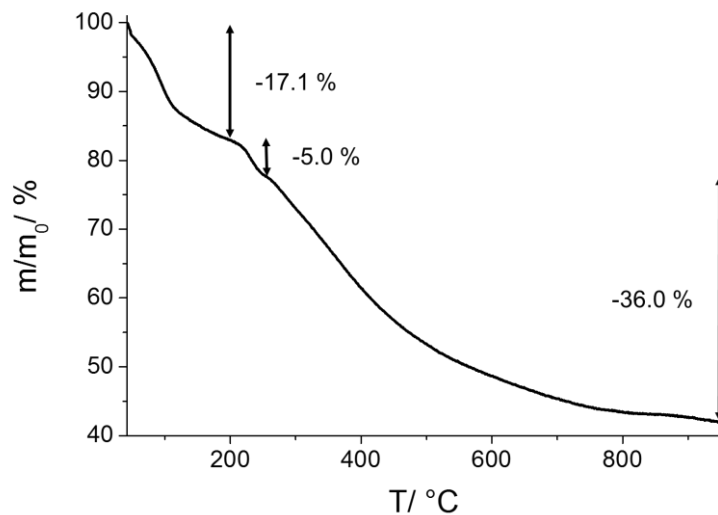


Abb. A. 20: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von MIL-91-CH₃(Al).

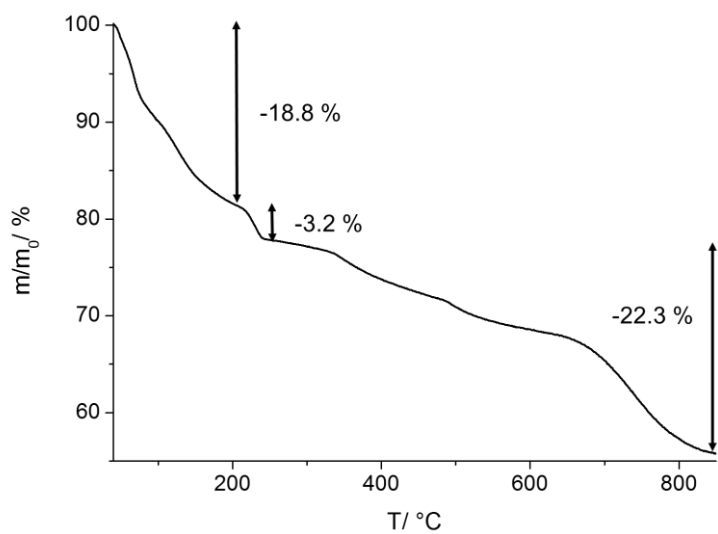


Abb. A. 21: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von MIL-91(Fe).

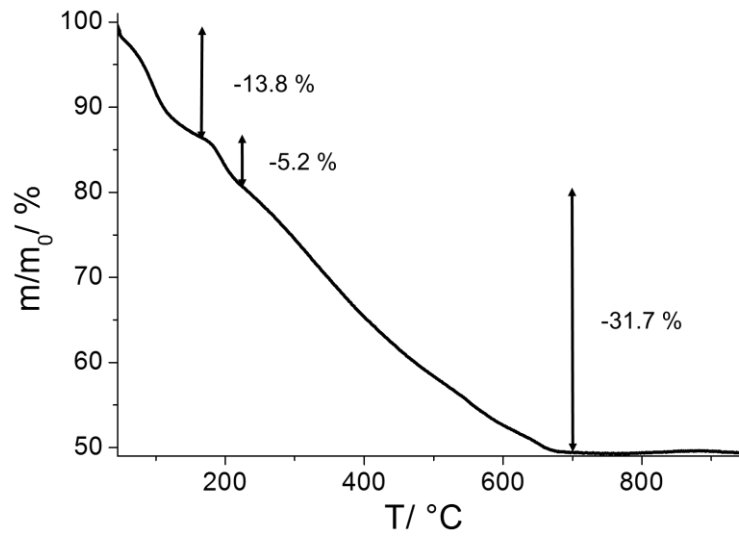


Abb. A. 22: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von MIL-91-CH₃(Fe).

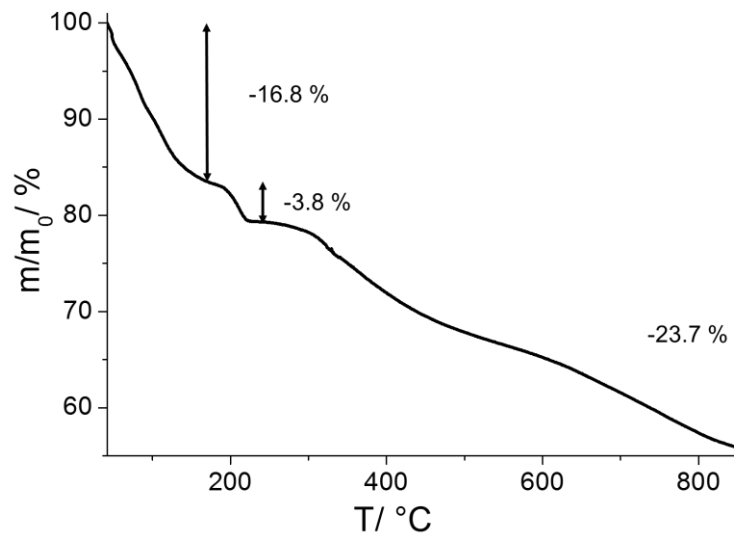


Abb. A. 23: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von MIL-91(Ga).

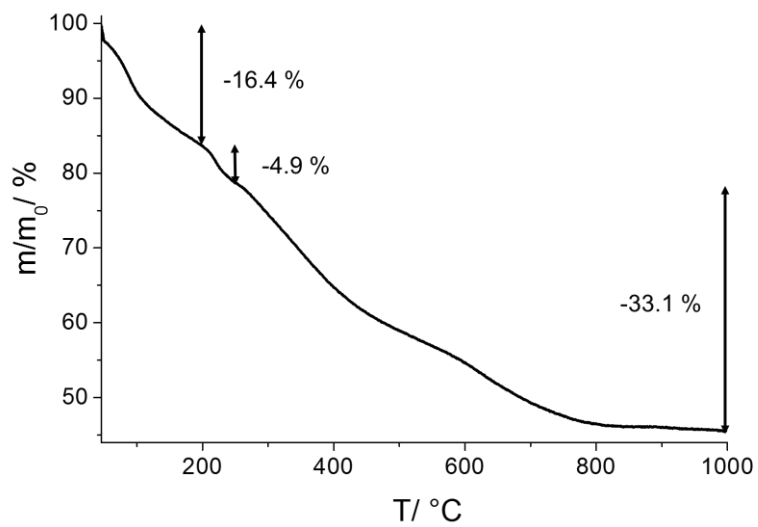


Abb. A. 24: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung von MIL-91-CH₃(Ga).

7.1.9 N₂-Sorptionsisothermen und pulverdiffraktometrische Untersuchungen der MIL-91 Analoga vor und nach den Sorptionsmessungen

Die Ergebnisse der N₂-Sorptionsisothermen sowie pulverdiffraktometrische Untersuchungen der MIL-91 Analoga vor und nach den Sorptionsmessungen sind im Folgenden gezeigt, die Auswertung findet sich in Kapitel 5.1.2.

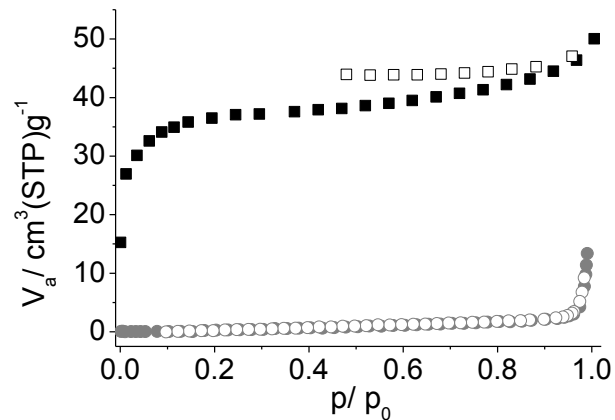


Abb. A. 25: N₂-Sorptionsisotherme (77 K) von MIL-91(Fe) (schwarze Quadrate) und MIL-91(Ga) (graue Kreise). Adsorption: ausgefüllte Symbole, Desorption: offene Symbole.

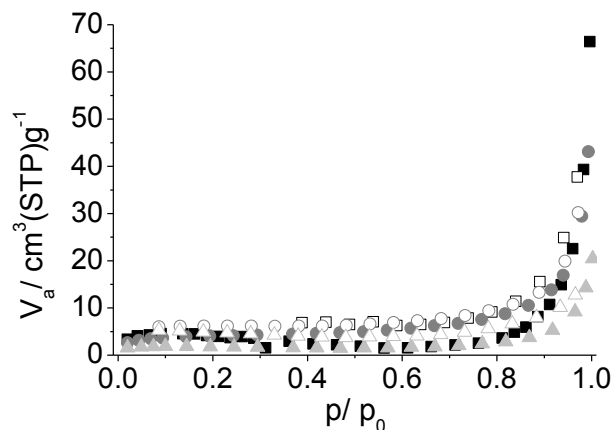


Abb. A. 26: N₂-Sorptionsisotherme (77 K) von MIL-91-CH₃(Al) (schwarze Quadrate), MIL-91-CH₃(Fe) (graue Kreise) und MIL-91-CH₃(Ga) (hellgraue Dreiecke). Adsorption: ausgefüllte Symbole, Desorption: offene Symbole.

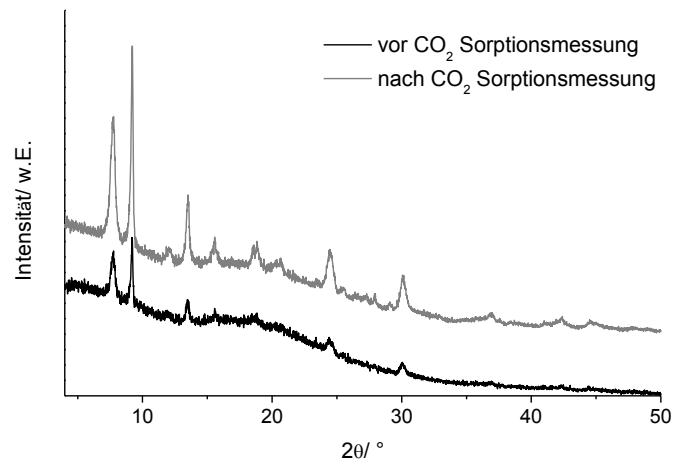


Abb. A. 27: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91-CH₃(Al) vor und nach der CO₂ Sorptionsmessung.

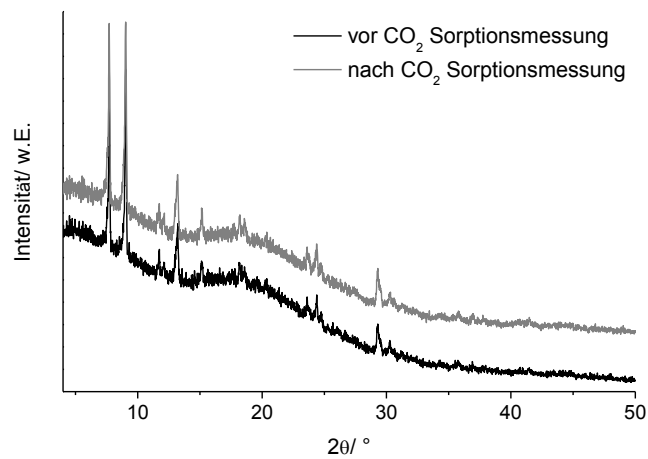


Abb. A. 28: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Fe) vor und nach der CO₂ Sorptionsmessung.

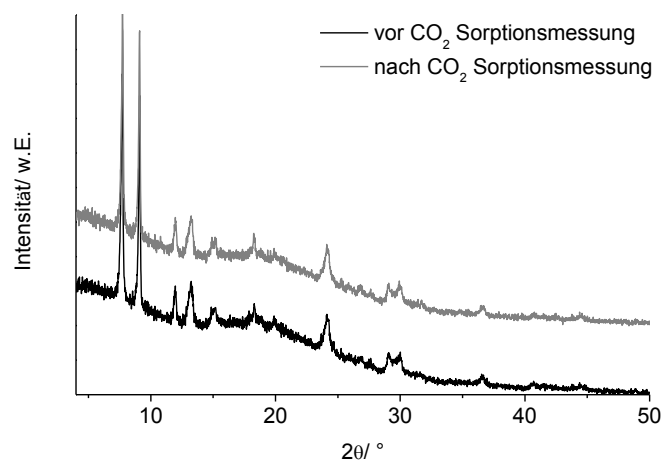


Abb. A. 29: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91-CH₃(Fe) vor und nach der CO₂ Sorptionsmessung.

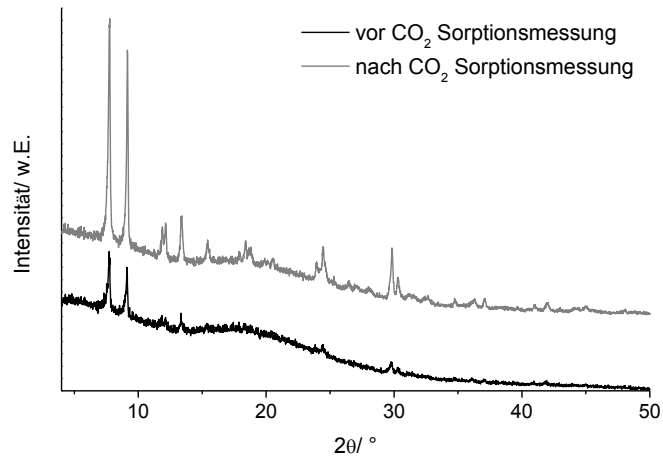


Abb. A. 30: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Ga) vor und nach der CO₂ Sorptionsmessung.

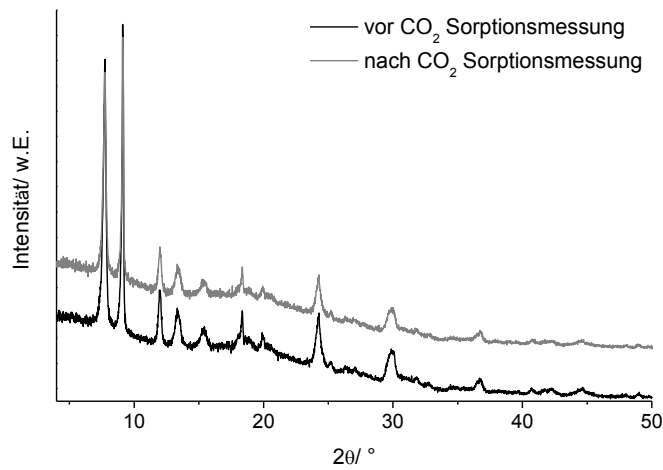


Abb. A. 31: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91-CH₃(Ga) vor und nach der CO₂ Sorptionsmessung.

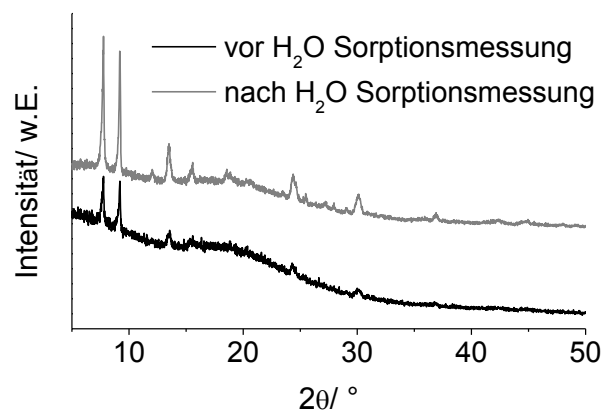


Abb. A. 32: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91-CH₃(Al) vor und nach der H₂O Sorptionsmessung.

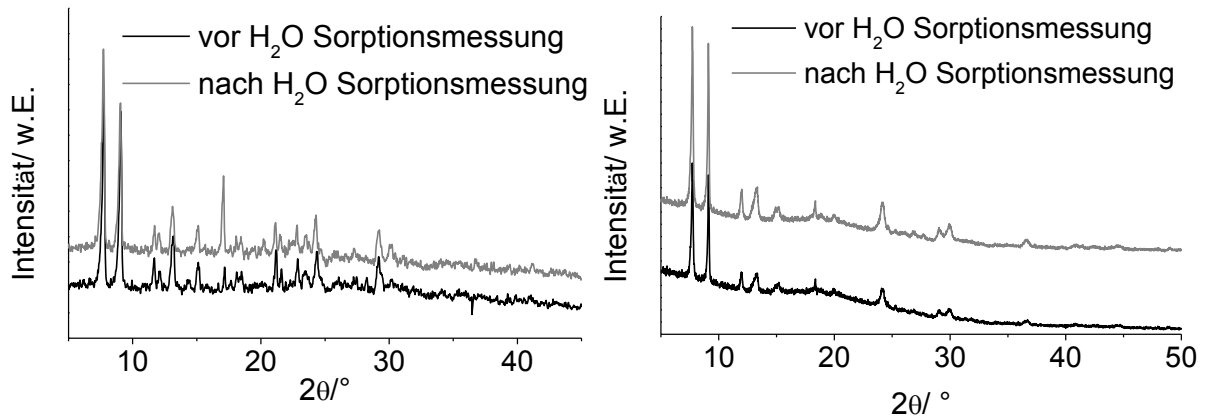


Abb. A. 33: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Fe) (links) und MIL-91-CH₃(Fe) (rechts) vor und nach der H₂O Sorptionsmessung.

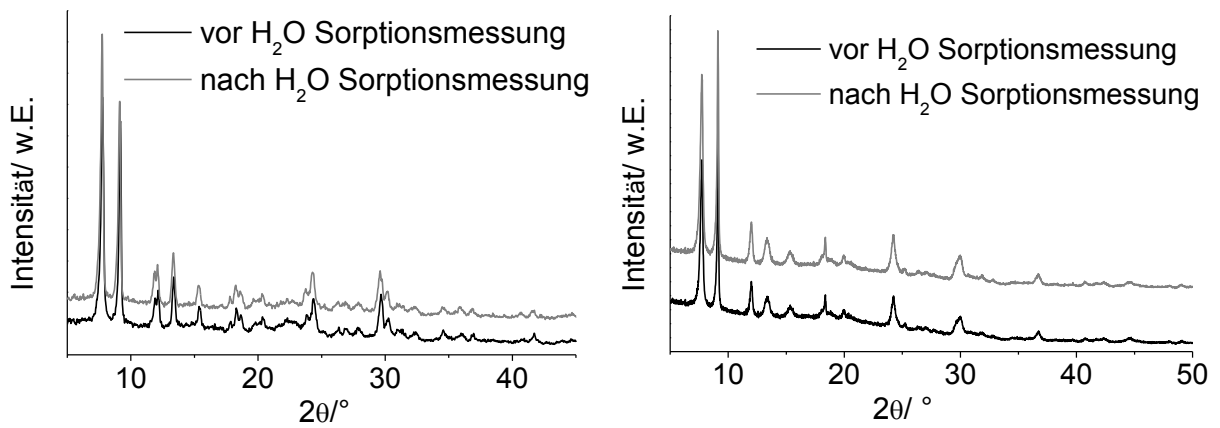


Abb. A. 34: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von MIL-91(Ga) (links) und MIL-91-CH₃(Ga) (rechts) vor und nach der H₂O Sorptionsmessung.

7.2.1 Produkte auf Basis von 2,4,6-Tri-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H₆PPT)

Der Ansatz, poröse kristalline Metallphosphonate zu erhalten, indem die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen Schichtmotivs durch die geometrische Form von Triphosphonsäuren verhindert wird, sollte durch den Einsatz von 2,4,6-Tri-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H₆PPT) verfolgt werden. Unter Nutzung von Hochdurchsatzmethoden wurden zahlreiche Synthesebedingungen zur Entdeckung poröser Metallphosphonate getestet. Dabei wurde auch der Einfluss des Metallions auf die entstehenden Produkte untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Rahmen der Arbeit unter Einsatz der Phosphonsäure H₆PPT erhalten wurden, sowie die Synthesebedingungen für verschiedene Metallphosphonate finden sich im Folgenden.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Rahmen der Arbeit unter Einsatz der Phosphonsäure H₆PPT erhalten wurden.

Ion	Eingesetzte Metallsalze	Produkte	Strukturelle Charakterisierung	Porosität
Al ³⁺	AlCl ₃ ·6H ₂ O Al(PO ₄)·3H ₂ O	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	2 kristalline Produkte, siehe Abb. A. 35	Keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	ungetestet
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O CdCl ₂	2 Produkte	keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell, Nicht verfeinerbare Daten	Nicht porös gegen N ₂
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Röntgenamorphe Produkte	-	ungetestet
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O Cu(SO ₄)·5H ₂ O CuCl ₂ ·2H ₂ O	3 Produkte, siehe auch Kap. 5.2.2	Siehe Kap. 5.2.2, für zwei Produkte keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	Siehe Kap. 5.2.2, andere nicht porös gegen N ₂
Fe ²⁺	FeCl ₂ ·4H ₂ O	1 Produkt	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	Nicht porös gegen N ₂
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Röntgenamorphe Produkte	-	ungetestet
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1 Produkt	Nicht verfeinerbare Daten	Nicht porös gegen N ₂

Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O	2 Produkte, Siehe Kap. 5.2.3	Siehe Kap. 5.2.3, für zweites Produkt keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	Siehe Kap. 5.2.3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	3 Produkte	keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	Nicht porös gegen N ₂
Sm ³⁺	SmCl ₃ ·6H ₂ O	Röntgenamorphe Produkte	-	ungetestet
Sr ²⁺	Sr(NO ₃) ₂	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	4 Produkte	keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	ungetestet
Zr ⁴⁺	ZrCl ₄ ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet

Tabelle 23: Synthesebedingungen für die H₆PPT basierten Produkte. Die Synthesen wurden im 48er bzw. 24er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Maximalvolumen von 250 µL bzw. 2 mL durchgeführt. Dabei wurden zunächst alle Feststoffe eingewogen, Wasser zugegeben, Additive zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben (PPEET steht für 2,4,6-*Tri*-(phenylen-4-phosphon-*di*-ethylester)-*s*-triazin und DMF für *N,N*-Dimethylformamid).

Name (Pulver-diffraktogramm)	Molare Verhältnisse			Menge Linker	Menge Metallsalz	Art Metallsalz, eingesetzt als	Lösemittel	Menge Additiv	Art Additiv, eingesetzt als	T/ °C	Reaktionszeit Aufheizzeit- Haltezeit- Abkühlzeit
	Linker	Metall-ion	Additiv								
Bi-PPT-A (Abb. A. 35)	1	1	2	20 mg H ₆ PPT	17.7 mg	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Feststoff	964 µL H ₂ O	36 µL	HNO ₂ , 2M Lösung	190	12 h-96 h-12 h
Bi-PPT-B (Abb. A. 35)	1	0.5	4	20 mg PPEE T	6.8 mg	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Feststoff	944 µL H ₂ O	56 µL	HNO ₂ , 2M Lösung	160	12 h-48 h-24 h
Cd-PPT-A (Abb. A. 36)	1	1	0	15 mg H ₆ PPT	10.5 µL	CdCl ₂ , 2M Lösung in H ₂ O	190 µL H ₂ O	-	-	190	20 h-24 h-24 h
Cd-PPT-B (Abb. A. 36)	1	3	0.5	15 mg H ₆ PPT	31.4 µL	CdCl ₂ , 2M Lösung in H ₂ O	163 µL H ₂ O	5.2 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	210	20 h-24 h-24 h
Cu-PPT-A (Abb. A. 37)	CAU-14, Siehe Kap. 5.2.2										
Cu-PPT-B (Abb. A. 37)	1	1.2	1	15 mg H ₆ PPT	16.4 µL	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	143 µL H ₂ O, 27 µL H ₃ COH	13.7 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	150	1 h-12 h-5 h
Cu-PPT-C (Abb. A. 37)	1	1	2	20 mg H ₆ PPT	13.9 µL	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	115 µL H ₂ O	27.9 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	190	18 h-24 h-24 h
Ni-PPT-A (Abb. A. 38)	1	1	4	20 mg H ₆ PPT	18.2 µL	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	9 µL H ₂ O, 100 µL DMF	72.8 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	190	18 h-24 h-24 h
Ni-PPT-B (Abb. A. 38)	1	3	0.5	20 mg H ₆ PPT	54.6 µL	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	136 µL H ₂ O	9.1 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	190	16 h-24 h-24 h
Ni-PPT-C (Abb. A. 38)	1	1	4	18 mg H ₆ PPT	16.4 µL	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	18 µL H ₂ O, 100 µL DMF	65.5 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	190	18 h-24 h-24 h

Pb-PPT-A (Abb. A. 39)	1	1.5	3	15 mg H ₆ PPT	8.7 µL	Pb(NO ₃) ₂ , 2M Lösung in H ₂ O	160 µL H ₂ O	31.4 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	170	20 h-24 h-24 h
Pb-PPT-B (Abb. A. 39)	1	2	0.25	10 mg H ₆ PPT	36.4 µL	Pb(NO ₃) ₂ , 1M Lösung in H ₂ O	101 µL H ₂ O	4.6 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	150	24 h-24 h-16 h
Pb-PPT-C (Abb. A. 39)	1	2.5	0	15 mg H ₆ PPT	14.5 µL	Pb(NO ₃) ₂ , 1M Lösung in H ₂ O	185 µL H ₂ O	-	-	190	20 h-24 h- 24h
Zn-PPT-A (Abb. A. 40)	1	1	5	15 mg H ₆ PPT	10.5 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	137 µL H ₂ O	52.3 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	150	120 h-144 h-120 h
Zn-PPT-B (Abb. A. 40)	1	1	1	20 mg H ₆ PPT	18.2 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	159 µL H ₂ O, 4.2 Ethanol	18.2 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	150	24 h-24 h-16 h
Zn-PPT-C (Abb. A. 40)	1	1	3	15 mg H ₆ PPT	13.7 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	145 µL H ₂ O	41 µL	NaOH, 2M Lösung in H ₂ O	150	18 h-24 h-24 h

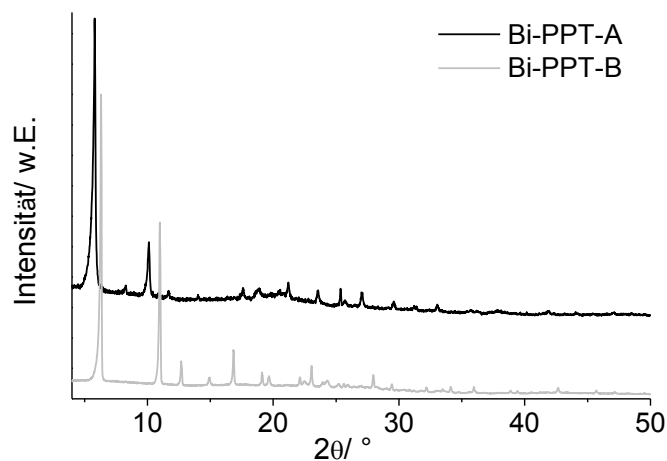


Abb. A. 35: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Bi^{3+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: Triaz69,14 und B: Triaz75,04).

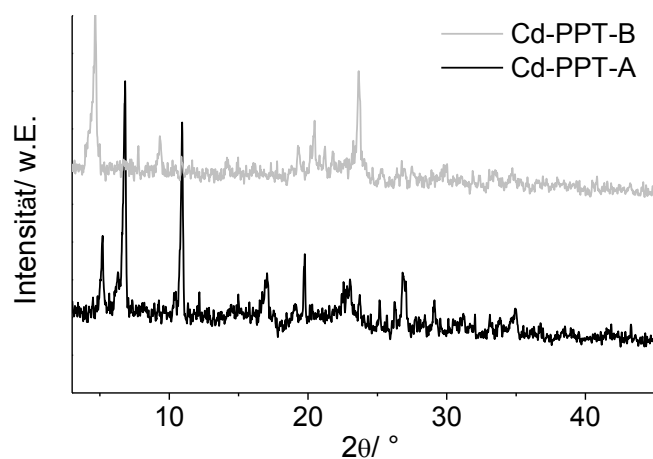


Abb. A. 36: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Cd^{2+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: Tr-Ester2,48 und B: Tr-Ester2b, 43).

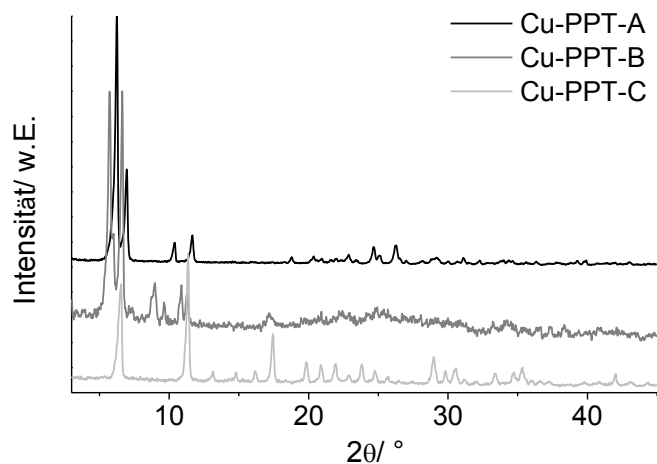


Abb. A. 37: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Cu^{2+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: AC3,23, B: Triaz1,13 und C: Triaz41,11).

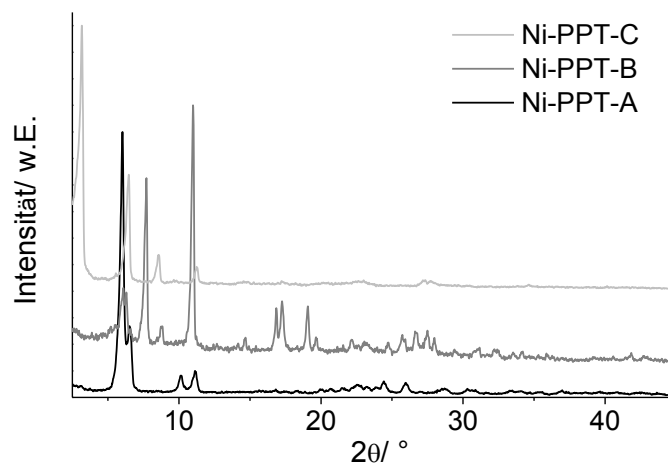


Abb. A. 38: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Ni²⁺-Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: Triaz29,28, B: ACVI,15 und C: Triaz29,31).

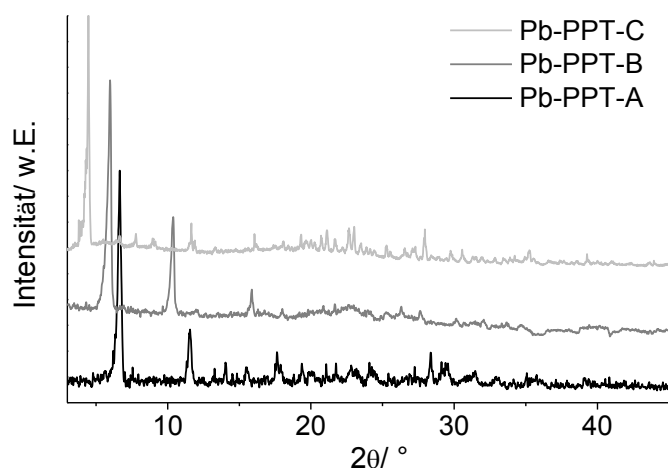


Abb. A. 39: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Pb²⁺-Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: Tr-Ester(Pb)1,09, B: triaz16,08 und C: Tr-Ester(Pb)1,36).

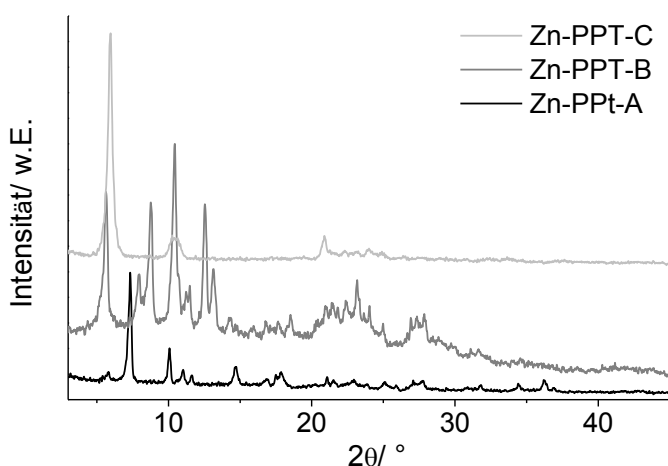


Abb. A. 40: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin und Zn²⁺-Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: Triaz45,24, B: Triaz22,28 und C: Triaz37,16).

7.2.2 Produkte auf Basis von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H₆PPB)

Der Ansatz, poröse kristalline Metallphosphonate zu erhalten, indem die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen Schichtmotivs durch die geometrische Form von *Triphosphonsäuren* verhindert wird, sollte durch den Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H₆PPB) verfolgt werden. Unter Nutzung von Hochdurchsatzmethoden wurden zahlreiche Synthesebedingungen zur Entdeckung poröser Metallphosphonate getestet. Dabei wurde auch der Einfluss des Metallions auf die entstehenden Produkte untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Rahmen der Arbeit unter Einsatz der Phosphonsäure H₆PPB erhalten wurden, sowie die Synthesebedingungen für verschiedene Metallphosphonate finden sich im Folgenden.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Rahmen der Arbeit unter Einsatz der Phosphonsäure H₆PPB erhalten wurden.

Ion	Eingesetzte Metallsalze	Produkte	Strukturelle Charakterisierung	Porosität
Cd ²⁺	CdCl ₂	1 kristallines Produkt	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	Nicht porös gegen N ₂
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O Cu(SO ₄)·5H ₂ O CuCl ₂ ·2H ₂ O	2 kristalline Produkte	keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	Nicht porös gegen N ₂
Fe ²⁺	FeCl ₂ ·4H ₂ O	2 kristalline Produkte	keine Einkristalle oder passendes Strukturmodell	Nicht porös gegen N ₂
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Röntgenamorphe Produkte	-	ungetestet
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Röntgenamorphe Produkte	-	ungetestet
La ³⁺	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Sehr geringe Kristallinität	Nicht möglich, da sehr geringe Fernordnung	ungetestet
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O	1 Produkt	Nicht möglich, da geringe Fernordnung	Porös gegen N ₂
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	3 Produkte	Siehe Kap. 5.2.1	Zn-PPB-A und Zn-PPB-C porös gegen N ₂

Tabelle 25: Synthesebedingungen für die H₆PPB basierten Produkte. Die Synthesen wurden im 48er bzw. 24er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Maximalvolumen von 250 µL bzw. 2 mL durchgeführt. Dabei wurden zunächst alle Feststoffe eingewogen, Wasser zugegeben, Additive zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben.

Name (Pulver- diffrakto- gramm)	Molare Verhältnisse			Menge Linker	Menge Metallsalz	Art Metallsalz, eingesetzt als	Lösemittel	Menge Additiv	Art Additiv, eingesetzt als	T/ °C	Reaktionszeit Aufheizzeit- Haltezeit- Abkühlzeit
	Linker	Metall- ion	Additiv								
Cd-PPB-A	1	2	4	15 mg H ₆ PPB	27.5 µL	CdCl ₂ , 2M Lösung in H ₂ O	8 µL H ₂ O, 109.8 µL H ₃ COH	54.9 µL	NaOH, 2 M Lösung	150	24-60-5
Cu-PPB-A	1	1	4	20 mg H ₆ PPB	14 µL	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	930 µL H ₂ O	56 µL	NaOH, 2M Lösung	190	109-109-109
Cu-PPB-B	1	1	1	15 mg H ₆ PPB	10.5 µL	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, 2M Lösung in H ₂ O	179 µL H ₂ O	10.5 µL	NaOH, 2 M Lösung	190	12-16-16
Fe-PPB-A	1	1	0	15 mg H ₆ PPB	3.4 mg	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Feststoff	200 µL H ₂ O	-	-	190	16-24-24
Fe-PPB-B	1	1	3	15 mg H ₆ PPB	3.4 mg	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Feststoff	169 µL H ₂ O	31.5 µL	NaOH, 2 M Lösung	190	16-24-24
Ni-PPB-A	1	1	5	15 mg H ₆ PPB	10.5 µL	NiCl ₂ ·6H ₂ O, 2 M Lösung in H ₂ O	137 µL H ₂ O, 50 µL DMF	52.5 µL	NaOH, 2 M Lösung	190	16-24-24
Zn-PPB-A	1	1	3	10 mg H ₆ PPB	9.2 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2 M Lösung in H ₂ O	75 µL H ₂ O, 61 µL H ₃ COH	54.9 µL	NaOH, 2 M Lösung	120	24-24-16
Zn-PPB-B	1	2	1	9 mg H ₆ PPB	12 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2 M Lösung in H ₂ O	142 µL H ₂ O	6 µL	NaOH, 2 M Lösung	150	24-24-16
Zn-PPB-C	1	2	3	10 mg H ₆ PPB	18.3 µL	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2 M Lösung in H ₂ O	168 µL DMF	13.7 µL	NaOH, 4 M Lösung	150	28-28-24

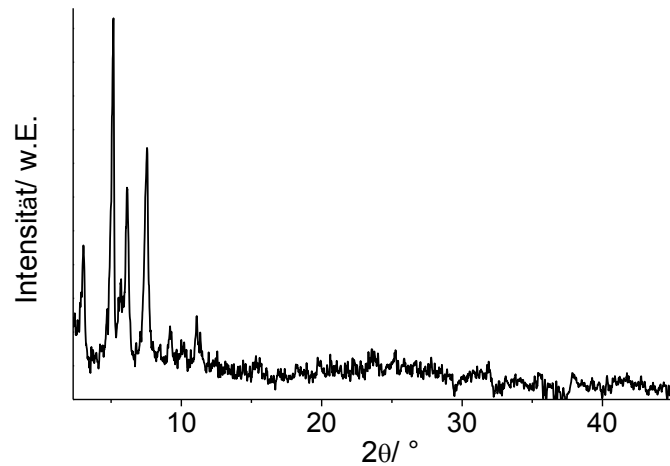


Abb. A. 41: Pulverdiffraktogramm des Produktes das unter Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und Cd^{2+} -Salzen erhalten wurde (Versuchsnummer BTP1,44).

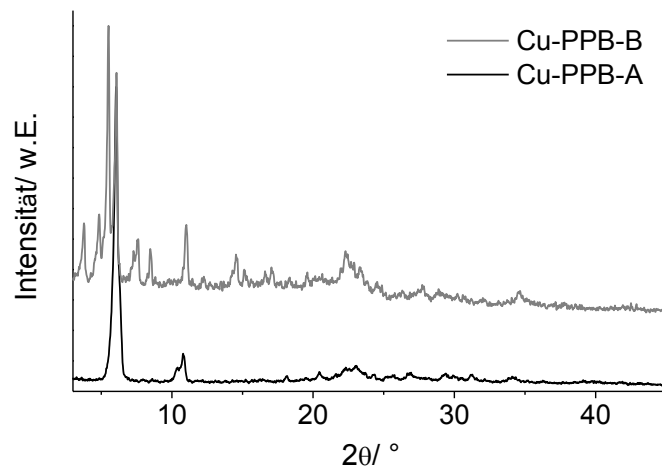


Abb. A. 42: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und Cu^{2+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: BTP35,02, B: BTP33,02).

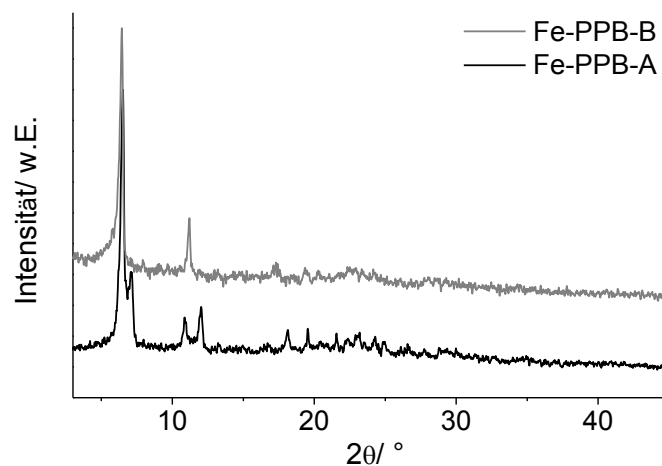


Abb. A. 43: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und Fe^{2+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: BTP30,27, B: BTP31,23).

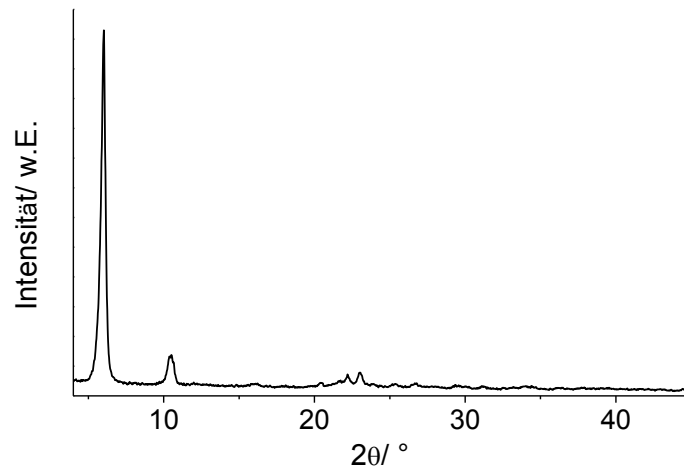


Abb. A. 44: Pulverdiffraktogramm des Produktes das unter Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und Ni^{2+} -Salzen erhalten wurde (Versuchsnummer BTP30,22).

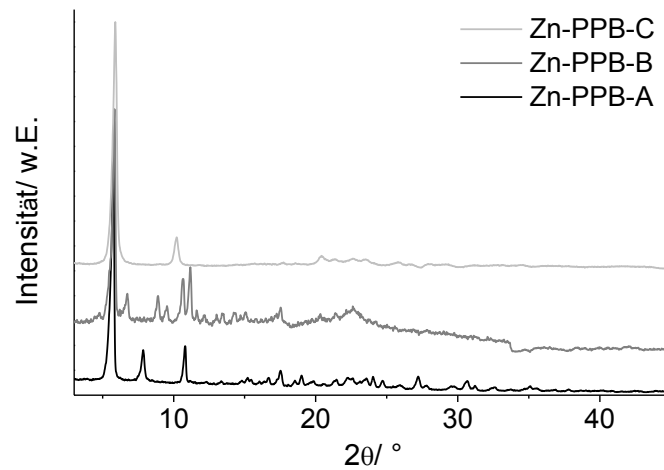


Abb. A. 45: Pulverdiffraktogramme der Produkte die unter Einsatz von 1,3,5-*Tris*-(4-phosphonophenyl)-benzol (H_6PPB) und Zn^{2+} -Salzen erhalten wurden (Versuchsnummern A: BTP20,08, B: BTP9,47 und C: BTP5,08).

7.2.3 Weiterführende Information zu der Veröffentlichung „Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ “

Supporting information

Content

1. Chemicals
2. Analytical methods
3. Porous Metal Phosphonates
4. Metal phosphonates with H_6PPB
5. Synthesis, IR and ^1H -NMR spectra of Tris(4-bromophenyl)benzene
6. Synthesis, IR and ^1H -NMR spectra of 1,3,5-Tris-(4-diethylphosphonophenyl)benzene
7. Synthesis, IR, ^1H -NMR and ^{31}P -NMR spectra of 1,3,5-Tris-(4-phosphonophenyl)benzene (H_6PPB)
8. Synthesis, IR spectra and elemental analysis of CAU-25
9. Crystallisation diagram of the system $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_6\text{PPB}/\text{NaOH}$ and PXRD patterns of the products
10. Structural data of CAU-25
11. Thermogravimetric measurement
12. PXRD after sorption analysis

1. Chemicals

Table S1 All chemicals were used without further purification.

chemicals	producer
4-Bromoacetophenone	ABCR
Chloroform	Wall
Diethylether	Roth
Ethanol	Roth
Hydrochloric acid 38 %	BASF
1,3-/isopropylbenzene	Aldrich
Mg(SO ₄)	Merck
Methanol	BASF
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Grüssing
NaCl	Merck
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Merck
NaOH	Grüssing
Thionylchlorid	Merck
Triethylphosphit	Fluka
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck

2. Analytical methods

Elemental analysis. Carbon, hydrogen and nitrogen contents were determined by elemental analysis by a EuroEA3000, referenced to Sulfanilamide.

Thermogravimetric analysis. Thermogravimetric measurements were performed under a stream of air (75 mL/min) using a Netsch STA-409CD instrument running from room temperature to 900 °C with a heating rate of 4 K/min.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy. ¹H-NMR and ³¹P-NMR spectra were recorded at a Bruker DRX 500 spectrometer. The chemical shift (δ) values are reported in ppm, referenced to tetramethylsilane and phosphoric acid, respectively. The coupling constants (J) are given in Hz. The abbreviations are as follows: s singlet, d doublet, dd doublet of a doublet, t triplet, m multiplet.

Scanning Electron Microscopy. SEM images and EDX measurements were performed with a Philips ESEM XL 30 instrument.

Sorption measurements. 20-40 mg CAU-25 were activated under vacuum for 6 hours at 150 °C. N₂, CO₂ and water sorption measurements were carried out with a Belsorpmax (Bel Japan Inc.).

The IR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FTIR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹.

Powder X-ray Diffraction. The PXRD patterns were measured with CuK α 1 radiation on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry, equipped with a CCD detector.

Single Crystal Diffraction. Single crystal X-ray diffraction data were collected on a Nonius Kappa-CCD diffractometer at 173 K using a vertically mounted graphite crystal monochromator, a 95mm CCD camera detector and MoK α radiation. Computing data collection was done with Collect (Bruker AXS BV, 1997-2004), the data reduction with HKL Denzo and Scalepack ^[a]. The data were analysed by XPREP^[b], and the structure was solved with SHELXS and refined with SHELXL.^[c]

[a] Z. Otwinowski and W. Minor, Academic Press (New York), *Macromolecular Crystallography, part A, Methods in Enzymology*, 1997, **276**, 307.

[b] XPREP version 5.1, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 1997.

[c] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 2008, **A64**, 112.

4. Porous Metal Phosphonates

Lists of crystalline porous metal phosphonates, whose porosity was proven by gas sorption measurements. Porous compounds in which non-phosphonate molecules were used as a spacer in-between the metal phosphonate layers to generate porosity are excluded.

Table S2a Porous metal methylphosphonates.

Formula sum	Name of organic molecules	
β -[Al ₂ (CH ₃ PO ₃) ₃]	Methylphosphonic acid	K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1994, 33 , 2335.
α -[Al ₂ (CH ₃ PO ₃) ₃]	Methylphosphonic acid	K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 1995, 34 , 1199.

Table S2b Porous metal phosphonates, where an additional functional group is added to the linker molecule.

Formula sum	Name of organic molecules	
[M ₂ (H ₂ O) ₂ (L1)]·xH ₂ O, M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni	H ₄ L1= <i>N,N'</i> -piperazinebis(methylenephosphonic acid)	J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P. A. Wright, <i>Chem. Commun.</i> 2006, 3305. 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, <i>Micro. Meso. Mater.</i> 2012, 157 , 3.
[TiO(H ₂ L1)]·nH ₂ O (n ~ 4.5), [Al(OH)(H ₂ L1)]·nH ₂ O (n ~ 3)	H ₄ L1= <i>N,N'</i> -piperazinebis(methylenephosphonic acid)	C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, <i>Chem. Mater.</i> 2006, 18 , 1451.
[Ln(H ₂ L2) ₃]·2H ₂ O, Ln= Tb, Dy, Eu, Gd	H ₃ L2= <i>N</i> -(phosphonomethyl) proline	Q. Yue, J. Yang, G.-H. Li, G.-D. Li, J.-S. Chen, <i>Inorg. Chem.</i> 2006, 45 , 4431.

[M ₂ (H ₂ L3) ₃].7H ₂ O, M= Gd-Yb, Y, Sc	H ₄ L3= N,N'-2-methylpiperazinebis(methylene phosphonic acid)	M. T. Wharmby, S. R. Miller, J. A. Groves, I. Margiolaki, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, <i>Dalton Trans.</i> 2010, 39 , 6389.
[M ₂ (H ₂ O) ₂ L4].11H ₂ O; M= Ni, Co	H ₄ L4= N,N'-4,4'-bipiperidinebis-(methylenephosphonic acid)	M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson, P. A. Wright, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133 , 1266.
[La(L5) ₄ (H ₂ O) ₆]Cl·xH ₂ O	H ₂ L5 = 4-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)phenyl phosphonic acid	S. Begum, Z. Wang, A. Donnadio, F. Costantino, M. Casciola, R. Valiullin, C. Chmelik, M. Bertmer, J. Kärger, J. Haase, H. Krautscheid, <i>Chem.--Eur. J.</i> 2014, 20 , 8862.
[Co ₄ (L5) ₃ (OH)(H ₂ O) ₃](SO ₄) _{0.5} · xH ₂ O	H ₂ L5 = 4-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)phenyl phosphonic acid	S. Begum, S. Horike, S. Kitagawa, H. Krautscheid, <i>Dalton Trans.</i> 2015, 44 , 18727.

Table S2c Porous metal phosphonate monoesters.

Formula sum	Name of organic molecules	
[CuL6]	H ₂ L6 = 1,4-benzenediphosphonate bis(mono methyl ester)	S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, I. Martens, G. K. H. Shimizu, T. D. Daff, M. Z. Aghaji, S. Yeganegi, T. K. Woo, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133 , 20048.
[ZnL7]	H ₂ L7 = 1,4-benzenediphosphonate bis(mono ethyl ester)	S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, <i>Chem. Commun.</i> 2011, 47 , 4430.
[BaH ₂ L8]	H ₄ L8= tetraethyl-1,3,6,8-pyrenetetraphosphonic acid	J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134 , 14338.

Table S2d Porous metal phosphonates, where the formation of a dense layered structure motif is disrupted by adjustment of the geometry of the linker molecule.

Formula sum	Name of organic molecules	
[Cu ₃ (H ₃ L9)(OH)(H ₂ O) ₃ ·H ₂ O·CH ₃ OH]	H ₈ L9= 1,3,5,7- <i>tetrakis</i> (4-phenylphosphonic acid)-adamantane	J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2007, 46 , 795.
[Sr ₂ (H ₂ PPB)(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₄]	H ₆ PPB = 1,3,5- <i>tris</i> -(4-phosphonophenyl)benzene	R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, <i>Can. J. Chem.</i> 2009, 87 , 247.
[Sn(H ₂ PPB)]·4.5 H ₂ O	H ₆ PPB = 1,3,5- <i>tris</i> -(4-phosphonophenyl)benzene	R. K. Mah, M. W. Lui, G. K. H. Shimizu, <i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52 , 7311.
[Zr(H ₄ TTBMP) ₂].10H ₂ O	H ₆ TTBMP = 2,4,6- <i>tris</i> -(4-(phosphonomethyl)phenyl)-1,3,5-triazine	M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani, R. Vivani, <i>Chem. Commun.</i> 2014, 50 , 14831.
[Al(H ₃ TMBTMP)(H ₂ O)]	H ₆ TMBTMP= (2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl) <i>tris</i> (methylene) triphosphonic acid	S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang, X.-B. Zhao, <i>Dalton Trans.</i> 2014, 43 , 5970.
[Cu ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃].10 H ₂ O	H ₆ PPT = 2,4,6- <i>tri</i> -(phenylene-4-phosphonic acid)-s-triazine	N. Hermer, N. Stock, <i>Dalton Trans.</i> 2015, 44 , 3720.
[Zr(H ₂ PPB)].7H ₂ O	H ₆ PPB = 1,3,5- <i>tris</i> -(4-phosphonophenyl)benzene	R. K. Mah, B. S. Gelfand, J. M. Taylor, G. K. H. Shimizu, <i>Inorganic Chemistry Frontiers</i> 2015, 2 , 273.

4. Metal phosphonates with H₆PPB

Table S3 Metal phosphonates with H₆PPB.

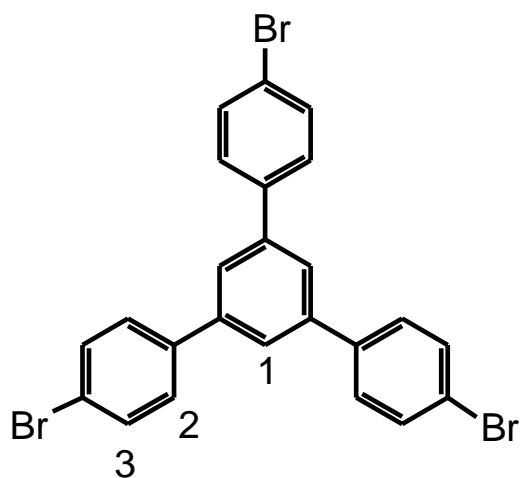
Formula	Sorption behavior	
[Sr ₂ (H ₂ PPB)(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₄]	Porous against CO ₂ , and H ₂ O	R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, <i>Can. J. Chem.</i> 2009, 87 , 247.
[V ₃ O ₃ (OH)(H ₃ PPB) ₂].7 H ₂ O	Not tested	W. Ouellette, G. Wang, H. Liu, G. T. Yee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, <i>Inorg. Chem.</i> 2009, 48 , 953.
[Sn(H ₂ PPB)].4.5 H ₂ O	Porous against N ₂ and CO ₂	R. K. Mah, M. W. Lui, G. K. H. Shimizu, <i>Inorg. Chem.</i> 2013, 52 , 7311.
[Zr ₃ (H ₃ PPB) ₄].15 H ₂ O	Not porous against N ₂	M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim, S. M. Cohen, <i>Chem. Commun.</i> 2014, 50 , 5737.
[Zr(H ₂ PPB)].7H ₂ O	Porous against N ₂ and CO ₂	R. K. Mah, B. S. Gelfand, J. M. Taylor, G. K. H. Shimizu, <i>Inorganic Chemistry Frontiers</i> 2015, 2 , 273.

5. Synthesis of tris(4-bromophenyl)benzene

50 g (0.25 mol) of 4-bromoacetophenone were dissolved in 200 mL ethanol. 31 mL (0.42 mol) of thionylchloride were added slowly. The reaction mixture was heated to 60 °C for 1 h and 100 mL of saturated sodium carbonate solution was added. The solid was filtered, and washed with 50 mL water, ethanol and diethyl ether, respectively.

32.4 g (59.8 mmol, 72 %, yield reported in literature: 72%^[9]) of a yellow solid were recovered.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 7.68 (s, 3 H, H-1), 7.57 (m, 12 H, H-2, H-3) ppm.

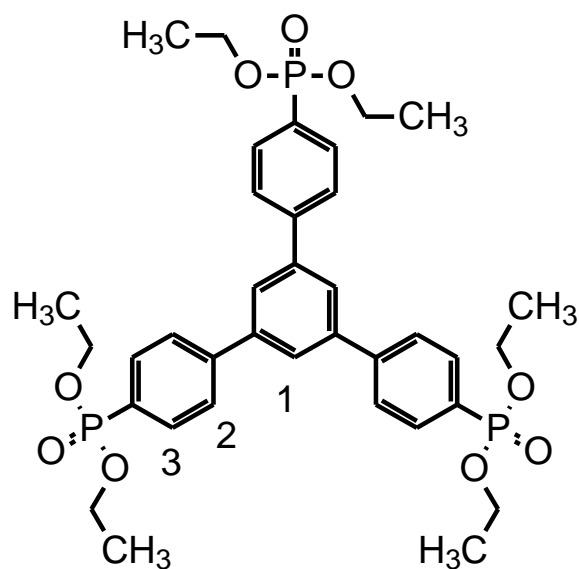


6. Synthesis of 1,3,5-tris-(4-diethylphosphonophenyl)benzene

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dried for 5 h in a N_2 stream at $150\text{ }^\circ\text{C}$. 20.0 g (36.8 mmol) Tris(4-bromophenyl)benzene and 5.0 g (38.6 mmol) NiCl_2 were suspended in 250 mL 1,3-isopropylbenzene and heated to $170\text{ }^\circ\text{C}$. 40 mL (0.20 mol) triethylphosphite were added slowly. The mixture was held at $170\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 h. The solvent was removed under reduced pressure and 200 mL of water and chloroform were added, respectively. The mixture was heated to $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, the aqueous and the organic phase were separated and the aqueous phase was extracted with chloroform (4 times 80 mL). The organic phase was dried with $\text{Mg}(\text{SO}_4)$, which was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The solid was recrystallized from ethanol.

22.0 g (31 mmol, 84%, yield reported in literature 84%^[5]) of a pale yellow powder were recovered.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 7.87$ (m, 6 H, H-3), 7.76 (s, 3 H, H-1), 7.71 (m, 6-H, H-2), 4.09 (q, 12 H, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, CH_2), 1.29 (t, 18 H, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, CH_3) ppm.



7. Synthesis of 1,3,5-tris-(4-phosphonophenyl)benzene (H₆PPB)

200 mL concentrated HCl were added to 22.8 g (32.0 mmol) 1,3,5-tris-(4-diethylphosphonophenyl)benzene. The mixture was heated to reflux for 20 h. The solvent was removed under reduced pressure. The solid was recrystallized from methanol.

15.8 g (28.8 mmol), 90 %, yield reported in literature 90 %^[5] of a colorless powder were recovered.

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969 (w), 2716 (b), 2283 (b), 1927 (w), 1700 (b), 1597 (m), 1556 (w), 1504 (w), 1477 (w), 1447 (w), 1386 (m), 1135 (s), 986 (s), 919 (s), 867 (m), 818 (s), 688 (s), 606 (m), 547 (s), 514 (m), 425 (m).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO, 300 K, TMS): δ = 7.94 (m, 6 H, H-3), 7.91 (s, 3 H, H-1), 7.86 (m, 6-H, H-2) ppm.

³¹P-NMR (200 MHz, MeOD, 300 K, H₃PO₄): 16.06 ppm.

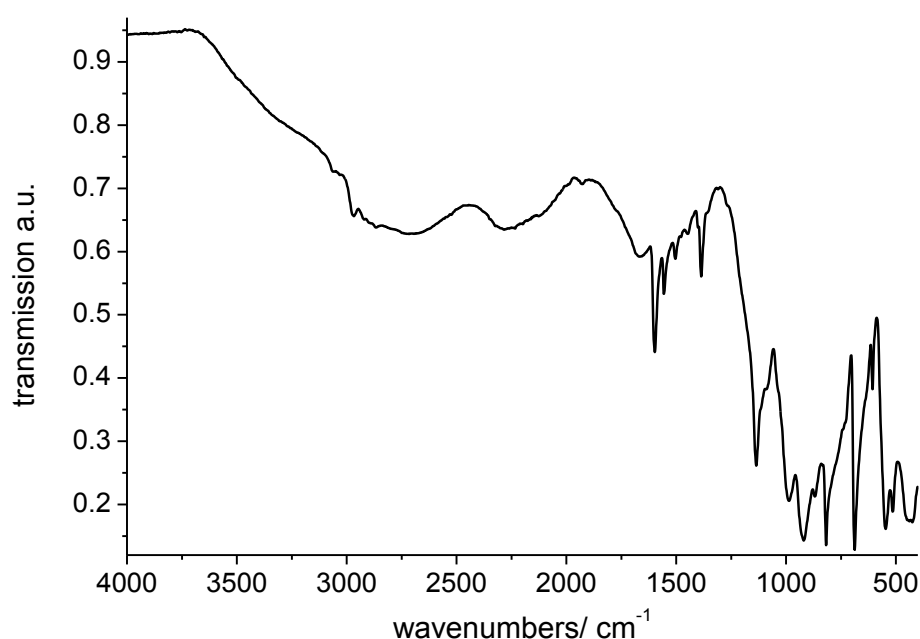
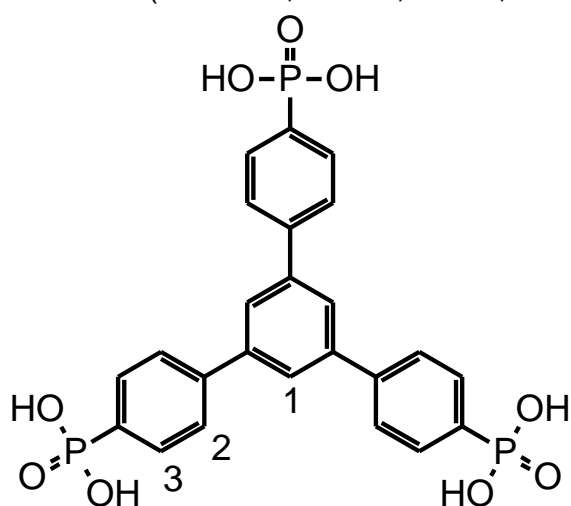


Fig. S1 IR spectrum of 1,3,5-Tris-(4-phosphonophenyl)benzene (H₆PPB).

8. Synthesis of $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (CAU-25)

CAU-25 is obtained in a Teflon-lined autoclave ($V_{\text{max}} = 2 \text{ mL}$) by reaction of a mixture of H_6PPB (30 mg, 55 μmol), aqueous 2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (27.5 μL , 55 μmol), aqueous 2 M NaOH (54.9 μL , 110 μmol), 152 μL deionised water and 366 μL methanol. The reactor was slowly heated to 120 $^\circ\text{C}$ within 24 h. The temperature was kept for 24 h and the reactor was subsequently cooled to room temperature within 16 h. The precipitate was filtered off and washed with water and methanol.

17.2 mg (25 μmol , 45 % based on H_6PPB) of a colourless powder were obtained.

Elemental analysis: Calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Zn}_2$: C = 41.7 %, H = 2.8 %, Found: C = 42.3 %, H = 3.1 %.

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3486 (w, O-H str.), 3063 (w, C-H str.), 3030 (w, C-H str.), 2953 (w), 2359 (w), 2328 (w), 1650 (w, P-O-H), 1635 (w, O-H def.), 1598 (m, C=C str.), 1558 (w, Phenyl), 1506 (w, Phenyl), 1385 (m, C=C str.), 1139 (s, P=O), 1070 (m), 1042 (s), 1017 (m), 939 (s, P-O), 883 (m), 820 (s, Phenyl C-H), 796 (w), 738 (w), 730 (w), 695 (s, Phenyl C-H), 641 (w), 615 (w), 574 (s), 553 (s), 534 (w), 491 (m), 453 (w), 433(w), 413 (w), 389 (m).

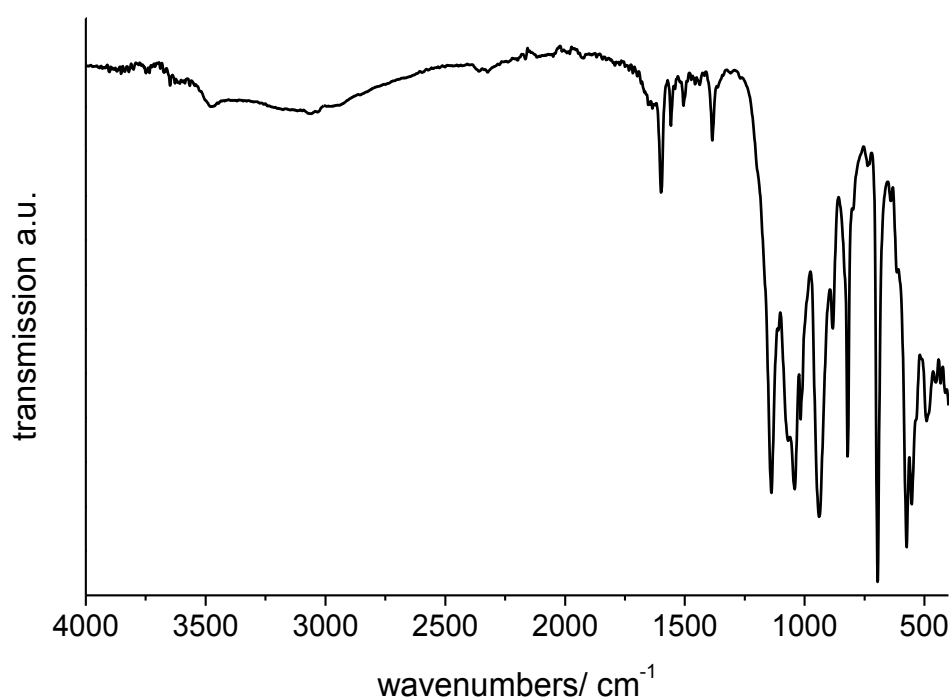


Fig. S2 IR spectrum of $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

9. Crystallisation diagram of the system $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_6\text{PPB}/\text{NaOH}$ and PXRD patterns of the products

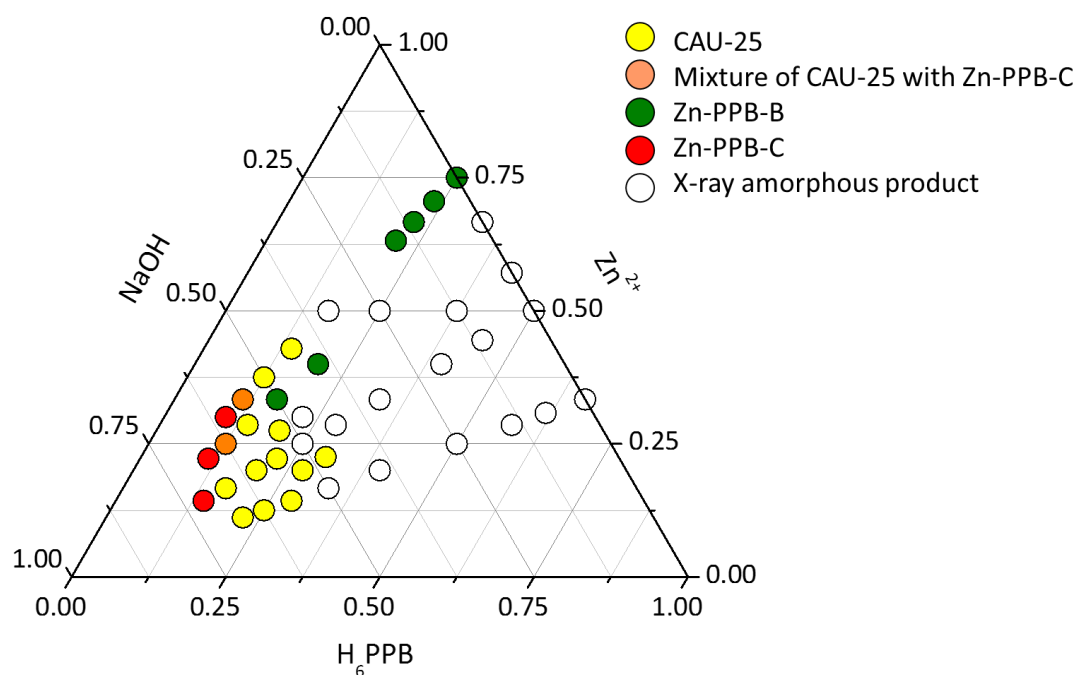


Fig. S3 Crystallisation diagram of the system $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_6\text{PPB}/\text{NaOH}$. Each point in the diagram corresponds to a distinct molar ratio of the three starting materials.

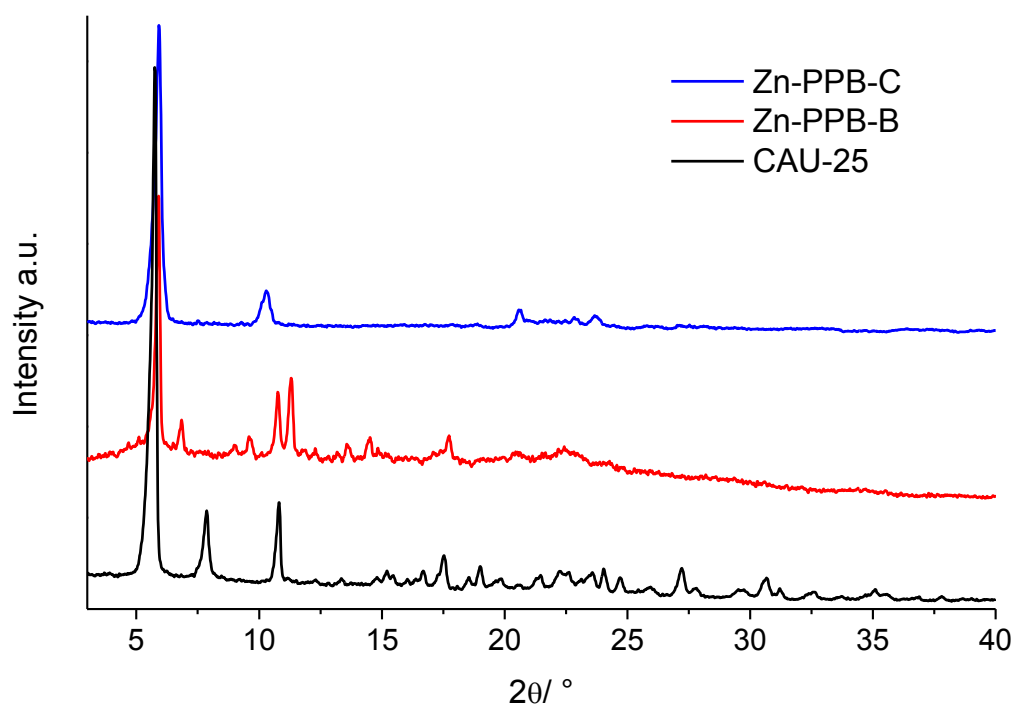


Fig. S4 X-ray powder diffraction patterns of the different products obtained by varying the molar ratios in the system $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_6\text{PPB}/\text{NaOH}$. The two crystalline products (called Zn-PPB-B and Zn-PPB-C) of low long range order were not further characterized.

Table S4 Investigated ratios and amount of chemicals used for the reactions which the crystallization diagram is based on (Fig. S3). H₆PPB was used as 0.3 M solution in methanol, Zn(NO₃)₂·6H₂O and NaOH were used as 2 M aqueous solution. H₆PPB was added first into the autoclaves, afterwards water, Zn²⁺ solution and NaOH solution. The reactor was sealed and slowly heated to 120 °C within 24 h. The temperature was kept for 24 h and the reactor was subsequently cooled to room temperature within 16 h. The precipitate was filtered of and washed with water and methanol.

Molar ratio			Amount of solution added				product
H ₆ PPB	Zn ²⁺	NaOH	H ₆ PPB [μL]	H ₂ O [μL]	Zn(NO ₃) ₂ [μL]	NaOH [μL]	
1	1	0	61.0	130	9.2	0.0	X-ray amorphous
1	1	0.25	61.0	125	9.2	4.6	X-ray amorphous
1	1	0.5	61.0	121	9.2	9.2	X-ray amorphous
1	1	1	61.0	112	9.2	18.3	X-ray amorphous
1	1	1.5	61.0	102	9.2	27.5	X-ray amorphous
1	1	2	61.0	93	9.2	36.6	X-ray amorphous
1	1	2.5	61.0	84	9.2	45.8	CAU-25
1	1	3	61.0	75	9.2	54.9	CAU-25
1	1	4	61.0	57	9.2	73.2	CAU-25
1	1	5	61.0	38	9.2	91.5	Zn-PPB-C
1	2	1	61.0	102	18.3	18.3	Zn-PPB-B
1	2	0	61.0	121	18.3	0.0	X-ray amorphous
1	2	1	61.0	102	18.3	18.3	X-ray amorphous
1	2	2	61.0	84	18.3		Zn-PPB-B
1	2	3	61.0	66	18.3	54.9	Zn-PPB-B
1	2	4	61.0	47	18.3	73.2	CAU-25
1	2	5	61.0	29	18.3	91.5	CAU-25 and Zn-PPB-C
1	2	6	61.0	11	18.3	109.8	Zn-PPB-C
1	0,5	0	61.0	134	4.6	0.0	X-ray amorphous

1	0,5	0,13	61.0	132	4.6	2.3	X-ray amorphous
1	0,5	0,25	61.0	130	4.6	4.6	X-ray amorphous
1	0,5	0,5	61.0	125	4.6	9.2	X-ray amorphous
1	0,5	1	61.0	116	4.6	18.3	X-ray amorphous
1	0,5	1,5	61.0	107	4.6	27.5	X-ray amorphous
1	0,5	2	61.0	98	4.6	36.6	CAU-25
1	0,5	2,5	61.0	89	4.6	45.8	CAU-25
1	0,5	3	61.0	79	4.6	54.9	CAU-25
1	3	0	61.0	112	27.5	0.0	Zn-PPB-B
1	3	0.25	61.0	107	27.5	4.6	Zn-PPB-B
1	3	0.5	61.0	102	27.5	9.2	Zn-PPB-B
1	3	0.75	61.0	98	27.5	13.7	Zn-PPB-B
1	3	2	61.0	75	27.5	36.6	X-ray amorphous
1	3	3	61.0	57	27.5	54.9	CAU-25
1	3	4	61.0	38	27.5	73.2	CAU-25
1	3	5	61.0	20	27.5	91.5	Zn-PPB-C and CAU-25
1	3	6	61.0	2	27.5	109.8	Zn-PPB-C
1	0,73	1,91	61.0	97	6.7	34.9	CAU-25
1	0,75	1,58	61.0	103	6.9	29.0	CAU-25
1	1,33	2,11	61.0	88	12.2	38.6	X-ray amorphous
1	1,38	2,63	61.0	78	12.6	48.1	CAU-25
1	1,33	0	61.0	127	12.2	0.0	X-ray amorphous
1	1,33	0,33	61.0	121	12.2	6.1	X-ray amorphous

10. Structural data of $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

data_

_chemical_name_mineral $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{PPB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

_cell_length_a 44.6733(34)

_cell_length_b 16.31097(83)

_cell_length_c 8.29666(30)

_cell_angle_alpha 90

_cell_angle_beta 95.3001(77)

_cell_angle_gamma 90

_cell_volume 6019.64(59)

_symmetry_space_group_name_H-M C12/c1

loop_

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

'-x, -y, -z'

'-x, y, -z+1/2'

'x, -y, z+1/2'

'x, y, z'

'-x+1/2, -y+1/2, -z'

'-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'

'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

'x+1/2, y+1/2, z'

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_occupancy

_atom_site_B_iso_or_equiv

Zn1 Zn 0 0.15619(31) 0.01118(77) 0.4590(18) 1 0.50(29)

Zn2 Zn 0 0.07815(30) 0.00988(81) 0.4331(14) 1 0.50(29)

P1 P 0 0.11488(40) -0.0843(11) 0.2214(23) 1 0.50(29)

O1 O 0 0.11697(74) -0.0315(23) 0.3770(33) 1 0.50(29)

O2 O 0 0.08374(64) -0.0729(28) 0.1334(32) 1 0.50(29)

O3 O 0 0.14242(68) -0.0846(24) 0.1267(27) 1 0.50(29)

P2 P 0 0.19997(38) -0.1119(11) 0.6936(24) 1 0.50(29)

O4 O 0 0.18718(97) -0.0684(23) 0.5347(43) 1 0.50(29)

O5 O 0 0.1906(13) -0.2006(16) 0.6579(50) 1 0.50(29)

O6 O 0 0.17850(90) -0.0873(28) 0.8213(42) 1 0.50(29)

P3 P 0 0.04928(46) -0.1230(10) 0.6640(23) 1 0.50(29)

O7 O 0 0.05927(71) -0.0885(17) 0.5048(32) 1 0.50(29)

O8 O 0 0.01886(67) -0.1671(21) 0.6175(57) 1 0.50(29)

O9 O 0 0.04555(71) -0.0598(22) 0.7953(33) 1 0.50(29)

C11 C 0 0.3352917 0.0426195 1.023861 1 8.0(10)
C12 C 0 0.3438865 -0.1022635 1.048962 1 8.0(10)
C13 C 0 0.3249362 -0.03701185 0.999212 1 8.0(10)
C14 C 0 0.3723926 -0.08781463 1.128663 1 8.0(10)
C15 C 0 0.3818617 -0.006936686 1.162019 1 8.0(10)
C16 C 0 0.3628715 0.05869471 1.112307 1 8.0(10)
C21 C 0 0.3695041 0.144151 1.161598 1 8.0(10)
C22 C 0 0.3785284 0.3107145 1.228127 1 8.0(10)
C23 C 0 0.3987297 0.1769481 1.171368 1 8.0(10)
C24 C 0 0.4032916 0.2601812 1.207602 1 8.0(10)
C25 C 0 0.3497114 0.2775541 1.22074 1 8.0(10)
C26 C 0 0.3453848 0.1950948 1.193442 1 8.0(10)
C31 C 0 0.2368616 -0.0886061 0.7681193 1 8.0(10)
C32 C 0 0.2801709 0.0007353454 0.806778 1 8.0(10)
C33 C 0 0.2519942 -0.01782905 0.7285882 1 8.0(10)
C34 C 0 0.277934 -0.121797 0.9695041 1 8.0(10)
C35 C 0 0.2496795 -0.1399376 0.8909293 1 8.0(10)
C36 C 0 0.2939104 -0.05132884 0.9277322 1 8.0(10)
C41 C 0 0.3913628 -0.158326 1.181393 1 8.0(10)
C42 C 0 0.4261565 -0.296507 1.271338 1 8.0(10)
C43 C 0 0.421334 -0.1623627 1.145249 1 8.0(10)
C44 C 0 0.3788589 -0.2244142 1.260345 1 8.0(10)
C45 C 0 0.396073 -0.293435 1.303816 1 8.0(10)
C46 C 0 0.4385881 -0.2315736 1.188719 1 8.0(10)
Ow1 O 0 0.5 0.4091(49) 0.25 1.000(67) 0.50(29)

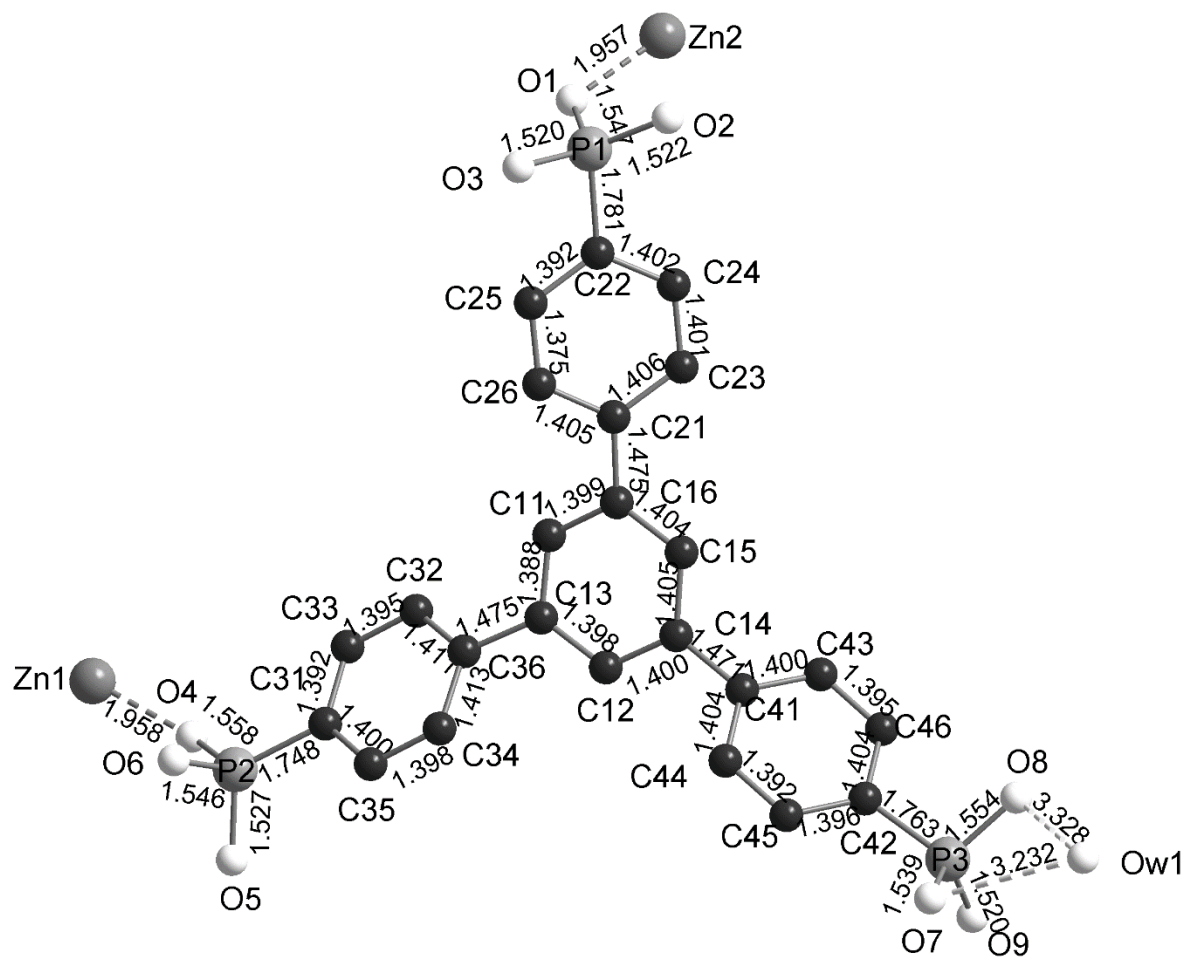


Fig. S5 The asymmetric unit of CAU-25.

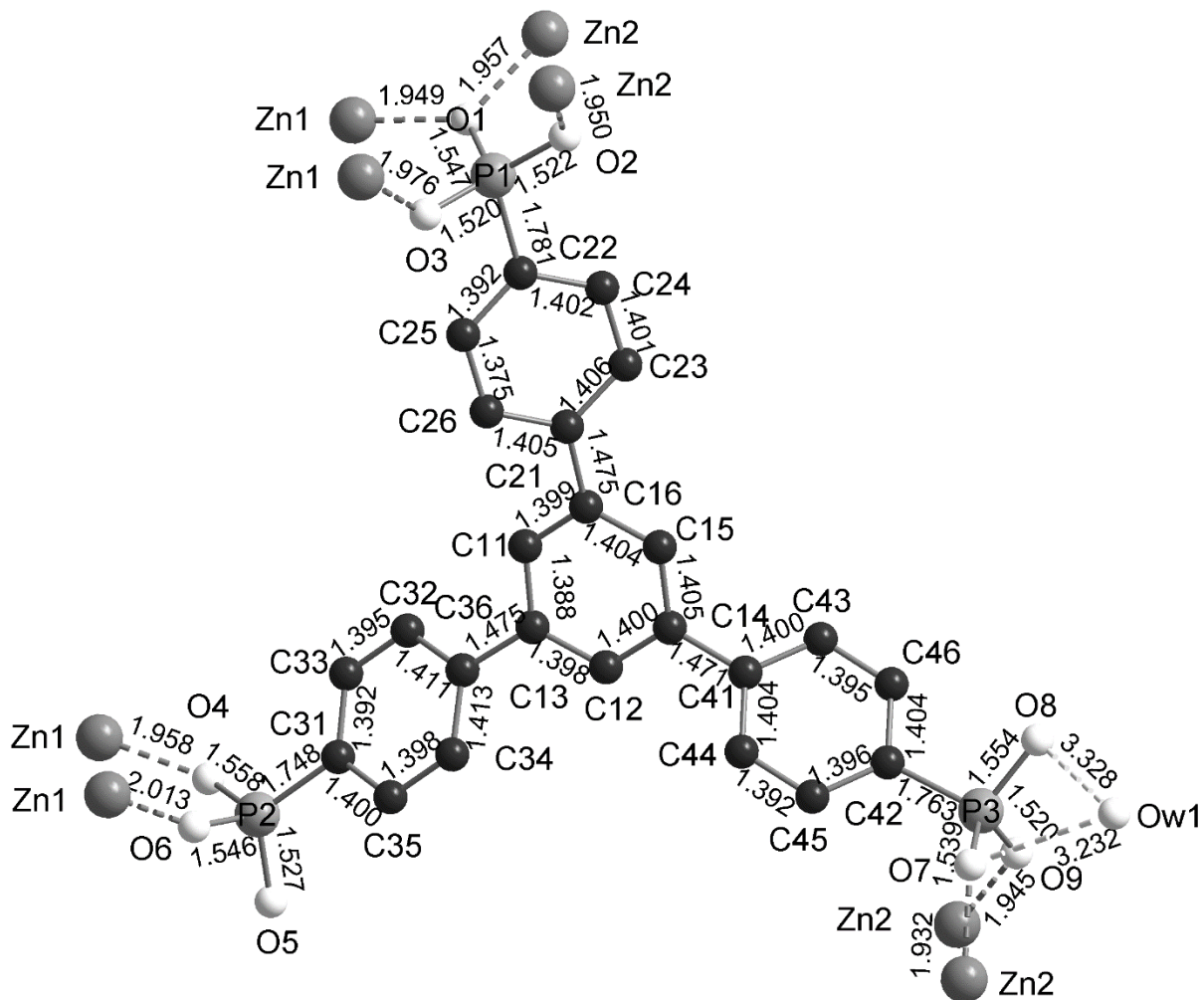


Fig. S6 Coordination environment of H₂PPB molecule in CAU-25 structure.

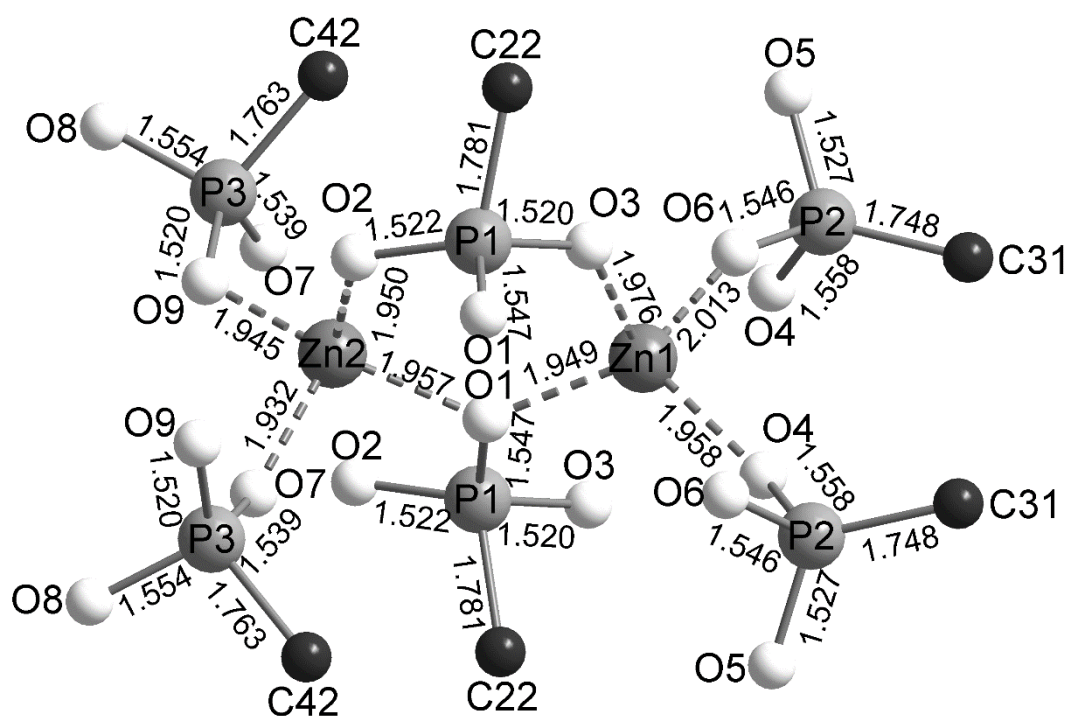


Fig. S7 Coordination environment of Zn²⁺ ions in the CAU-25 structure.

Table S5 Selected bond lengths of CAU-25. Standard deviation is only given for freely refined atoms, the carbon backbone of the linker molecule was refined as rigid body.

Atom 1	Atom 2	Bond length/ Å	Atom 1	Atom 2	Bond length/ Å
Zn1	O1	1.948(4)	C12	C14	1.399
	O4	1.959(4)	C13	C36	1.398
	O3	1.976(3)	C14	C15	1.405
	O6	2.012(4)		C41	1.471
Zn2	O7	1.933(3)	C15	C16	1.405
	O9	1.945(3)	C16	C21	1.475
	O2	1.950(4)	C21	C26	1.405
	O1	1.957(4)		C23	1.406
P1	O3	1.520(4)	C22	C25	1.392
	O2	1.522(3)		C24	1.402
	O1	1.548(4)	C23	C24	1.401
	C22	1.781(3)	C25	C26	1.375
O2	Zn2	1.950(4)	C31	C33	1.392
	Zn2	2.861(3)		C35	1.399
P2	O5	1.529(3)	C32	C33	1.395
	O6	1.546(4)		C36	1.411
	O4	1.558(4)	C33	C32	1.395
	C31	1.747(2)	C34	C35	1.398
P3	O9	1.520(4)		C36	1.413
	O7	1.539(4)	C41	C43	1.400
	O8	1.555(4)		C44	1.404
	C42	1.763(3)	C42	C45	1.396
C11	C13	1.386		C46	1.404
	C16	1.399	C43	C46	1.395
C12	C13	1.398	C44	C45	1.392

Table S6 Selected O...O distances of CAU-25.

Atom 1	Atom 2	Bond length/ Å
Ow1	O9	3.191(7)
	O7	3.2322(3)
	O8	3.3282(5)
O8	O8	2.891(9)

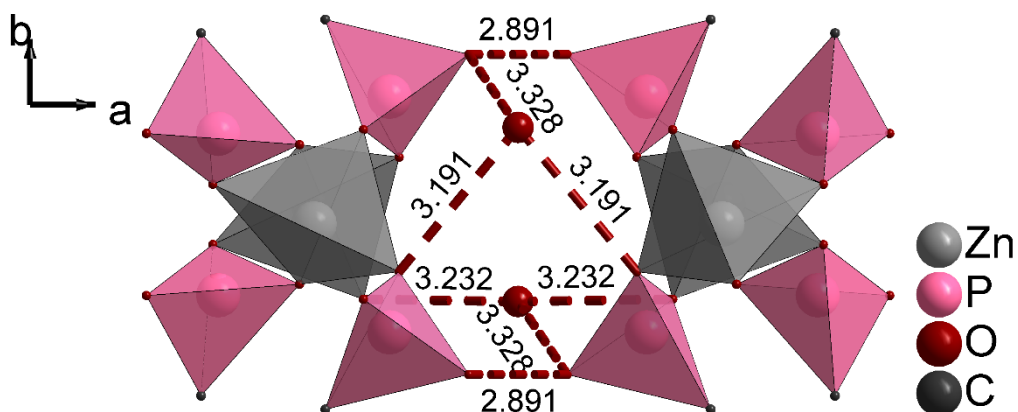


Fig S8 Possible hydrogen bonding based on O...O distances which connects the double-layers via P-O-H...O-P and P-O...H₂O...O-P hydrogen bonds.

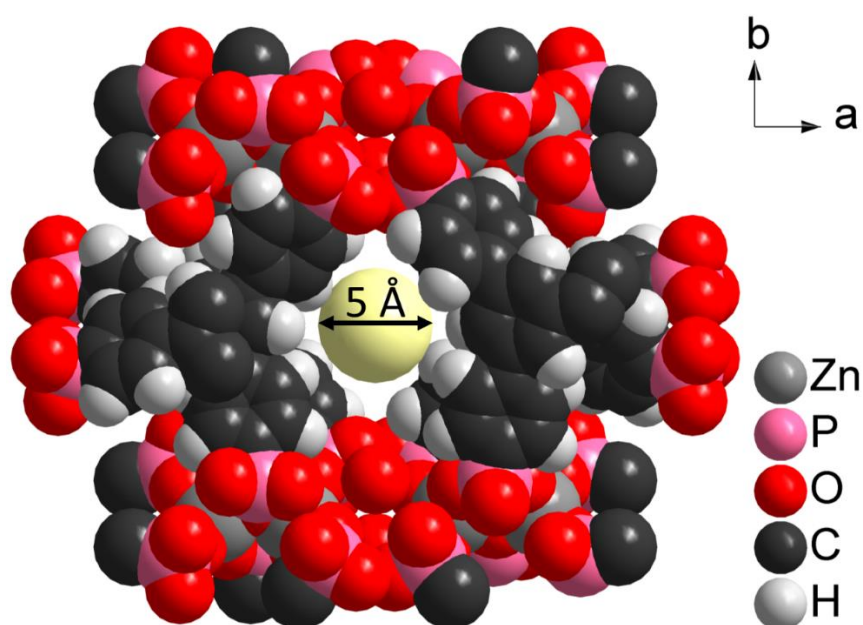


Fig S9 Space filling model of one pore of CAU-25, view along the *c*-axis. To determine a realistic pore diameter protons were generated by the routine implemented in Materials Studio.^[13] A sphere of 5 Å in diameter is added to demonstrate the approximate pore size.

11. Thermogravimetric measurement

Table S7 Observed and measured weight changes during the thermogravimetric measurement of CAU-25.

Temperature	Change of weight	Reaction, calculated weight loss
To 100 °C	-4 %	Loss of weakly bound solvent molecules, 1.7 H ₂ O per formula sum (4 %)
100 °C to 400 °C	-5 %	Loss of strongly bound water molecules, 2 H ₂ O per formula sum (5 %)
400 °C to 800 °C	-41 %	Oxidation of organic part (C ₂₄ H ₁₇) (41 %)

12. PXRD after sorption analysis

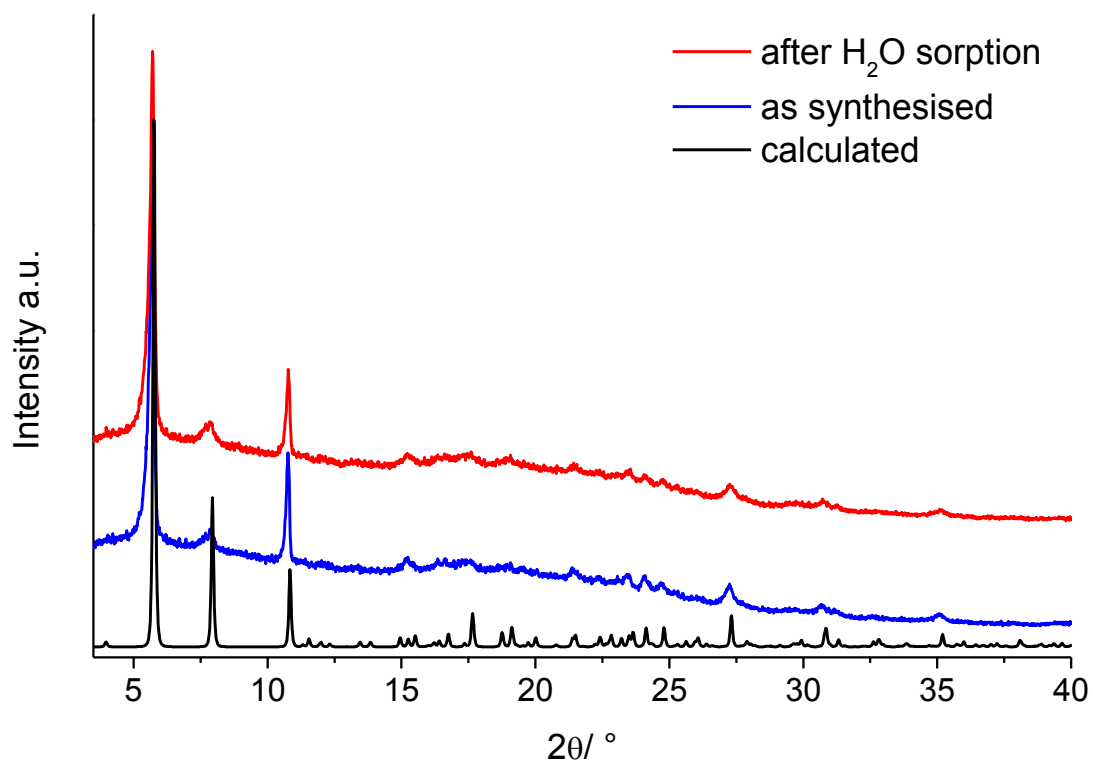


Fig. S10 Comparison of the PXRD patterns of as-synthesized compound (blue curve) and after the H₂O sorption measurements (red curve) with a simulated PXRD pattern (black curve).

7.2.4 Weiterführende Informationen zu der Veröffentlichung „The new triazine-based porous copper phosphonate [Cu₃(PPT)(H₂O)₃]·10H₂O“

Supporting Information

The New Triazine-based Porous Copper Phosphonate

[Cu₃(PPT)(H₂O)₃]·10H₂O

N. Hermer,^a and N. Stock^a

Table S1 List of crystalline porous metal phosphonates, whose porosity was proven by gas sorption measurements.

Formula sum	Phosphonic acid	Literature
β -Al ₂ (CH ₃ PO ₃) ₃	Methylphosphonic acid	[1]
α -Al ₂ (CH ₃ PO ₃) ₃	Methylphosphonic acid	[2]
[M ₂ (H ₂ O) ₂ (L1)]·xH ₂ O; M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni	H ₄ L1= <i>N,N'</i> -piperazinebis (methylenephosphonate)	[3]
[Ti(O)(H ₂ L1)]·nH ₂ O [Al(OH)(H ₂ L1)]·nH ₂ O	H ₄ L1 = <i>N,N'</i> - piperazinebis(methylenephosphonate)	[4]
[Ln((H ₂ L2) ₃)·2H ₂ O; Ln= Tb, Dy, Eu, Gd	H ₃ L2= <i>N</i> -(phosphonomethyl) proline	[5]
[Cu ₃ (H ₃ L3)(OH)(H ₂ O) ₃]· H ₂ O·CH ₃ OH	H ₈ L3= 1,3,5,7-tetrakis(4-phenylphosphonic acid)- adamantane	[6]
Sr ₂ (H ₂ L4)(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₄	H ₆ L4=1,3,5-tris(4-phosphonophenyl)benzene	[7]
M ₂ (H ₂ L) ₃ ·7H ₂ O; M= Gd-Yb, Y, Sc	H ₄ L5= <i>N,N'</i> -2-methylpiperazinebis(methylene phosphonic acid)	[8]
Cu(C ₂ H ₄ N ₄) (H ₂ L6)H ₂ O	C ₂ H ₄ N ₄ = Aminotriazole, H ₄ L6= 1,4- dihydrogenphosphonate	[9]
[M ₂ (H ₂ O) ₂ L7]·11H ₂ O; M= Ni, Co	H ₄ L7= <i>N, N'</i> -4,4'-bipiperidinebis- (methylenephosphonic acid)	[10]
Zr ₃ (H ₃ L8) ₄ ·15H ₂ O	H ₆ L8= 1,3,5-Tris(4-phosphonophenyl)benzene	[11]
Al(H ₃ L9)(H ₂ O)	H ₆ L9= (2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5- triy)tris(methylene) triphosphonic acid	[12]

Table S2 Investigated ratios and amount of chemicals used for the crystallization diagram (Fig. 2). $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and NaOH were used as 2M aqueous solution.

Molar ratio			Amount of chemicals				Product
H_6PPT	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	$\text{H}_6\text{PPT}[\text{mg}]$	$\text{H}_2\text{O}[\mu\text{L}]$	$\text{Cu}^{2+}[\mu\text{L}]$	NaOH $[\mu\text{L}]$	
1	1	1	20.0	164	18.2	18.2	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1	1.5	20.0	154	18.2	27.3	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1	2	20.0	145	18.2	36.4	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1	3	20.0	127	18.2	54.6	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1	4	20.0	109	18.2	72.8	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	1	6	20.0	73	18.2	109.2	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$
1	2	0.25	20.0	159	36.4	4.6	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	0.5	20.0	154	36.4	9.1	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	1	20.0	145	36.4	18.2	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	1.5	20.0	136	36.4	27.3	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	2	20.0	127	36.4	36.4	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	3	20.0	109	36.4	54.6	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	2	4	20.0	91	36.4	72.8	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	2	6	20.0	54	36.4	109.2	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	3	0.5	20.0	136	54.6	9.1	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	3	1	20.0	127	54.6	18.2	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	3	2	20.0	109	54.6	36.4	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	3	3	20.0	91	54.6	54.6	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	3	4	20.0	73	54.6	72.8	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + not identified product
1	1.5	0.5	20.0	164	27.3	9.1	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1.5	1	20.0	154	27.3	18.2	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	1.5	1.5	20.0	145	27.3	27.3	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	2	0	20.0	164	36.4	0.0	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	5	0	20.0	109	91.0	0.0	$[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

1	5	1	20.0	91	91.0	18.2	[Cu ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃].10H ₂ O + not identified product
1	5	2	20.0	73	91.0	36.4	not identified product
1	5	3	20.0	54	91.0	54.6	not identified product
1	5	4	20.0	36	91.0	72.8	Cu ₂ NO ₃ OH ₃
1	5	5	20.0	18	91.0	91.0	Cu ₂ NO ₃ OH ₃
1	0.5	0.25	20.0	186	9.1	4.6	X-ray amorphous
1	0.5	0.5	20.0	182	9.1	9.1	X-ray amorphous
1	0.5	1	20.0	173	9.1	18.2	X-ray amorphous
1	0.5	1.5	20.0	164	9.1	27.3	X-ray amorphous
1	0.33	0.17	20.0	191	6.0	3.1	X-ray amorphous
1	0.33	0.33	20.0	188	6.0	6.0	X-ray amorphous
1	0.33	0.67	20.0	182	6.0	12.2	X-ray amorphous
1	0.33	1	20.0	176	6.0	18.2	X-ray amorphous
1	0.67	0.33	20.0	182	12.2	6.0	X-ray amorphous
1	0.67	0.67	20.0	176	12.2	12.2	X-ray amorphous
1	0.67	1	20.0	170	12.2	18.2	X-ray amorphous
1	0.17	0.17	20.0	194	3.1	3.1	X-ray amorphous
1	0.17	0.33	20.0	191	3.1	6.0	X-ray amorphous

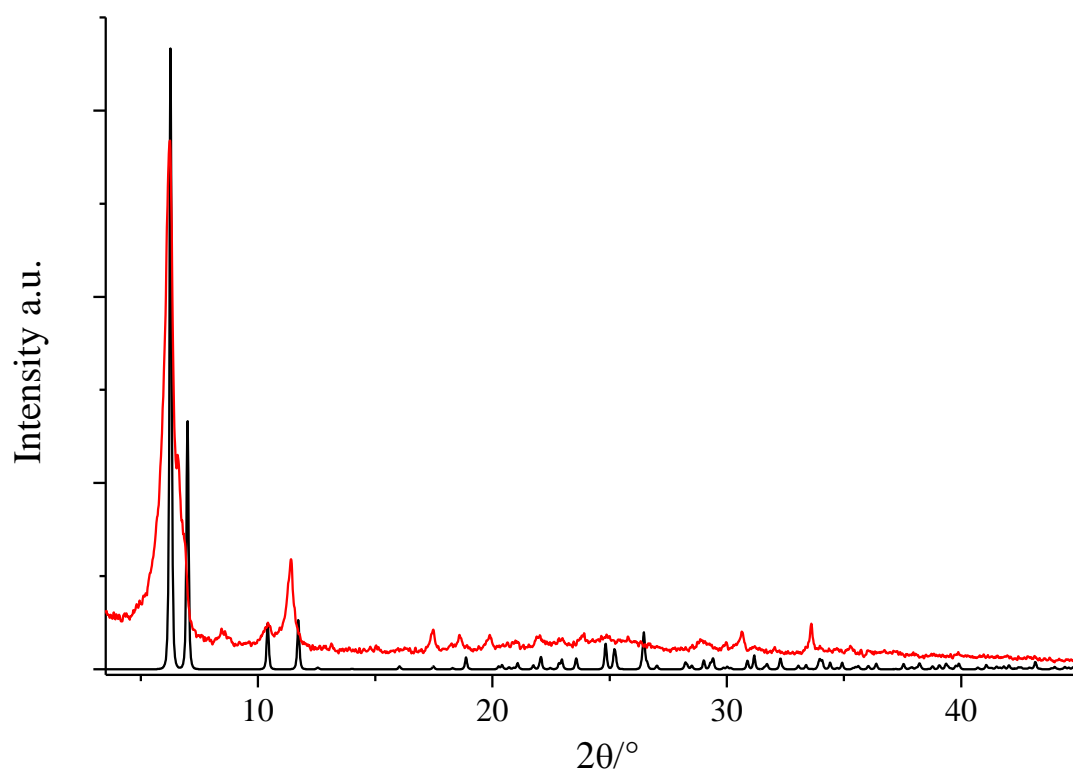


Fig. S1 Not identified product (red line) and calculated powder pattern for $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (black line).

Table S3 Crystallographic parameters of [Cu₃(PPT)(H₂O)₃].10H₂O.

Formula sum	C ₂₁ H ₁₂ Cu ₃ N ₃ O ₁₅ P ₃
Formula weigh / gmol ⁻¹	829.87
Temperature / K	120
Wavelength	0.68890
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>Cm</i>
<i>a</i> / Å	25.618(5)
<i>b</i> / Å	17.040(3)
<i>c</i> / Å	4.4322(9)
β / °	99.96(3)
Volume / Å ³	1905.6(7)
<i>Z</i>	2
Density (calculated) / gcm ⁻³	1.446
Adsorption coefficient	1.843
F(000)	822
θ min-max / °	2.80, 24.52
limiting indices: h, k, l	-30 / 30, -20 / 20, -5 / 5
Reflections collected/ unique	7534/ 2946
R _{int}	0.0628
Observed data [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	2773
Number of reflections, parameters, restraints	2946, 218, 2
Solution method	Direct methods ShelXS
Refinement method	Least-squares ShelXL
GOF	0.982
R1	0.0590
wR2	0.1739
Residual electron density / eÅ ⁻³	min.-0.597, max. 0.852
Flack parameter	0.00(9)

Table S4 Selected bond lengths of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom 1	Atom 2	Bond lengths [Å]	Atom 1	Atom 2	Bond lengths [Å]
Cu1	O5	1.951(6)	C1	C2	1.363(13)
Cu1	O4	1.968(6)	C1	C6	1.400(14)
Cu1	O1	2.322(13)	C2	C3	1.412(13)
Cu2	O7	1.913(6)	C3	C4	1.390(14)
Cu2	O3	1.934(6)	C4	C5	1.372(12)
Cu2	O2	1.998(9)	C4	C7	1.509(11)
Cu2	O6	2.114(4)	C5	C6	1.419(13)
Cu2	O4	2.143(6)	C7	N2	1.333(11)
P1	O5	1.531(6)	C7	N1	1.330(10)
P1	O3	1.522(7)	N2	C8	1.356(8)
P1	O4	1.556(6)	C8	C9	1.488(16)
P1	C1	1.807(8)	C9	C10	1.370(10)
P2	O7	1.518(6)	C10	C11	1.387(13)
P2	O6	1.554(9)	C11	C12	1.380(10)
P2	C12	1.845(11)	O2	O8	2.7631(2)
			O8	O9	2.7692(3)

Table S5 Selected angles of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle [deg]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle [deg]
O5	Cu1	O5	90.9(4)	C2	C1	C6	118.4(8)
O5	Cu1	O4	89.3(2)	C2	C1	P1	120.2(7)
O5	Cu1	O4	168.7(3)	C6	C1	P1	121.4(6)
O4	Cu1	O4	88.4(3)	C1	C2	C3	121.7(9)
O5	Cu1	O1	92.9(3)	C4	C3	C2	119.3(8)
O4	Cu1	O1	98.3(3)	C5	C4	C3	120.2(8)
O7	Cu2	O3	171.0(3)	C5	C4	C7	120.1(8)
O7	Cu2	O2	83.2(4)	C3	C4	C7	119.6(7)
O3	Cu2	O2	87.9(4)	C4	C5	C6	119.4(9)
O7	Cu2	O6	92.9(3)	C5	C6	C1	120.7(8)
O3	Cu2	O6	94.3(3)	N2	C7	N1	125.0(7)
O2	Cu2	O6	152.0(7)	N2	C7	C4	118.2(7)
O7	Cu2	O4	96.2(2)	N1	C7	C4	116.8(8)
O3	Cu2	O4	88.1(2)	C7	N1	C7	115.6(10)
O2	Cu2	O4	109.8(7)	C7	N2	C8	115.9(7)
O6	Cu2	O4	98.1(3)	N2	C8	N2	122.7(10)
Cu1	O4	Cu2	106.1(2)	N2	C8	C9	118.6(5)
O5	P1	O3	114.3(4)	N2	C8	C9	118.6(5)
O5	P1	O4	110.6(3)	C10	C9	C10	120.1(11)
O5	P1	C1	109.1(4)	C10	C9	C8	119.9(5)
O3	P1	O4	110.2(3)	C9	C10	C11	119.7(8)
O3	P1	C1	104.2(4)	C12	C11	C10	121.0(8)
O4	P1	C1	108.1(3)	C11	C12	C11	117.9(11)
P1	O3	Cu2	132.1(3)	O7	P2	O7	115.2(5)
P1	O4	Cu1	133.0(4)	O7	P2	O6	110.8(3)
P1	O4	Cu2	120.6(3)	O7	P2	C12	107.7(3)
P1	O5	Cu1	122.5(4)	O6	P2	C12	104.0(5)
P2	O7	Cu2	132.6(4)	P2	O6	Cu2	116.2(2)
C11	C12	P2	121.0(5)	Cu2	O6	Cu2	119.6(4)

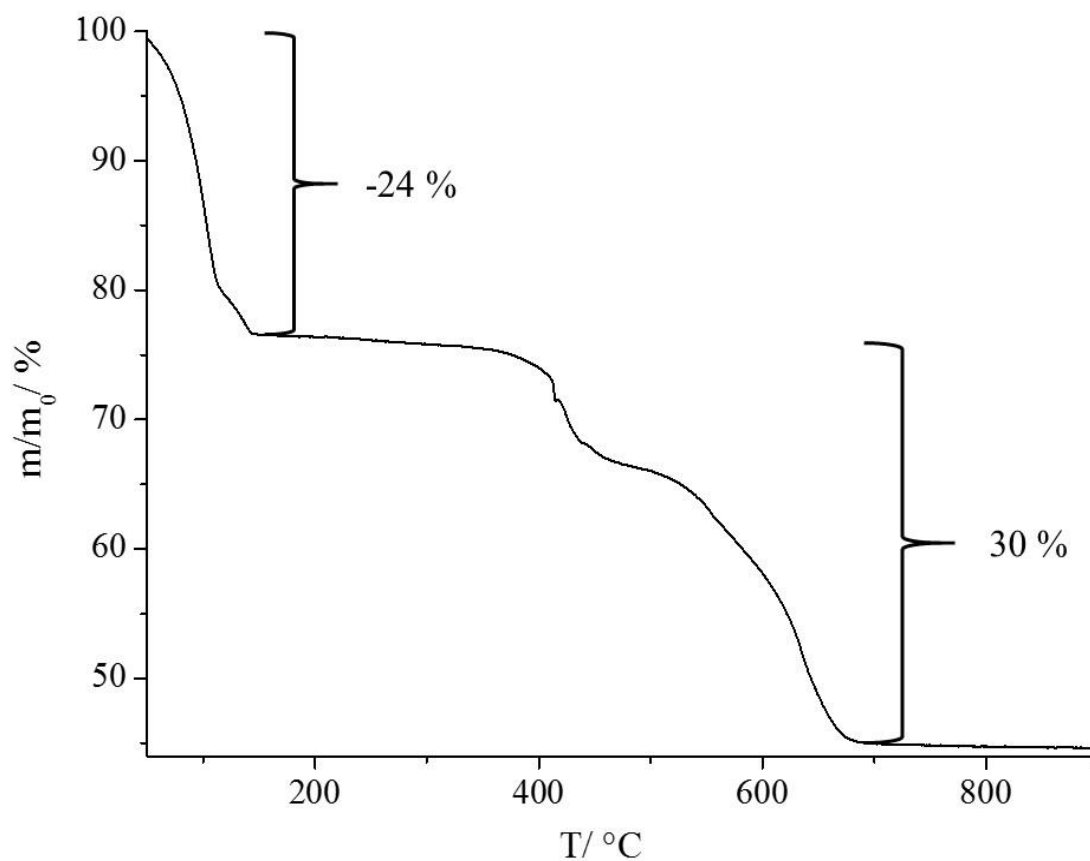


Fig. S2 Results of the thermogravimetric measurement of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Table S6 Thermogravimetric measurement of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

	Temperature	Change of weight	Reaction, calculated weight loss
1. Step	up to 200°C	- 24 %	removal of water molecules (24 %)
2. Step	380° C up to 800 °C	- 30 %	Thermal decomposition of the framework. (29 %)

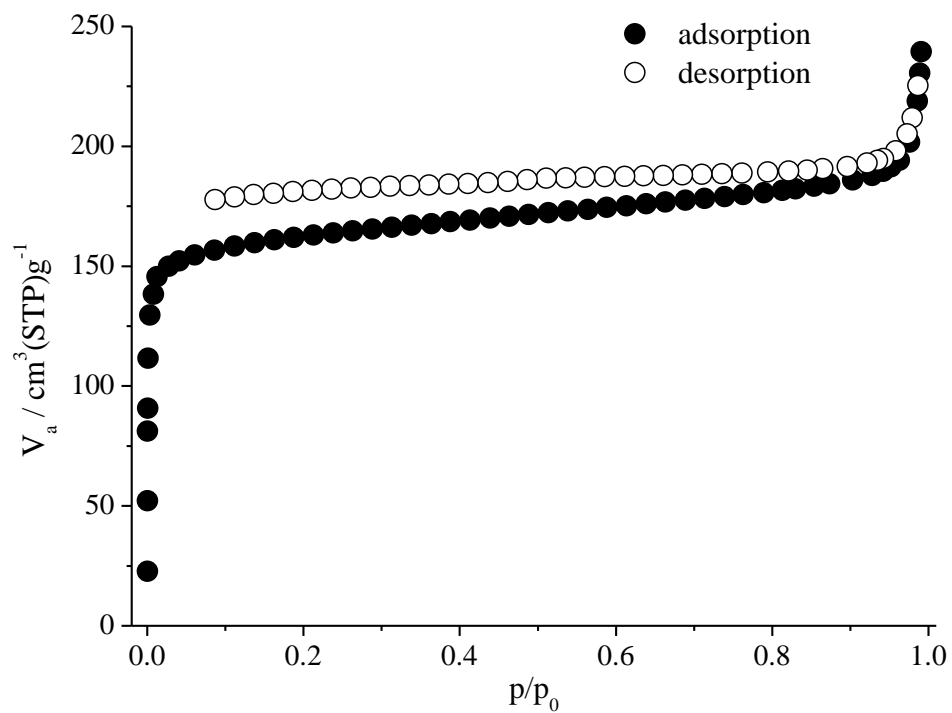


Fig. S3 N₂ sorption measurement recorded at 77 K of [Cu₃(PPT)(H₂O)₃]·10H₂O.

Table S7 Repeated N₂ sorption measurements of [Cu₃(PPT)(H₂O)₃]·10H₂O.

	V _{mic} [cm ³ /g]	a _{sBET} [m ² /g]
1	0.2796	691
2	0.2838	726
3	0.2969	739

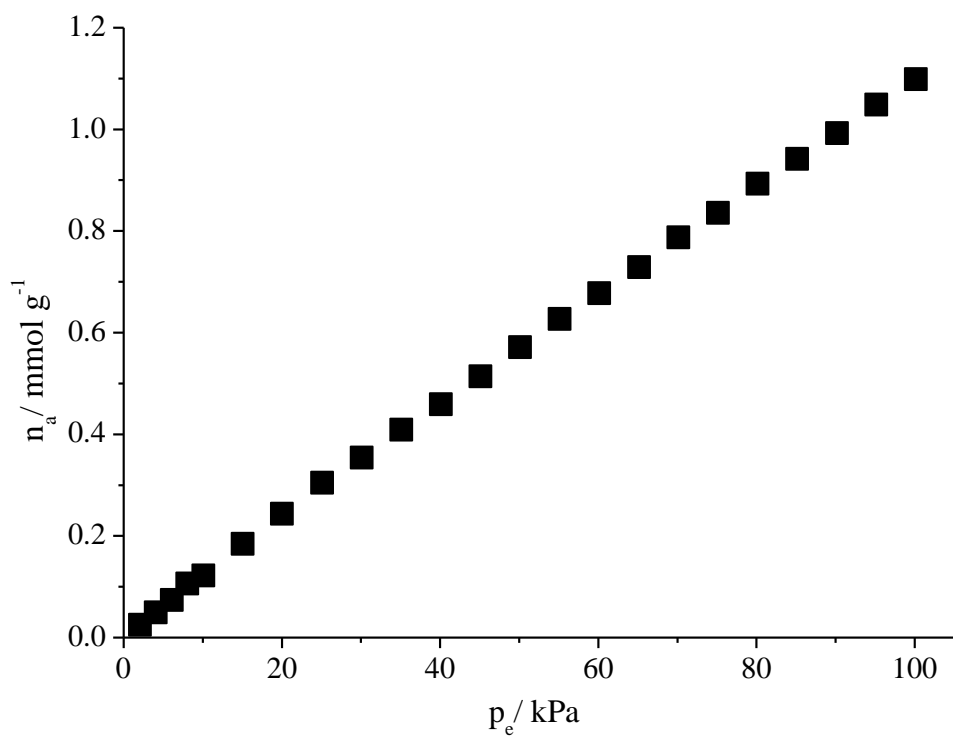


Fig S4 CO₂ sorption measurement recorded at 298.15 K of [Cu₃(PPT)(H₂O)₃] \cdot 10H₂O.

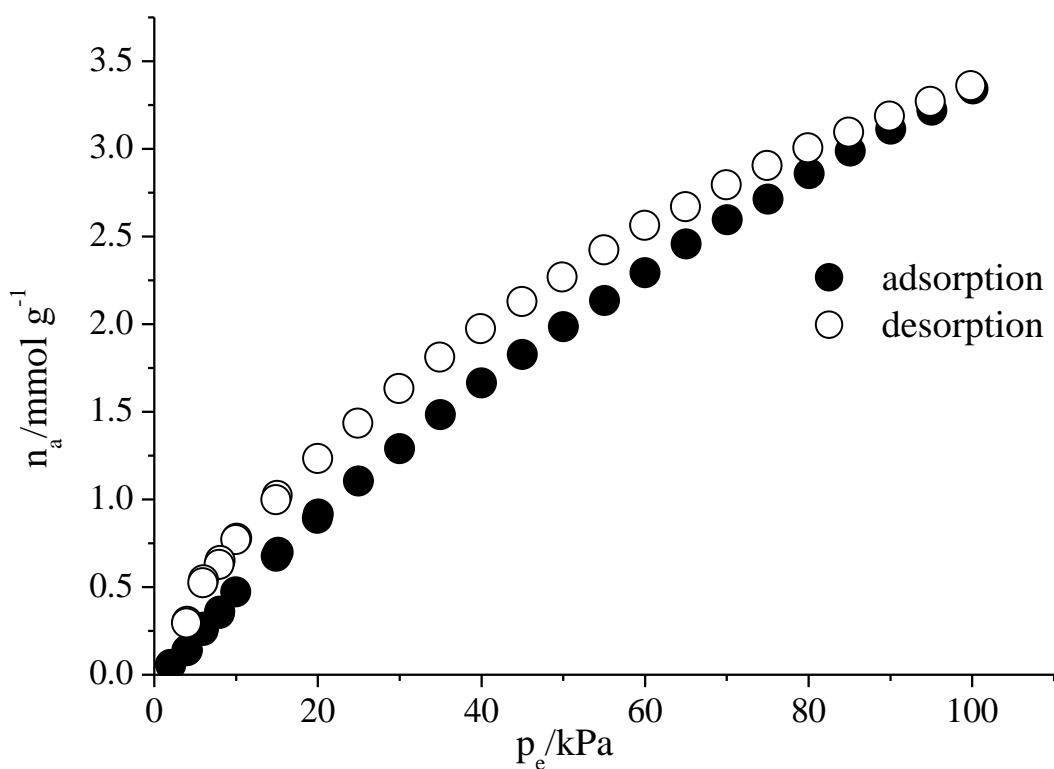


Fig S5 H₂ sorption measurement recorded at 77 K of [Cu₃(PPT)(H₂O)₃] \cdot 10H₂O.

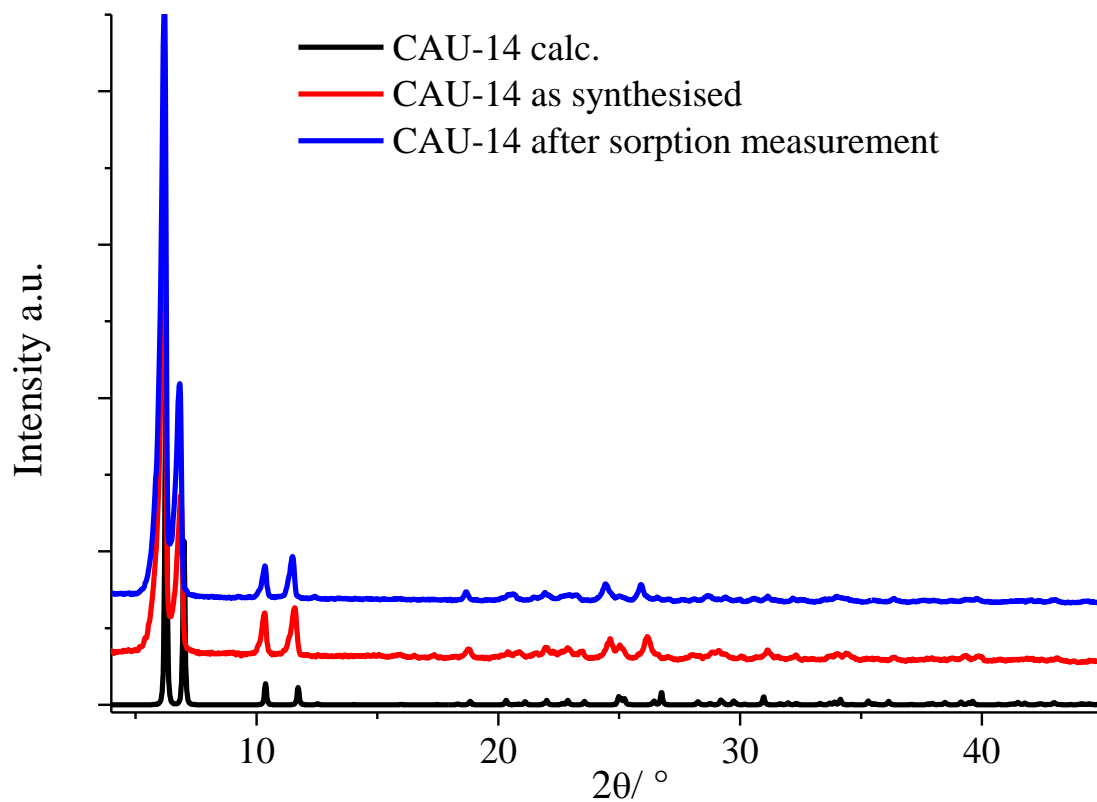


Fig. S6 Comparison of the PXRD patterns of as-synthesized CAU-14 and CAU-14 after the sorption measurements with the simulated PXRD pattern based on the single crystal data.

Experimental

Chemicals

Chemicals were used as received without further purification.

Table S8 Used chemicals.

chemical	producer
Aqueos Ammonia 25%	Wall
4-Bromobenzonitrile, 99%	Aldrich
Bromotrimethylsilane	Aldrich
Chloroform	Wall
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Dichlormethane	Grüssing
Diethyl ether	Roth
1,3-Diisopropylbenzene	Aldrich
Ethanol 99%, 1% MEK	Wall
1,3- <i>Isopropylbenzole</i>	Aldrich
$\text{Mg}(\text{SO}_4)$	Merck
Methanol	BASF
NaCl	Merck
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Grüssing
NaOH p.a.	Grüssing
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Sulfuric acid 96%	BASF
Triethylphosphite	Aldrich
Trifluormethane sulfonic acid, 99%	ABCR

Synthesis of 2,4,6-tri-(4-bromophenyl)-s-triazine

17.5 mL (29.9 g, 199 mmol) trifluoromethane sulfonic acid were slowly added to 10 g (55 mmol) of 4-bromobenzonitrile. It was stirred for 20 h and afterwards 60 mL of deionised water was added. The mixture was neutralised with aqueous ammonia. The colourless solid was filtered under vacuum and washed with deionised water and chloroform. 9.742 g (17.8 mmol, yield 97 %) of colourless solid were recovered.

The solid was not soluble in available solvents for NMR spectroscopy.

Elemental analysis: Calculated for $C_{21}H_{12}N_3Br$: C = 46.1 %, H = 2.2 %, N = 7.7 %, Found: C = 45.8 %, H = 2.2 %, N = 7.8 %.

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3069 (w, C-H str.), 3043 (w, C-H str.), 1590 (w, C=C str.), 1578 (s, C=C str.), 1541 (m, triazine ring str.), 1509 (s,b, triazine ring str.), 1485 (s, C=C str.), 1400 (m, C=C str.), 1368 (m, C=C str.), 1353 (s,b, triazine ring str.), 1290 (m, C-H), 1277 (w, C-H def.), 1235 (w,b, C-H), 1172 (m, C-H def.), 1066 (m, C-Br), 1008 (s, triazine ring str.), 859 (w, C-H def.), 841 (m, triazine bend.), 802 (s, C-H def.), 704 (C-H def.), 628 (w, arom. ring def.), 494 (s, C-Br str.), 474 (s, arom. ring def.).

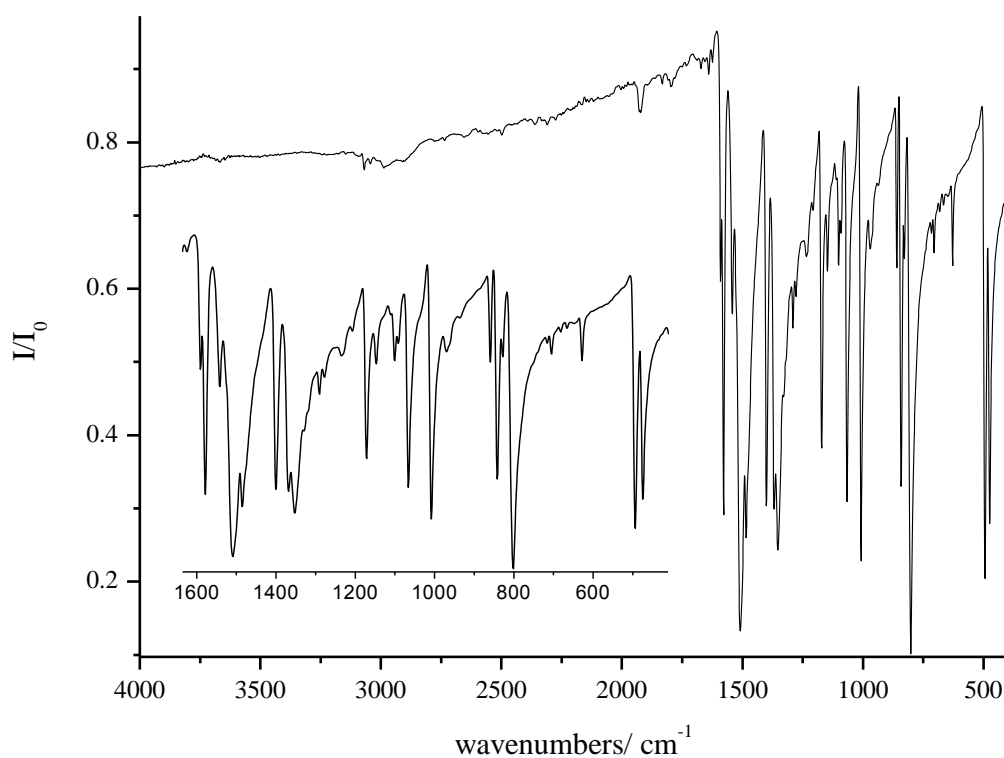


Fig S7 IR spectrum of 2,4,6-tri-(4-bromophenyl)-s-triazine.

Synthesis of 2,4,6-tri-(4-diethylphosphonophenyl)-s-triazine

NiCl₂·6H₂O was dried at 150 °C.

8.550 g (15.7 mmol) 2,4,6-tri-(4-bromophenyl)-s-triazine and 2.375 g (18.3 mmol) NiCl₂ were suspended in 100 mL 1,3-diisopropylbenzene in nitrogen atmosphere and heated to 180 °C. 24.6 mL (23.9 g, 144 mmol) triethylphosphite were slowly added. The mixture was heated at 180 °C for 20 h. The solvent was removed under reduced pressure. 80 mL each of deionised water and chloroform were added. Aqueous and organic phase were separated and the aqueous phase was extracted with chloroform (4 times 80 mL). The organic phase was dried with Mg(SO₄), which was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure.

10.075 g (14.0 mmol, yield 89 %) of colourless solid were recovered.

Elementary analysis: calculated for C₃₃H₄₂O₉N₃P₃: C = 55.2 %, H = 5.9 %, N = 5.9 %, found: C = 54.8 %, H = 5.9 %, N = 5.9 %.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-D₆, 300 K, TMS): δ = 8.87 (dd, 6 H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 3.8 Hz, H-3), 8.02 (dd, 6 H, ³J = 12.7 Hz, 8.5 Hz, H-2), 4.11 (m, 12 H, CH₂), 1.29 (t, 18 H, ³J = 7.0 Hz CH₃) ppm.

¹³P-NMR (200 MHz, DMSO-D₆, 300 K, H₃PO₄): 16.60 ppm.

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981 (w, C-H str.), 2936 (w, C-H str), 2905 (w, C-H), 1575 (m, C=C str.), 1511 (vs, triazine ring str.), 1478 (w, OCH₂ def.), 1442 (w, CH₃ def.), 1399 (w, C=C str.), 1392 (w, OCH₂), 1369 (m, CH₃ def.), 1357(m, triazine ring str.), 1300 (w, C-H), 1280 (w, C-H def.), 1247 (s,b, P=O str.), 1179 (vw, CH₃ rocking), 1162 (m, rocking), 1153 (m, P-C str.), 1123 (m, P=O), 1097 (m, CH₃ rocking), 1046 (s,b, P-O), 1011 (vs, b, P-O-C₂H₅), 959 (s,b, P-O-C₂H₅), 943 (s,b, P-O-C₂H₅), 867 (w, C-H def.), 850 (w, triazine bend.), 808 (m, C-H def.), 788 (s, P-O-C str.), 756 (s, CPO₃ def.), 702 (s, C-H def.), 634 (w, arom. ring def.), 576 (s, P-C), 534 (s, P-C), 468 (s,b, arom. ring def.).

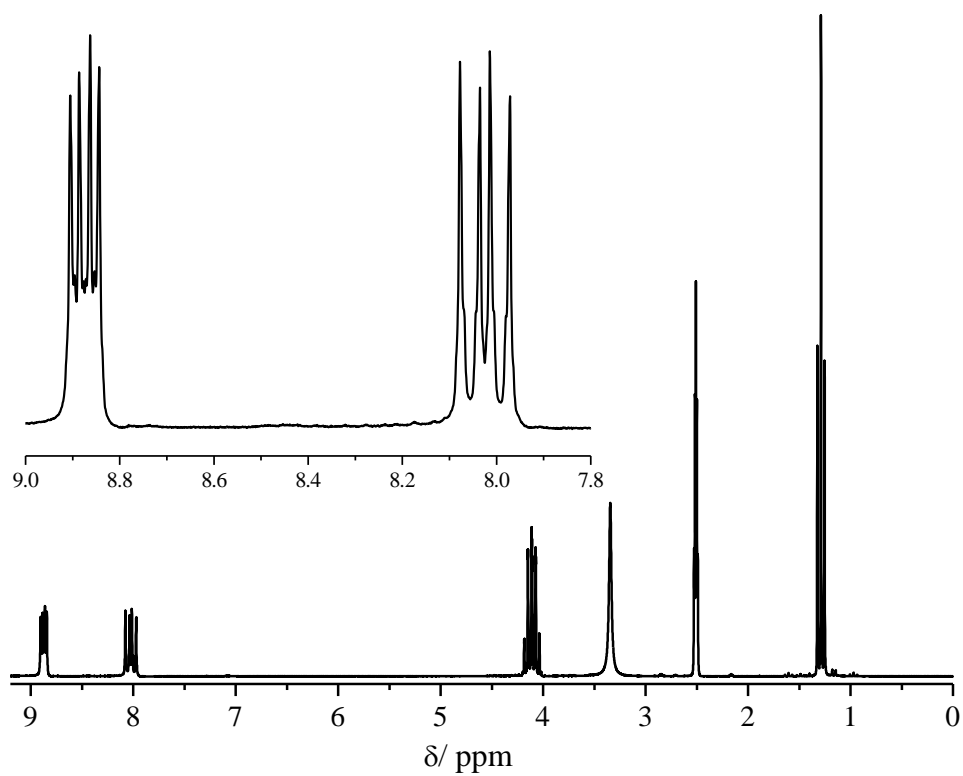
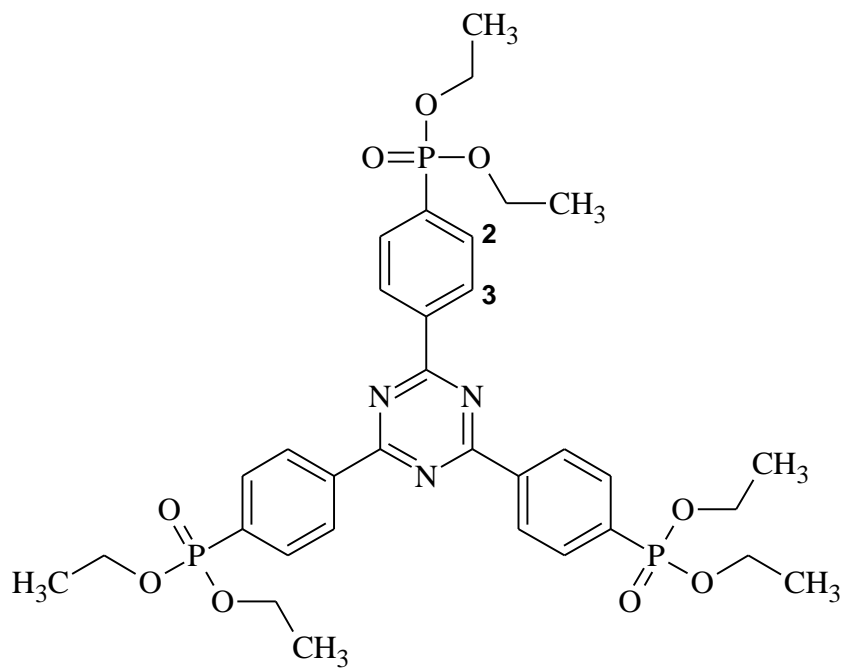


Fig S8 ^1H NMR spectrum of 2,4,6-*tri*-(4-diethylphosphonophenyl)-*s*-triazine.

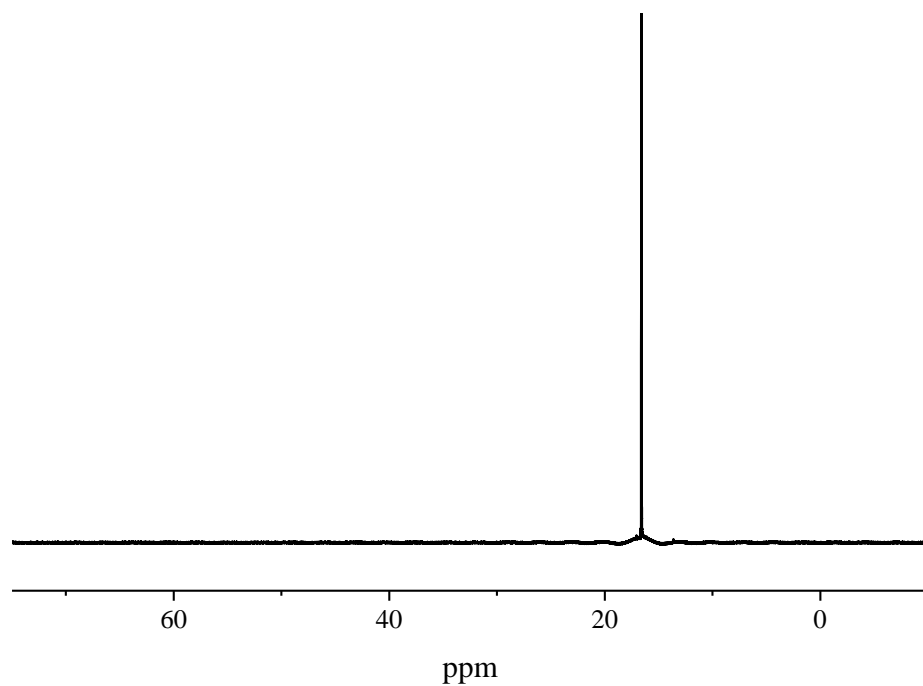


Fig S9 ^{31}P NMR spectrum of 2,4,6-*tri*-(4-diethylphosphonophenyl)-*s*-triazine.

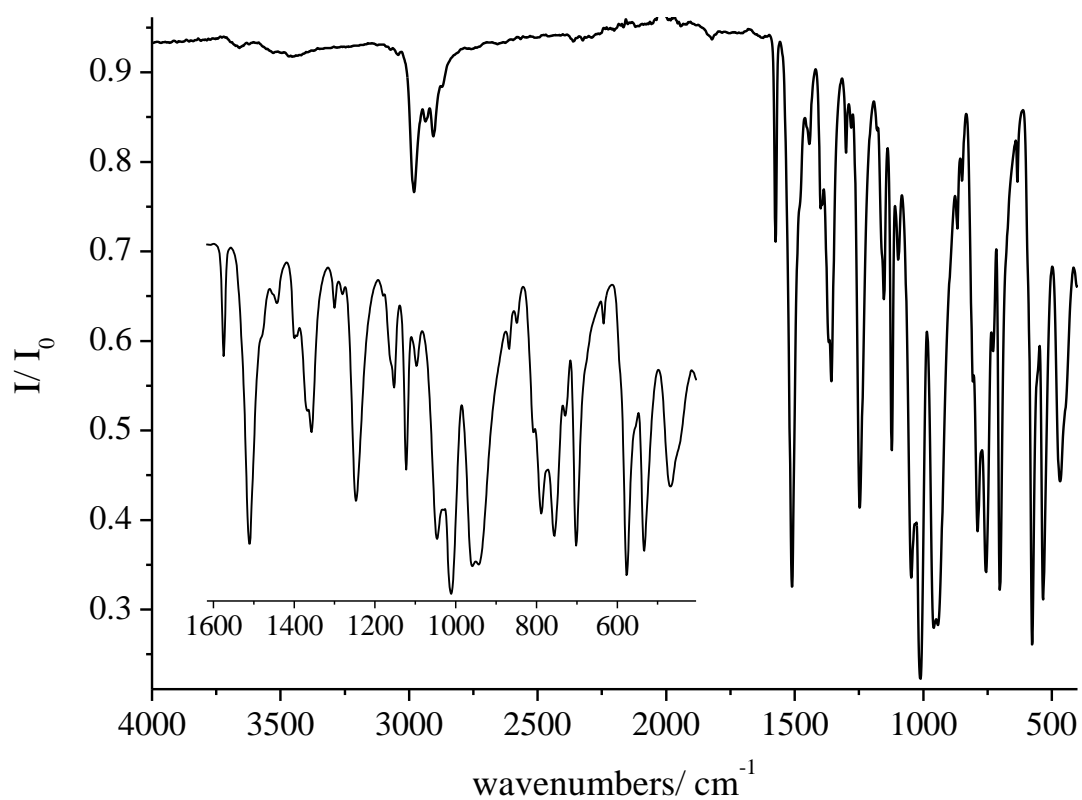


Fig S10 IR spectrum of 2,4,6-*tri*-(4-diethylphosphonophenyl)-*s*-triazine.

Synthesis of 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine

8.75 g (12.2 mmol) of 2,4,6-*tri*-(4-diethylphosphonophenyl)-*s*-triazin were dissolved in 170 mL dichlormethane. Under nitrogen atmosphere 16.7 mL (19.2 g, 125.8 mmol) trimethylsilylbromide were added. The mixture was stirred for 18 h, afterwards 200 mL of methanol were added. The solvent was evaporated and 100 mL of methanol were added and afterwards evaporated. This was repeated three times.

6.55 g (11.9 mmol, yield 98%) of a yellow solid were recovered.

Elementary analysis: calculated for $C_{33}H_{42}O_9N_3P_3$: C = 45.1 %, H = 3.3 %, N = 7.6 %, found: C = 44.3 %, H = 3.5 %, N = 7.3 %.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- D_6 , 300 K, TMS): δ = 8.74 (dd, 6 H, 3J = 8.4 Hz, 4J = 3.3 Hz, H-3), 7.92 (dd, 6 H, 3J = 12.6 Hz, 8.4 Hz, H-2) ppm.

$^{13}\text{P-NMR}$ (200 MHz, DMSO- D_6 , 300 K, H_3PO_4): 11.49 ppm.

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1575 (w, C=C str.), 1508 (s,b, triazine ring str.), 1401 (w, C=C str.), 1371 (m, C=C str.), 1354 (m,b, triazine ring str.), 1302 (w, C-H), 1154 (m, P-C str.), 1126 (m,b, P=O str.), 1103 (m), 984 (m,b, P-O str.), 918 (s, b, P-O str.), 866 (m, C-H def.), 842 (m, triazine bend.), 803 (s, C-H def.), 782 (m, P-O str.), 744 (m, CPO₃ def), 726 (w), 704 (s, C-H def.), 676 (m), 652 (m), 634 (m, arom. ring def.), 603 (w), 558 (m), 527 (m, b, P-C), 451 (m, P-OH), 435 (m, P-OH).

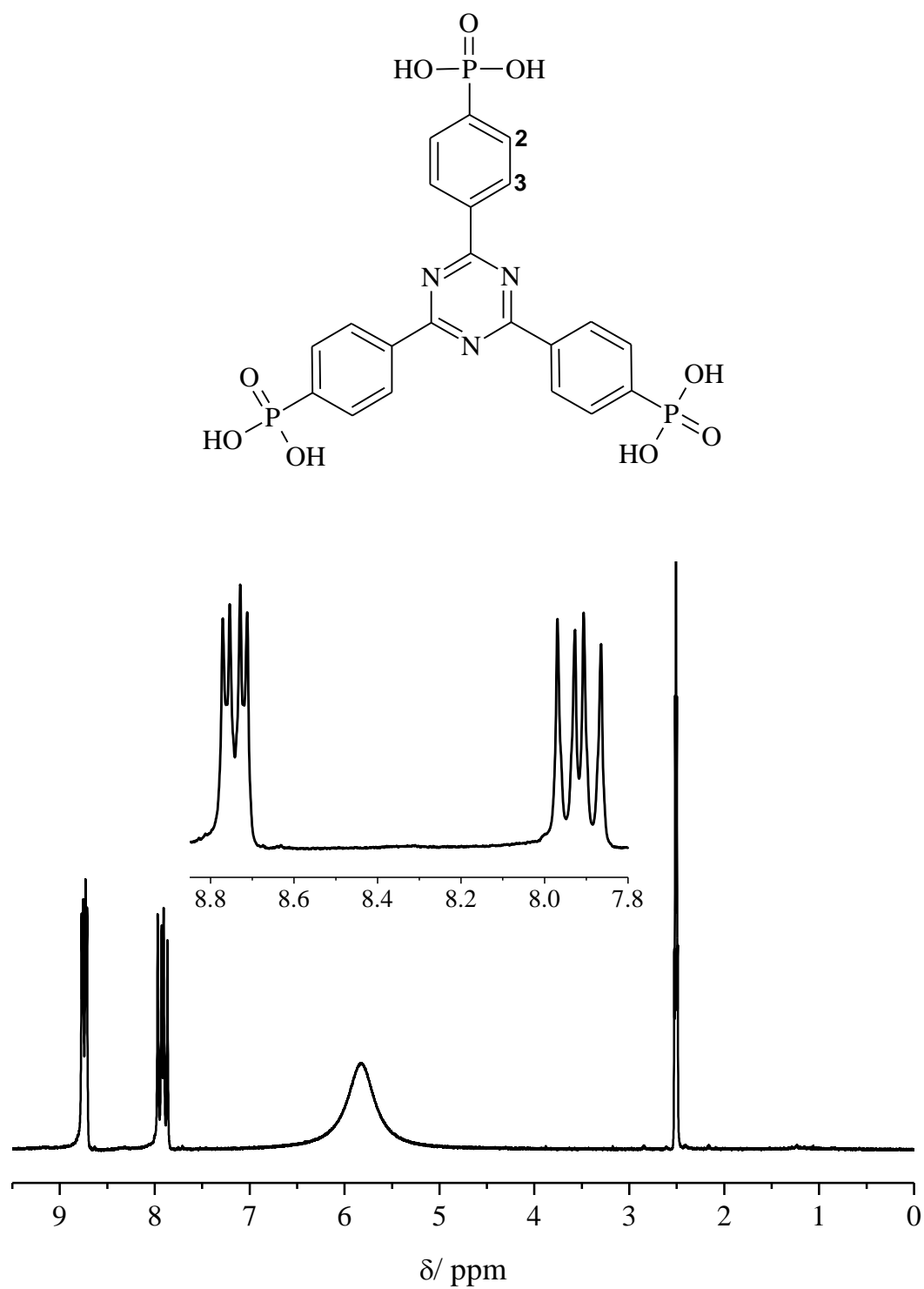


Fig S11 ¹H NMR spectrum of 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine.

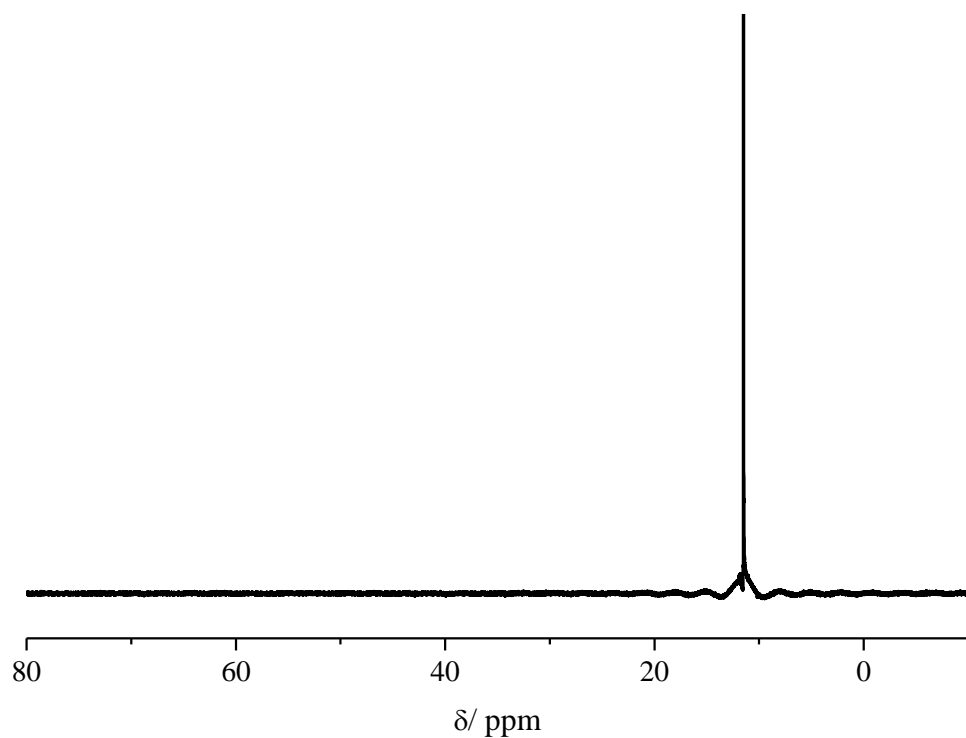


Fig S12 31P NMR spectrum of 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine.

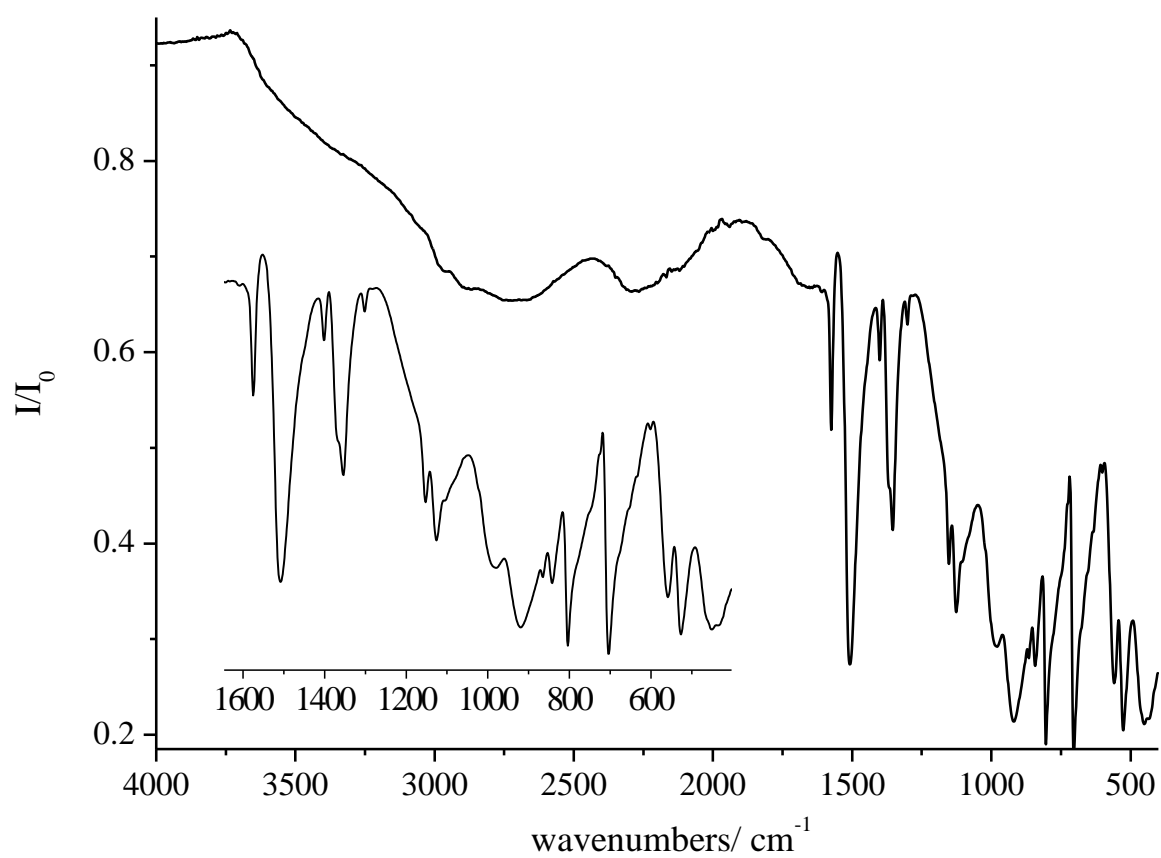


Fig S13 IR spectrum of 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine.

Synthesis of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

70 mg (0.127 mmol) of 2,4,6-*tri*-(phenylene-4-phosphonic acid)-*s*-triazine were introduced in a 2 mL Teflon vial. 713 μL of deionised water, 63.7 μL (0.127 mmol) of a 2 M solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and 223 μL (0.446 mmol) of a 2 M solution of NaOH were added. The vial was sealed and the reactor was heated up to 190 $^\circ\text{C}$ for 16 h, heated for 24 h and cooled down for 24 h to room temperature. The precipitate was filtered off and washed with water and ethanol.

46 mg of a pale green solid were recovered. (Yield 48% based on H_6PPT)

Elementary analysis: calculated for $\text{Cu}_3\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{P}_3$: C = 32.0 %, H = 2.3 %, N = 5.3 %, found: C = 32.0 %, H = 3.2 %, N = 5.2 %.

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1635 (m,b, H_2O), 1579 (m, C=C str.), 1513 (s, triazine ring str.), 1410 (w, C=C str.), 1371 (m, C=C str.), 1360 (m, triazine ring str.), 1301 (w, C-H), 1166 (w, C-H def.), 1157 (m, P-C str.), 1131 (s, P=O str.), 1106 (m), 1050 (s,b, P-O), 1017 (m), 991 (s,b, P-O str.), 935 (m,b, P-O str.), 870 (w, C-H def.), 845 (w, triazine bend.), 808 (m, C-H def.), 756 (w, CPO_3 def), 728 (w), 706 (s, C-H def.), 584 (s, P-C), 535 (m, P-C), 491 (m), 473 (m, arom. ring def.).

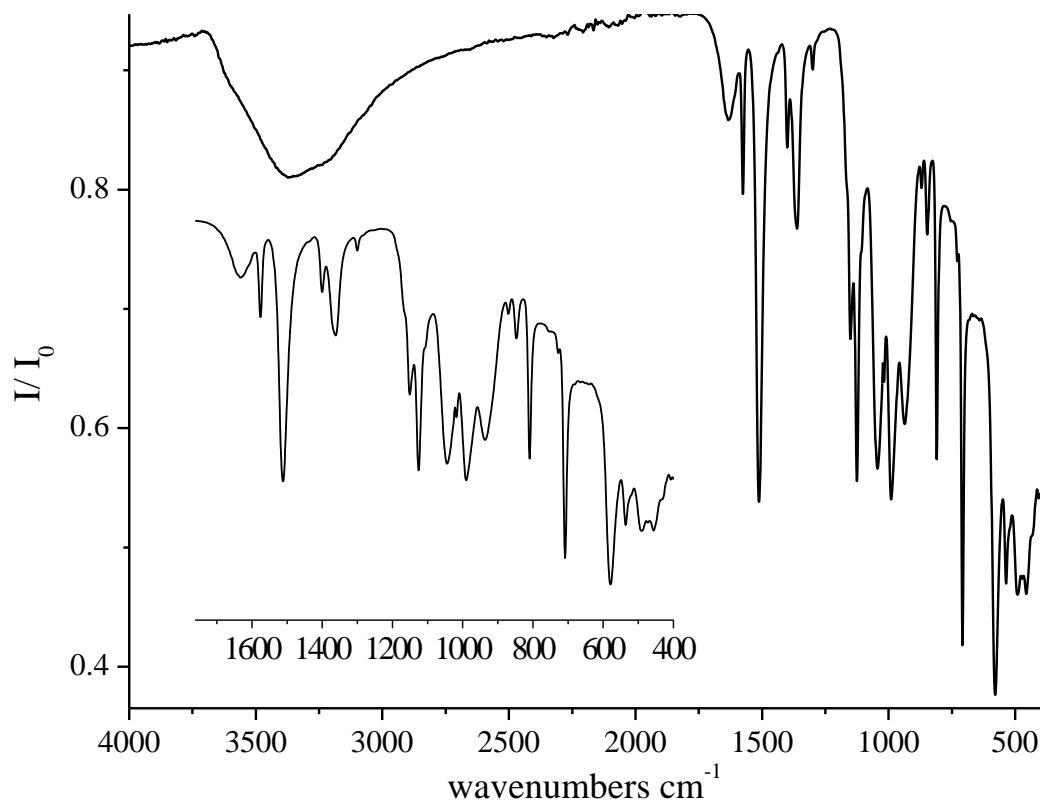


Fig S14 IR spectrum of $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Analytical methods

Elemental analysis. Carbon, hydrogen and nitrogen contents were determined by elemental analysis by a EuroEA3000, referenced to Sulfanilamide.

Powder X-ray Diffraction. The PXRD patterns were collected in the 0-50 2θ range on a Stoe Stadi P Kombi Diffractometer in transmission geometry, equipped with an Image Plate detector.

Thermogravimetric analysis. Thermogravimetric measurements and differential thermogravimetric analysis was performed under a stream of air (75 mL/min) using a Netsch STA-409CD instrument running from room temperature to 900 °C with a heating rate of 4 K/min.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy. ^1H -NMR and ^{31}P -NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 spectrometer. The chemical shift (δ) values are reported in ppm and the coupling constants (J) are given in Hz. The abbreviations are as follows: s singlet, d doublet, dd doublet of a doublet, t triplet, m multiplet.

Scanning Electron Microscopy. SEM images and EDX measurements were performed with a Philips ESEM XL 30 instrument.

Sorption measurements. 20-40 mg $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were activated under vacuum for 12 hours at 150 °C. N_2 , CO_2 , H_2 and H_2O sorption measurements were carried out with a Belsorp_{max} (Bel Japan Inc.). The surface area was determined with the BET method,^[13] where the range for application of the BET method was determined by a Rouquerol plot.^[14] Pore volume was determined at $p/p_0 = 0.5$.

Single Crystal X-Ray Diffraction. Single crystal X-ray diffraction data was collected on a Rigaku Saturn724+ diffractometer at 120 K using a synchrotron radiation ($\lambda = 0.6889 \text{ \AA}$) at the beamline I19, Diamond Light Source, Didcot, UK. Data reduction and empirical absorption correction were applied using CrysAlisPro, the data was analysed by XPREP^[15] and the structure was solved and refined by SHELX.^[16]

-
- [1] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2335
 - [2] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1199.
 - [3] J. A. Groves, S. R. Miller, S. J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305.
 - [4] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.
 - [5] Q. Yue, J. Yang, G.-H. Li, G.-D. Li, J.-S. Chen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4431.
 - [6] J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795.
 - [7] R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 247.
 - [8] M. T. Wharmby, S. R. Miller, J. A. Groves, I. Margiolaki, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6389.
 - [9] R. Vaidhyanathan, J. Liang, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 278.
 - [10] M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266.
 - [11] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5737.
 - [12] S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang, X.-B. Zhao, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5970.
 - [13] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
 - [14] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, F. R.-R. J. R. P.L. Llewellyn, N. Seaton, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 160, Elsevier, **2007**, pp. 49.
 - [15] XPREP version 5.1, **1997**, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA.
 - [16] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

7.2.5 Syntheseoptimierung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ unter Einsatz der Triphosphonsäure 2,4,6-Tri-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT)

Die Synthese von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Im Folgenden sind eine Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme unter Einsatz der Triphosphonsäure 2,4,6-Tri-(4-phosphonophenyl)-s-triazin (H_6PPT) gezeigt. Dabei wurde zunächst das molare Verhältnis der Edukte variiert. Bei dem molaren Eduktverhältnis $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH} = 1:1:4$ wurde das Lösemittelverhältnis optimiert. Die Produkte Ni-PPT-B und Ni-PPT-C wurden nur mit geringer Fernordnung erhalten und wurden nicht näher charakterisiert.

Tabelle 26: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Dabei wurde zunächst H_6PPT eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 18 Stunden auf 170 °C aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.

Molares Verhältnis			$\text{H}_6\text{PPT}/$ mg	$\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M NaOH/ μL	Produkt
Linker	Ni^{2+}	NaOH					
1	1	0	20.0	182	18.2	0.0	Röntgenamorph
1	1	1	20.0	164	18.2	18.2	Röntgenamorph
1	1	2	20.0	145	18.2	36.4	Röntgenamorph
1	1	3	20.0	127	18.2	54.6	Röntgenamorph
1	1	4	20.0	109	18.2	72.8	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
1	1	5	20.0	91	18.2	91.0	Röntgenamorph
1	3	0	20.0	145	54.6	0.0	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Ni-PPT-B
1	3	0.25	20.0	141	54.6	4.6	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ O+ Ni-PPT-B
1	3	0.5	20.0	136	54.6	9.1	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Ni-PPT-B
1	3	1	20.0	127	54.6	18.2	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Ni-PPT-B
1	3	2	20.0	109	54.6	36.4	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Ni-PPT-B
1	3	3	20.0	91	54.6	54.6	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 27: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Das molare Verhältnis der Edukte betrug in jedem Fall $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 4$. Dabei wurde zunächst H_6PPT eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 18 Stunden auf $170\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.

H₆PPT/ mg	H₂O/ μL	2M NiCl₂·6H₂O/ μL	2M NaOH/ μL	Ethanol/ μL	DMF/ μL	1- Buthan- ol/ μL	Produkt
20.0	9	18.2	72.8	100.0			Ni-PPT-C
20.0	29	18.2	72.8	80.0			Ni-PPT-C
20.0	49	18.2	72.8	60.0			$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	59	18.2	72.8	50.0			$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	69	18.2	72.8	40.0			$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	89	18.2	72.8	20.0			$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	9	18.2	72.8		100.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	29	18.2	72.8		80.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	49	18.2	72.8		60.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	59	18.2	72.8		50.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	69	18.2	72.8		40.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
20.0	89	18.2	72.8		20.0		$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
15.0	82	13.7	54.6			50.0	Ni-PPT-C
15.0	52	13.7	54.6			80.0	Ni-PPT-C
15.0	32	13.7	54.6			100.0	Ni-PPT-C
15.0	12	13.7	54.6			120.0	Ni-PPT-C
15.0	2	13.7	54.6			130.0	Ni-PPT-C

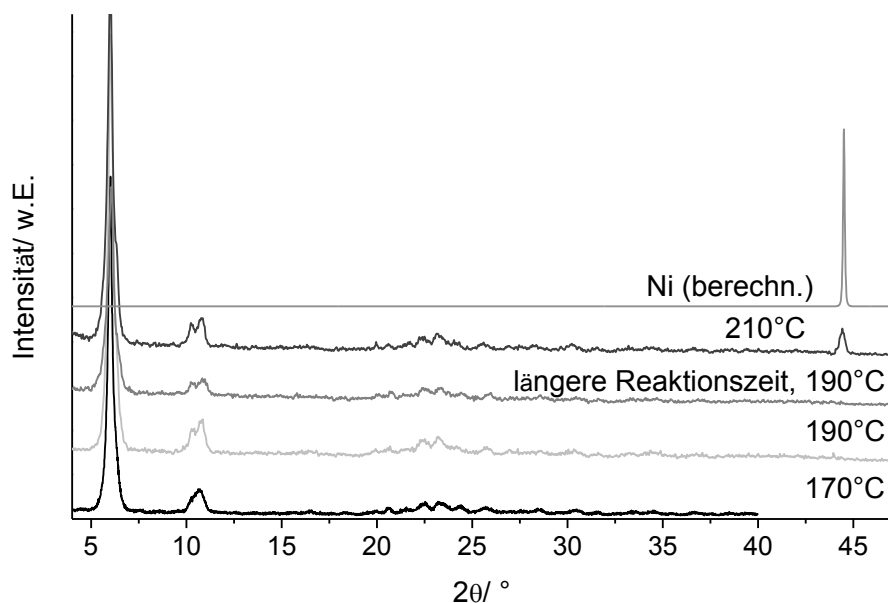


Abb. A. 46: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte unter Variation des Temperatur-Zeit-Programms bei einem molaren Verhältnis der Edukte von $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 4$. Pulverdiffraktogramm von Nickel berechnet nach [107].

Tabelle 28: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Das molare Verhältnis der Edukte betrug in jedem Fall $\text{H}_6\text{PPT} : \text{Ni}^{2+} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 4$. Dabei wurde zunächst H_6PPT eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben. Nach der Reaktionszeit im Ofen wurden die Produkte filtriert und mit Wasser gewaschen.

Temperatur / °C	Reaktionszeit t Aufheizzeit- Haltezeit- Abkühlzeit	H_6PPT / mg	H_2O / μL	2M NiCl_2 · $6\text{H}_2\text{O}$ / μL	2M NaOH / μL	DMF / μL	Produkt
170	20-24-24	15	22	14	27	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
190	20-24-24	15	22	14	27	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
210	20-24-24	15	22	14	27	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
190	40-30-40	15	22	14	27	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

7.2.6 Syntheseoptimierung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ unter Einsatz des Phosphonsäureesters 2,4,6-*Tri*-(phenylen-4-phosphon-*di*-ethylester)-*s*-triazin (PPEET)

Die Synthese von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Hochdurchsatzmethoden optimiert. Im Folgenden sind eine Beschreibung der eingesetzten Mengen sowie der Vergleich ausgewählter Pulverdiffraktogramme unter Einsatz des Phosphonsäureesters 2,4,6-*Tri*-(phenylen-4-phosphon-*di*-ethylester)-*s*-triazin (PPEET) gezeigt. Dabei wurde zunächst das molare Verhältnis der Edukte PPEET: Ni^{2+} : NaOH in Wasser und Wasser-DMF Gemischen optimiert. Anschließend wurden Versuche zur Optimierung der Temperatur und des molaren Verhältnis der Edukte PPEET: Ni^{2+} : NaOH in einem Gemisch von H_2O :DMF= 9:11 durchgeführt.

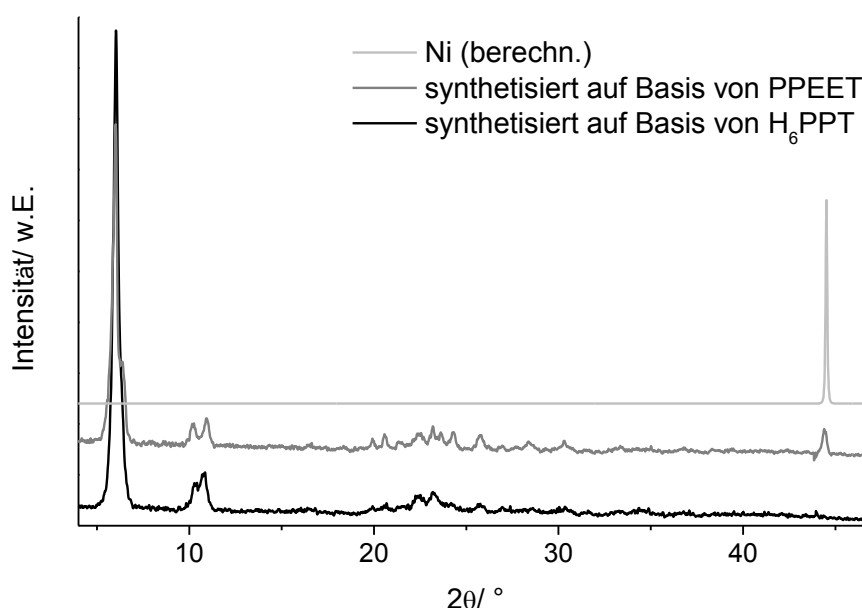


Abb. A. 47: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der nickelhaltigen Produkte unter Einsatz von 2,4,6-*Tri*-(4-phosphonophenyl)-*s*-triazin (H_6PPT) und 2,4,6-*Tri*-(phenylen-4-phosphon-*di*-ethylester)-*s*-triazin (PPEET). Pulverdiffraktogramm von Nickel berechnet nach [107].

PPEET: Ni^{2+} : NaOH= 1: 1: 1-5						
NaOH =	1	2	3	4	5	
Kein DMF						
H_2O : DMF= 9:11						

Abb. A. 48 Übersicht über die Versuche zur Optimierung des molaren Verhältnis der Edukte PPEET: Ni^{2+} : NaOH in Wasser und Wasser-DMF Gemischen.

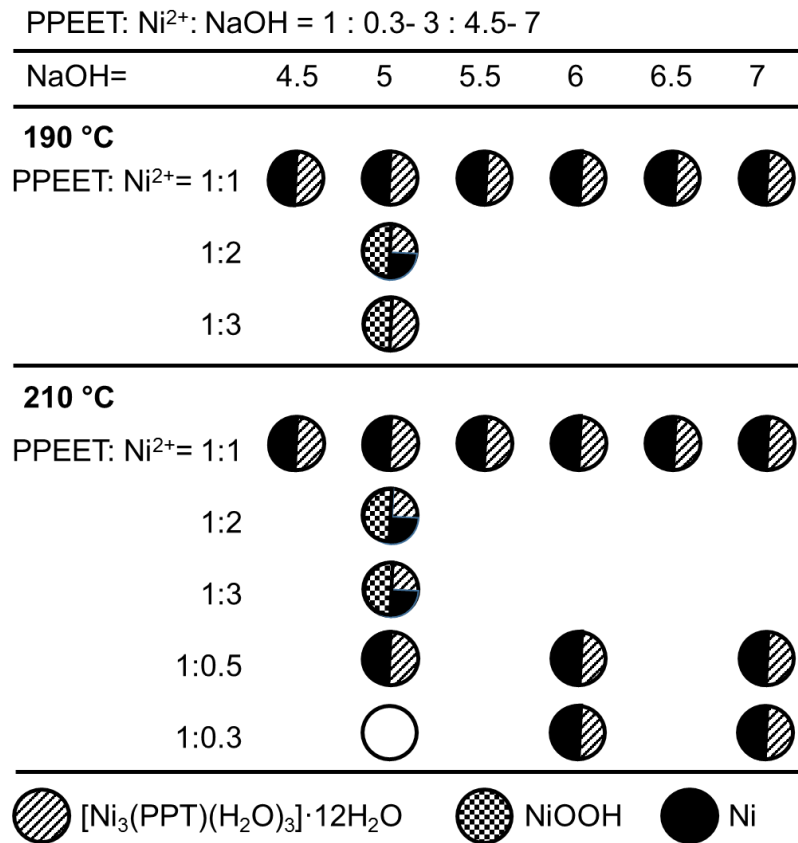


Abb. A. 49: Übersicht über die Versuche zur Optimierung der Temperatur und des molaren Verhältnis der Edukte PPEET: Ni²⁺: NaOH in einem Gemisch von H₂O:DMF= 9:11.

Tabelle 29: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Dabei wurde zunächst PPEET eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 20 Stunden auf 190 $^\circ\text{C}$ aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.

Molares Verhältnis			PPEET/ mg	$\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M NaOH/ μL	DMF/ μL	Produkt
PPEET	Ni^{2+}	NaOH						
1	1	1	15.0	177	11.6	11.6		Röntgenamorph
1	1	2	15.0	165	11.6	23.3		Röntgenamorph
1	1	3	15.0	153	11.6	34.9		$\text{Ni}(\text{OH})_2$
1	1	4	15.0	142	11.6	46.5		$\text{Ni}(\text{OH})_2$
1	1	5	15.0	130	11.6	58.1		$\text{Ni}(\text{OH})_2$
1	1	1	15.0	67	11.6	11.6	110	Röntgenamorph
1	1	2	15.0	55	11.6	23.3	110	Röntgenamorph
1	1	3	15.0	43	11.6	34.9	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH}$
1	1	4	15.0	32	11.6	46.5	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH}$
1	1	5	15.0	20	11.6	58.1	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 30: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Dabei wurde zunächst PPEET eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 20 Stunden auf Reaktionstemperatur T aufgeheizt, die Temperatur wurde 24 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.

Molares Verhältnis			PPEET/ mg	$\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M NaOH/ μL	DMF/ μL	T/ $^\circ\text{C}$	Produkt
PPEET	Ni^{2+}	NaOH							
1	1	4.5	15.0	26	11.6	52	110	190	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	15.0	20	11.6	58	110	190	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5.5	15.0	14	11.6	64	110	190	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	6	15.0	9	11.6	70	110	190	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$

1	1	6.5	15.0	3	11.6	76	110	190	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	7	15.0	0	11.6	81	110	190	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	2	5	15.0	9	23.3	58	110	190	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni+NiOOH
1	3	5	15.0	0	34.9	58	110	190	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + NiOOH
1	1	4.5	15.0	26	11.6	52.3	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	5	15.0	20	11.6	58.1	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	5.5	15.0	14	11.6	64.0	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	6	15.0	9	11.6	69.8	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	6.5	15.0	3	11.6	75.6	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	1	7	15.0	0	11.6	81.4	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	2	5	15.0	9	23.3	58.1	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni+NiOOH
1	3	5	15.0	0	34.9	58.1	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni+NiOOH
1	0.5	7	15.0	3	5.8	81.4	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	0.5	6	15.0	14	5.8	69.8	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	0.5	5	15.0	26	5.8	58.1	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	0.3	7	15.0	5	3.5	81.4	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	0.3	6	15.0	17	3.5	69.8	110	210	[Ni ₃ (PPT)(H ₂ O) ₃]. 12H ₂ O + Ni
1	0.3	5	15.0	28	3.5	58.1	110	210	Röntgenamorph

Tabelle 31: Die Synthesen wurden im 48er Hochdurchsatz-Reaktorblock mit einem Reaktor-Maximalvolumen von 250 μL durchgeführt. Dabei wurde zunächst PPEET eingewogen, deionisiertes Wasser zugegeben, 2M wässrige $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung und 2M wässrige NaOH Lösung zugegeben und am Schluss organische Lösemittel zugegeben. Der Reaktor wurde innerhalb von 60 Stunden auf 190 $^\circ\text{C}$ aufgeheizt, die Temperatur wurde 45 Stunden gehalten und anschließend wurde innerhalb von 60 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.

Molares Verhältnis			PPEET/ mg	$\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ μL	2M NaOH/ μL	DMF/ μL	Produkt
PPEET	Ni^{2+}	NaOH						
1	1	5	15.0	20	11.6	58.1	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	15.0	20	11.6	58.1	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	13.0	30	10.1	50.4	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	13.0	30	10.1	50.4	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	11.0	39	8.5	42.6	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	11.0	39	8.5	42.6	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
1	1	5	9.0	48	7.0	34.9	110	Röntgenamorph
1	1	5	9.0	48	7.0	34.9	110	$[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$

7.2.7 Infrarotspektroskopische Messung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das Ergebnis der infrarotspektroskopischen Messung von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist im Folgenden gezeigt, im Spektrum sind Schwingungen der Triazolgruppe, der Phosphonat-Gruppen sowie der enthaltenen Wassermoleküle zu erkennen.

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) (Zuordnung der Banden nach Referenz [111]) = 3395 (b, H_2O), 1637 (m, b, H_2O), 1575 (m, C=C Str.), 1515 (s, b, Triazin), 1399 (w, C=C), 1371 (m C=C Str.), 1360 (m, Triazin Ring Str.), 1301 (w, C-H), 1186 (w), 1153 (w P-C Str.), 1123 (m, P=O Str.), 1074 (m), 1046 (s, P-O), 1022 (m), 980 (s, b, P-O Str.), 867 (w, C-H Def.), 845 (w, Triazin Bind.), 811 (m, C-H Def.), 711 (s, C-H Def.), 652 (w), 637 (w, Arom. Ring Def.), 602 (m, b), 550 (m, b, P-C), 511 (w), 462 (m, Arom. Ring Def.), 424 (w, P-O-H), 411 (w), 404 (w).

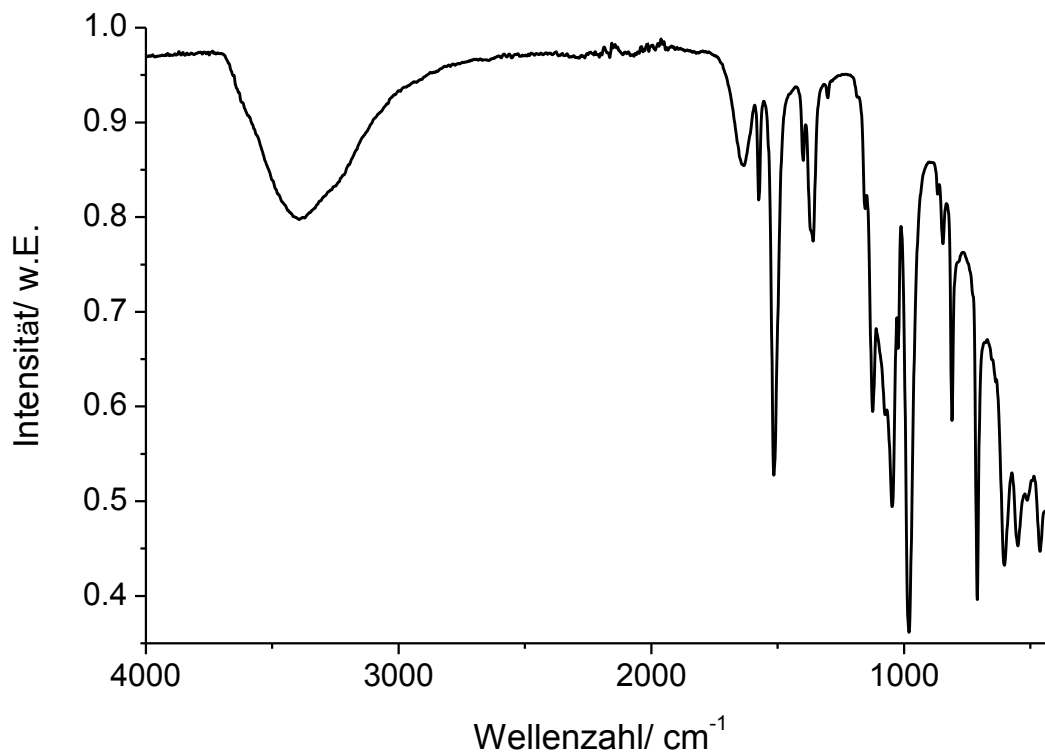


Abb. A. 50: IR-Spektrum von $[\text{Ni}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig –abgesehen von der wissenschaftlichen Betreuung durch meinen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegeben Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder wurden zur Veröffentlichung eingereicht. 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, Juli 2017