

Dissertation

Rationale Darstellung protonenleitender Koordinationspolymere

Verfasser

Thomas Homburg

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Institut für Anorganische Chemie

Kiel 2017

1. Gutachter/in: Prof. Dr. Norbert Stock
2. Gutachter/in: Prof. Dr. Michael Wark
Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2017
Zum Druck genehmigt, Kiel 16.01.2018
Gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Norbert Stock
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Januar 2014 bis November 2017 angefertigt.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	4
1 Einleitung	5
1.1 Die Energieproblematik.....	5
1.2 Funktionsweise von Brennstoffzellen	6
1.2.1 Verschiedene Brennstoffzellen und ihre Eigenschaften	7
1.2.2 Mechanismus der Protonenleitung.....	10
1.3 Koordinationspolymere (CPs).....	11
1.3.1 Carboxylat-basierte protonenleitende CPs	12
1.3.2 Metallphosphonat- und Metallsulfonat basierte protonenleitende CPs.....	16
1.3.3 Einfluss der anorganischen Baueinheit auf die Protonenleitfähigkeit	19
1.3.4 Alternative Ladungsträger.....	21
1.3.5 Anwendungen von Koordinationspolymeren in Brennstoffzellen.....	24
2 Charakterisierungsmethoden.....	25
2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	26
2.1.1 Theorie.....	26
2.1.2 Graphische Auftragung.....	28
2.1.3 Ersatzschaltbilder	29
2.1.4 Berechnung der Protonenleitfähigkeit und der Aktivierungsenergie	35
2.1.5 Probenpräparation und Messaufbau	36
2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Kristallstrukturanalyse	37
2.2.1 Strukturbestimmung an Einkristallen.....	38
2.2.2 Strukturbestimmung aus Pulverdaten	39
2.3 Gasadsorptionsmessung	41
2.3.1 Das BET-Modell	41
3 Präparative Methoden.....	43
3.1 Solvothermalsynthese	43
3.2 Synthese der Wirt-Gast Systeme	43
4 Hauptteil	45
4.1 Structure property relationships affecting the proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs.....	45
4.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehung von polaren Al-MIL-53 Verbindungen auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit	53

4.3	<i>Magnesium doped Gallium Phosphonates $Ga_{1-x}Mg_x[H_{3+x}(O_3PCH_2)_3N]$ ($x = 0, 0.20$) and the influence on proton conductivity.....</i>	59
4.4	<i>Isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate und deren Protonenleitfähigkeiten.....</i>	66
5	Zusammenfassung	80
6	Ausblick	83
7	Anhang	85
7.1	<i>Supporting Information for: Structure property relationships affecting the proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs</i>	85
7.2	<i>Synthesen und weiter Charakterisierungsdetails der polaren Al-MIL-53 Verbindungen sowie Einlagerung der Gastmoleküle</i>	109
7.3	<i>Supporting Information for: Magnesium doped Gallium Phosphonates $Ga_{1-x}Mg_x[H_{3+x}(O_3PCH_2)_3N]$ ($x = 0, 0.20$) and the influence on proton conductivity.....</i>	123
7.4	<i>Synthesen und weiter Charakterisierungsdetails der Lanthan-Phosphonatosulfonate.</i>	136
7.5	<i>Verwendete Chemikalien.....</i>	153
8	Literatur	154
9	Liste der Publikationen und Beiträge	162
	Eidesstattliche Erklärung	163
	Curriculum Vitae	164

Rationale Darstellung protonenleitender Koordinationspolymere

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Koordinationspolymere (CPs) hinsichtlich ihrer imidazol-beziehungsweise wasservermittelten Protonenleitung systematisch untersucht.

Dies geschah durch die Synthese isostruktureller Al-MIL-53-X ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}(\text{X}))]$, $\text{H}_2\text{BDC} = 1,4\text{-Benzoldicarbonsäure}$) Verbindungen mit hydrophoben ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2$) und hydrophilen Funktionalisierungen ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{COOH}$) sowie anschließender Beladung mit Imidazolmolekülen (HIm). Mittels Röntgenpulverbeugungsmessungen und Rietveld-Verfeinerung konnten die Positionen der Imidazolmoleküle (Gäste) in den Al-MIL-53-X (Wirten) Verbindungen bestimmt werden. Die wasserfreie Protonenleitung der isostrukturellen Wirt-Gast Verbindungen wurde im Anschluss durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmendem Abstand des Gastes zum Wirt die Protonenleitfähigkeit steigt. Als Konsequenz wurde die hydrophobe Verbindung Al-CAU-11 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{SDBS})]$, $\text{H}_2\text{SDBS} = 4,4'\text{-Sulfonyldibenzoessäure}$) ebenfalls mit Imidazol imprägniert und charakterisiert. Es konnten keine Ausordnung des Gastes gefunden werden, was als Abwesenheit stärkerer Wechselwirkungen zwischen dem Wirt (Al-CAU-11) und dem Gast interpretiert wird. Folgerichtig zeigte diese Wirt-Gast-Verbindung (Al-CAU-11_HIm) die höchste Protonenleitfähigkeit ($3,0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$) innerhalb der untersuchten Verbindungen.

Durch partiellen Austausch von Galliumkationen ($\text{Ga}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$) gegen Magnesiumkationen ($\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}[\text{H}_{3,20}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$) innerhalb eines Koordinationspolymers sowie der Variation der funktionellen Gruppe in isostrukturellen Verbindungen wurde der Einfluss zusätzlicher acider Protonen auf die wasservermittelte Protonenleitfähigkeit untersucht. In dem Galliumphosphonat konnte durch Röntgenpulverbeugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung und anschließender Rietveld-Verfeinerung die Dotierung mit knapp 20 % Magnesiumkationen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Anschließende Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf zusätzliche Hydrogenphosphonatgruppen nach der Dotierung mit Magnesiumkationen hin. Die EIS Untersuchung zeigt für die mit Magnesiumkationen dotierte Verbindung allerdings eine um eine Größenordnung reduzierte Protonenleitfähigkeit, im Vergleich zum nicht-dotierten Galliumphosphonat ($1,3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit). Möglicherweise ist das Linkermolekül, durch den Austausch eines dreiwertigen mit einem zweiwertigen Kation, weniger stark polarisiert und die Mobilität der Protonen ist daher an den Hydrogenphosphonatgruppen einschränkt. Ein weiterer Grund könnte in der höheren Anzahl an Hydrogenphosphonatgruppen liegen, sodass diese als Protonenakzeptor blockiert sind und somit den Protonenleitungs Pfad hemmen.

In weiterführenden Arbeiten wurden drei isostrukturelle Lanthanphosphonosulfonate synthetisiert und deren Kristallstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Weder in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L11} = [2,5\text{-Bis}(\text{phosphonomethyl})\text{-benzol-1,4-diyl}] \text{bis}(\text{methylsulfonsäure})$) noch in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_7\text{L12} = [2,4,5\text{-Tris}(\text{phosphonomethyl})\text{-phenyl}] \text{methylsulfonsäure}$) noch in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L13} = [4,5\text{-Bis}(\text{phosphonomethyl})\text{-benzol-1,2-diyl}] \text{bis}(\text{methylsulfon-säure})$) konnte eine Ausordnung der Hydrogenphosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen beobachtet werden, die funktionellen Gruppen sind somit statistisch eingebaut. Die Verbindungen $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ konnten zusätzlich mit TGA, IR-Spektroskopie, EDX-Spektroskopie und EIS charakterisiert werden. Die gemessenen Protonenleitfähigkeitswerte für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ liegen zwischen $3,6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $4,0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (95 % rh) mit einer Aktivierungsenergie von 0,43 eV. Für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ wurde eine etwas geringere Aktivierungsenergie von 0,30 eV berechnet, was sich auch in der um zwei Größenordnungen höheren Leitfähigkeit von $4,2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$

(95 % rh) sowie $1,3 \times 10^{-4}$ S/cm bei 30 °C widerspiegelt und in beiden Fällen für eine Protonenleitung nach einem Grotthuss-Mechanismus spricht. Trotz der geringeren Anzahl acider Protonen pro Formeleinheit zeigt $[\text{La}_4(\text{H}_2\mathbf{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ eine höhere Leitfähigkeit als $[\text{La}_4(\text{H}_3\mathbf{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Dies könnte möglicherweise mit der identischen Anzahl an Protonendonatoren (Hydrogenphosphonatgruppen) und -akzeptoren (Sulfonatgruppen) in $[\text{La}_4(\text{H}_2\mathbf{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ zusammenhängen. Die so einen regelmäßigen Protonenleitungspfad in der Kristallstruktur ermöglichen.

Rational Design of Proton Conducting Coordination Polymers

Within the scope of this thesis, the proton conductivity of coordination polymers (CPs) was systematically investigated towards the imidazole-based conductivity as well as the influence of additional acidic protons in a water-driven proton conductivity.

In doing so, isostructural Al-MIL-53-X compounds ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}(\text{X}))]$, H_2BDC = 1,4-benzenedicarboxylic acid) were synthesized with hydrophobic ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2$) and hydrophilic ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{COOH}$) groups. After full characterization, the hosts (Al-MIL-53-X) were loaded with imidazole (HIm, guest) molecules. The positions of the guest molecules within the hosts were localized by Rietveld refinement of PXRD data. Hereinafter, the Al-MIL-53-X_HIm host-guest compounds were further characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under exclusion of water. It was found that an increasing distance of the guest molecule to the host goes along with an increasing proton conductivity of the compound. Based on these results, the hydrophobic host Al-CAU-11 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{SDBS})]$, H_2SDBS = 4,4'-sulfonyldibenzoic acid) was impregnated with HIm and fully characterized as well. The distance between the host and the guest were the largest within this study ($\geq 3,4 \text{ \AA}$). Consequently, this compound showed the highest proton conductivity ($3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at $110 \text{ }^\circ\text{C}$) among the compounds within this project.

In order to investigate the influence of the amount of acidic protons on the proton conductivity, two gallium phosphonates were synthesized. One with exclusively gallium cations ($\text{Ga}[\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$) and the isostructural compound where the gallium cations were partly replaced by magnesium cations ($\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}[\text{H}_{3,20}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$). This approach should lead to additional acidic protons within the compound due to charge compensation. Using PXRD data with synchrotron radiation followed by Rietveld refinement, the successful doping of 20 % magnesium was proven. In addition solid state NMR-spectroscopy data revealed that more phosphonate groups are protonated in the magnesium doped compound, as expected due to charge compensation. However, evaluation of EIS data yield to a reduced proton conductivity for the magnesium doped compound of one order of magnitude compared to the non-doped gallium phosphonate ($1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ and 100 % relative humidity (rh)). It is suggested that the electronic and ionic properties of the magnesium cations have a determining impact on the movements of the charge carriers within the doped CP. Since the implementation of magnesium cations leads to a decrease of proton acceptor groups, proton transfer within the structure might be compromised as well.

To further investigate the influence of additional acidic protons, three isostructural lanthanum phosphonosulfonates were synthesized and the crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction. Due to statistical incorporation of phosphonate and sulfonate groups within $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L11}$ = [2,5-bis(phosphonomethyl)-benzene-1,4-diyl]bis(methylsulfonic acid)) and $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_7\text{L12}$ = [2,4,5-tris(phosphonomethyl)phenyl]methylsulfonic acid) as well as in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L13}$ = [4,5-bis(phosphonomethyl)-benzene-1,2-diyl]bis(methylsulfonic acid)) the sulfur and phosphorus atoms were refined with an occupancy of 0.25 and 0.75 for $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and 0.5/0.5 for $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, respectively. Furthermore, $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ were characterized by EIS at 95 % rh. While proton conductivity values for $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were between $3.6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and $4.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ at $70 \text{ }^\circ\text{C}$, the conductivity of $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ was about two orders of magnitudes higher ($1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at $70 \text{ }^\circ\text{C}$). The resulting activation energies were 0.43 eV for $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and 0.30 eV for $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, which both indicates a proton

transport by the Grotthuss mechanism. Even though $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ has fewer acidic protons per formula unit, the resulting conductivity is higher. This might be explained by the equal number of proton donors (hydrogen phosphonate groups) and acceptors (sulfonate groups), allowing a more efficient proton path.

"Physics makes us all its bitches"

Of Montreal

Danksagung

Aufgrund unterschiedlichster Beiträge und Unterstützung möchte ich den folgenden Personen meinen tiefsten Dank für die erfolgreiche Zusammenstellung dieser Arbeit zusichern:

Andrew Kentaro Inge, Ben Gelfand, Bernd Werner, Britta Bahn, Caro Hartwig, Christian Lasar, Christian Brahms, Christian Näther, Corinna Krause, Cornelia Möller, Dana Krause, Dana Reichman, David Westfal, Dereje Hailu Taffa, Fabian Hesse, Florian Meyer, Garima Lal, George Shimizu, Hartmut Pietsch, Helge Reinsch, Henning Lühmann, Ingrid Homburg, Inke Jess, Jared Taylor, Jaqueline Pick, Jenni Derlin, Judith Bihl, Kamila Bladek, Kate Watts, Kalle Homburg, Konrad Wolkersdörfer, Lena Petersen, Lisa Mahnke, Lisa Schindler, Maja Schinköthe, Malte Behrens, Martin Albat, Martin Goduscheit, Max Fischer, Maximilian Hempel, Michael Bartz, Michael Wark, Michael Wendt, Milan Köppen, Mitchell Bordelon, Momme Buchholz, Nicole Lenkering, Nisha Padel, Norbert Stock, Norman Wong, Ole Beyer, Rainer Bölts, Ralf Suren, Roger Mah, Steve Waitschat, Stefan Zander, Stephanie Pehlke, Thomas Weyrich, Timo Rhauderwik, Ulrich Lüning, Wilke Dononelli sowie dem Deutschen Akademischer Austauschdienst und der Deutsche Bundesstiftung Umwelt für finanzielle und ideelle Unterstützung.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Querschnittsfläche	R_{Ω}	Ohm'scher Widerstand
a_s	spezifische Oberfläche	SBU	Secondary building unit
AC	Alternating current, Wechselstrom	SEM	Scanning electron microscopy
BET	Brunauer-Emmett-Teller	STP	Standardtemperatur und -druck
C	Kapazität des Kondensators	t	Zeit
CAU	Christian-Albrechts-Universität	T	Temperatur
CIF	Crystallographic Information File	TG	Thermogravimetrie
CP	Coordination Polymer	U	Spannung
CPE	Constant phase element	UiO	Universität Oslo
DC	Direct current, Gleichstrom	UV	Ultraviolett
DMF	Dimethylformamid	PXRD	Powder X-ray diffraction
DTA	Differenz-Thermoanalyse	Z	Impedanz/Wechselstromwiderstand
EA	Elementaranalyse	Θ	Adsorptionsplätze
(E)IS	(Elektrochemische) Impedanzspektroskopie	λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
EtOH	Ethanol	σ	Protonenleitfähigkeit
E_A	Aktivierungsenergie	φ	Phasenverschiebung
f	Frequenz	ω	Kreisfrequenz
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot	Z	Betrag der Impedanz
GoF	Goodness of Fit		
h	Planck'sches Wirkungsquantum		
hkl	Miller indices		
I	Stromstärke		
IL	Ionic liquid		
IBU	Inorganic Building Unit		
Im(Z)	Imaginärteil der Impedanz		
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry		
L	Induktivität		
Lit.	Literatur		
M	Masse		
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier		
MOF	Metal Organic Framework		
N_A	Avogadro-Zahl		
n	Stoffmenge		
n_a	adsorbierte Stoffmenge		
NMR	nuclear magnetic resonance		
p	Druck		
p_0	Sättigungsdampfdruck		
PCP	Porous Coordination Polymer		
PEM	Proton exchange membrane		
p_i	Partialdruck des Gases		
R	allgemeine Gaskonstante		
Re(Z)	Realteil der Impedanz		
rh	Relative humidity, relative Luftfeuchtigkeit		

1 EINLEITUNG

1.1 Die Energieproblematik

Seit den frühen Tagen der industriellen Revolution wurde die Menschheit an die scheinbar günstige und unbegrenzte Nutzung von fossilen Brennstoffen als Energieträger gewöhnt. War damals der Gebrauch hauptsächlich auf Dampfmaschinen begrenzt, um für die Entlastung der Arbeiter und eine höhere Produktivität zu sorgen, ist im Zuge der technischen Innovationen im letzten Jahrhundert der Privatsektor einer der Hauptkonsumenten geworden. So verzichten bis heute weder die Bevölkerung der industrialisierten Welt, noch die Bewohner der Schwellenländer, auf günstige und universell verfügbare, elektrische, chemische oder physikalische Energie.^{1,2} Da die Ressourcen Erdöl und Erdgas sowohl endlich sind, als auch ökologisch einen negativen Einfluss auf Mensch und Natur haben, ist es notwendig, regenerative und umweltfreundliche Alternativen zu entwickeln.³⁻⁷ Eines der zentralen Themen des 21. Jahrhunderts ist daher die Bereitstellung, Speicherung und Verteilung von Energie. In Abhängigkeit der regionalen Gegebenheiten sind dabei unterschiedliche Umwandlungsformen von natürlichen und regenerativen Energien entwickelt worden. Sowohl die in Kalifornien vorherrschende Nutzung von Sonnenenergie, als auch die in Norddeutschland naheliegende Anwendung von Windkraftanlagen sind dabei mit starken Fluktuationen des jeweiligen Energieträgers konfrontiert.⁸ Abgesehen von der Tatsache, dass die Nutzung unterschiedlicher natürlicher Ressourcen vorteilhaft ist, ist es vor allem von großer Bedeutung, Energiespitzen (an besonders sonnigen oder windigen Tagen) für den späteren Bedarfsfall zu speichern. Auch im Fall der Speicherung von Energie ist eine hohe Diversität an Speichermedien notwendig, um möglichst flexibel auf äußere Gegebenheiten zu reagieren. Die offensichtlichste und flexibelste Art der elektrischen Energiespeicherung ist die Batterie. Um größere Energieüberschüsse zu speichern, sowie schnellen Energietransfer zu gewährleisten, wird darüber hinaus die Umwandlung von elektrischer Energie in Brennstoffe diskutiert.^{9, 10} Eine Möglichkeit, dies zu realisieren bietet die Elektrolyse. In diesem Prozess wird Wasser (H_2O) unter Einsatz von Energie katalytisch in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) gespalten. In diesem System dient der Wasserstoff als Energieträger, kann gespeichert und bei Bedarf mit Hilfe einer Brennstoffzelle in elektrische Energie umgewandelt werden (Abbildung 1-1).

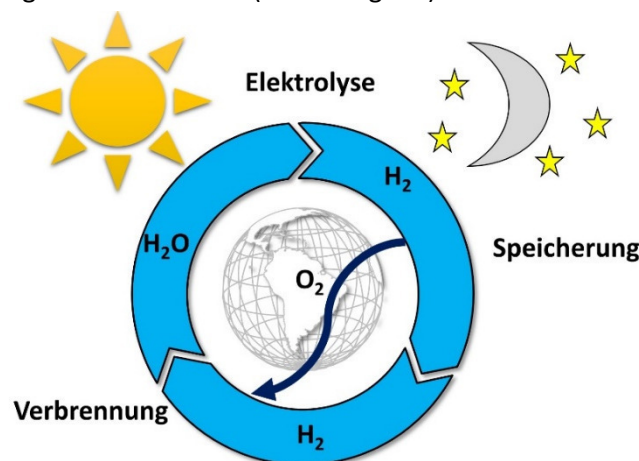


Abbildung 1-1: Energiezyklus auf Basis von Wasser und Wasserstoff als Energieträger. Dabei wird Wasser mittels Elektrolyse in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) umgewandelt. Während des Verbrennungsvorgangs ($H_2 + O_2$) wird dann die gespeicherte chemische Energie wieder in elektrische Energie umgewandelt.

Allerdings liegt der derzeit maximale Wirkungsgrad (genutzte Energie dividiert durch die zugeführte Energie) einer H₂ basierten Brennstoffzelle mit ca. 40 % deutlich unter der einer Lithium-Ionen Batterie (ca. 90 %).¹¹⁻¹⁶ Dieser Nachteil der Brennstoffzelle wird durch die weniger materialintensiven Zellaufbau sowie der wegfallenden Ladezeit ausgeglichen. Somit ist es eine Frage der jeweiligen Einsatzfelder, welche Art der elektrochemischen Energiespeicher beziehungsweise Energiewandler in der Praxis Verwendung finden.¹⁷ Beiden Systemen ist jedoch gleich, dass noch viel Forschungsbedarf besteht, um die Techniken für eine breite Anzahl von Anwendungen zur Verfügung zu stellen.

1.2 Funktionsweise von Brennstoffzellen

In einer Brennstoffzelle reagiert eine kontinuierlich zugeführte Energieträger (zum Beispiel Wasserstoff) mit einem Oxidationsmittel (Sauerstoff), es entstehen Wasser, Strom und Wärme.¹⁸ Diese Reaktion, bei der chemisch gebundene Energie in elektrische Energie umgewandelt wird, ist katalytisch kontrolliert. Aufgrund der fast emissionsfreien Betriebsweise gelten wasserstoffbasierte Brennstoffzellen als Zukunftstechnologie, sowohl für die Stromversorgung elektrischer Endgeräte als auch für Automobile.

Diese Form der Energieumwandlung wird bereits seit den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts u.a. in U-Booten sowie in der Raumfahrt verwendet. Im Zuge des wachsenden Bedarfs an alternativen Treibstoffen ist diese Technologie auch in den Fokus der privaten Mobilität gerückt. Hierbei sind u.a. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) mit Wasserstoff und Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) mit Methanol (CH₃OH) als Energieträger denkbar, letztere beinhaltet die Spaltung von Methanol in CO und 2 H₂ (siehe 1.2.1).¹⁹ Allerdings müssten für den Einsatz von Wasserstoff neue effiziente Methoden für die Speicherung und den Transport zunächst noch etabliert werden, wohingegen bei der Verwendung von Methanol oder Ethanol vorhandene Infrastrukturen wie Fernleitungen (Pipelines) weiter genutzt werden könnten. Aber auch Biogas als erneuerbarer Kraftstoff ist mit einem modifizierten Anforderungsprofil an die Technik eine bereits genutzte Alternative (Tabelle 1-1, Abschnitt 1.2.1). Für die Nutzung dieser potenziell regenerativen Treibstoffe werden mobile Ionen (z. B. H⁺ oder O²⁻) für den Ladungstransport innerhalb der Elektrolytmembran benötigt (Abbildung 1-2).

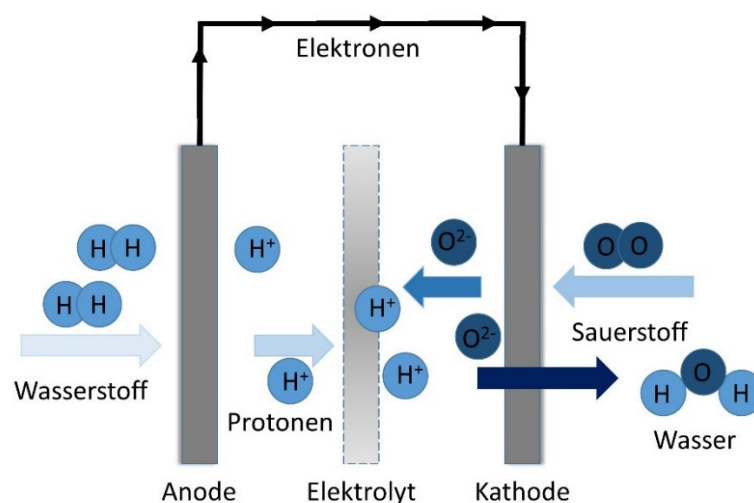


Abbildung 1-2: Vereinfachte Darstellung einer Brennstoffzelle (PEMFC). An der Anode wird Wasserstoff oxidiert, die Elektronen werden dabei von der Halbzelle abgeleitet und fließen über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode. Mittels einer semi-permeablen Membran (Elektrolyt) soll sichergestellt werden, dass nur Protonen zur Kathode diffundieren können. Der Sauerstoff an der Kathode wird durch Aufnahme der Elektronen reduziert. Das dabei entstehende Sauerstoff-Ion (O²⁻) reagiert mit zwei Protonen zu Wasser.

Im Falle der PEMFC wird an der katalytisch aktiven Anode Wasserstoff oxidiert und die dabei entstehenden Oxonium-Ionen beziehungsweise Protonen ($2 \text{ H}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ e}^- + 4 \text{ H}_3\text{O}^+$) wandern durch eine Elektrolyt-Membran zur katalytisch aktiven Kathode ($\text{O}_2 + 4 \text{ e}^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ OH}^-$), wo Sauerstoff-Ionen mit Protonen zu Wasser reagieren. Die bei der Oxidation von Wasserstoff frei werdenden Elektronen (e^-) fließen durch einen externen Stromkreis zur Kathode und reduzieren dort den Sauerstoff. Das dabei entstehende Elektrodenpotential und die dadurch hervorgerufene Potentialdifferenz ist die treibende Kraft der Brennstoffzellenreaktion. Die chemisch gebundene Energie wird somit in elektrische Energie umgewandelt. Je nach Elektrolyt und Aufbau der Brennstoffzelle ist es möglich, dass die Sauerstoff-Ionen zur Anode wandern und dort mit den Protonen zu Wasser reagieren.

Die Entwicklung effizienterer Brennstoffzellen wird von vielen, auch industriellen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Ansätzen verfolgt (Tabelle 1-1). So wird versucht, temperaturtolerantere Elektrolyt-Membranen (25 – 200 °C) zu etablieren, die zudem über eine hohe Protonenleitfähigkeit verfügen (über 0,1 S/cm) und keine Permeabilität gegenüber des eingesetzten Brennstoffes aufweisen.²⁰ Dazu werden Materialien benötigt, die eine möglichst geringe Aktivierungsenergie für den Protonentransport aufweisen, da durch diese der Transport weniger von der Temperatur beeinflusst wird. Beispielsweise weist Nafion eine Aktivierungsenergie (E_a) von 0,22 eV auf.^{21, 22}

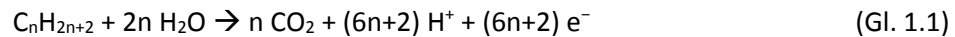
Tabelle 1-1: Verschiedene Brennstoffzellen und ihre Eigenschaften.²³⁻²⁷

	Bezeichnung	Betriebstemp.	Elektrolyt	Brennstoff
AFC	Alkalische-Brennstoffzelle	80 °C	Kalilauge	Wasserstoff
LT-PEMFC	Niedertemp.-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	80 °C	Festpolymer	Wasserstoff
HT-PEMFC	Hochtemp.-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	100–200 °C	Festpolymer	Wasserstoff
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle	70–90 °C	Festpolymer	Methanol
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle	200 °C	Phosphorsäure	Erdgas
MCFC	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle	650 °C	Natriumcarbonat	Erdgas, Biogas
OFC	Oxidkeramische-Brennstoffzelle	1000 °C	Zirkoniumdioxid	Erdgas, Biogas

1.2.1 Verschiedene Brennstoffzellen und ihre Eigenschaften

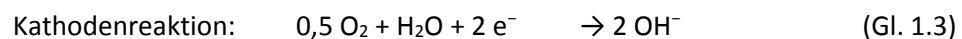
Die Entwicklung galvanischer Brennstoffzellen ist seit über 100 Jahren Gegenstand der Forschung.²⁸ In den ersten Arbeiten zu diesem Thema wurden Metalle und Wasserstoff als elektrochemische Brennstoffe verwendet. Bei der Weiterentwicklung dieser Systeme sind auch Zellen mit Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen als Brennstoffe konstruiert worden.²³⁻²⁷ Diese können sowohl direkt oder nach erfolgter Reformierung mit Wasserdampf (zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) in einer Brennstoffzelle verwendet werden. In diesem Fall bilden sich die Nebenprodukte CO_2 und gegebenenfalls kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Allerdings findet keine Verbrennungsreaktion statt, sodass keine Stickstoffoxide (NO_x) erzeugt werden. Des Weiteren sind alle Brennstoffzellen äußerst empfindlich gegenüber Schwefel, was eine vorherige Aufreinigung erforderlich macht, dafür aber den Ausstoß von Schwefeldioxid (SO_2) eliminiert.^{12, 29} Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen ist ein

Reformierungsschritt notwendig, sodass sich die katalysierte Verbrennungsreaktion für Alkane als folgende Brutto-Elektrodenreaktion zusammenfassen lässt:

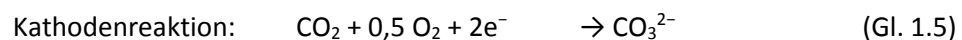


Die Protonen wandern dann zu Kathode, wo sie, analog zur PEMFC, zu Wasser reagieren. Die Anodenreaktion von Wasserstoff (PEMFC) beziehungsweise Methanol (DMFC) basierten Brennstoffzellen ist die direkte Oxidation des Treibstoffes. Jeder Brennstoff hat unterschiedliche Anforderungen an die Katalysatoren und verschiedene Teilreaktionen, die es zu berücksichtigen gilt. Der Fokus im folgenden Abschnitt liegt allerdings auf der Elektrolytmatrix und dem damit verbundenen Ladungsträger.

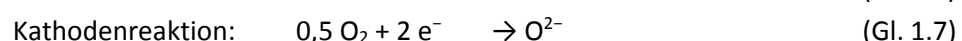
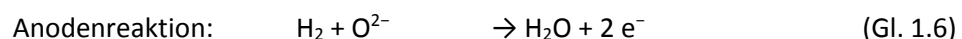
Die Alkalische-Brennstoffzelle (AFC) benutzt als Elektrolyten häufig eine KOH Lösung, dabei handelt es sich um ein relativ stabiles System, bei dem außerdem preiswerte Katalysatoren benutzt werden können. Der Elektrolyt ist jedoch sehr empfindlich gegenüber Verschmutzungen: Bereits kleinste Mengen (ppm) CO_2 führt zu einer Nebenreaktion ($\text{CO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), welche die Funktion der Brennstoffzelle beeinträchtigt. Außerdem mindert der sehr korrosive Elektrolyt die Lebensdauer der Brennstoffzelle.^{30, 31} Die entsprechenden Teilreaktionen lauten:



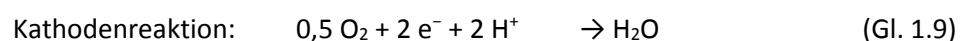
Die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) basiert ebenfalls auf anionischen Ladungsträgern in der Elektrolytmatrix. Durch den Einsatz von Alkalicarbonaten (Li_2CO_3 oder K_2CO_3) als Elektrolyt sind höhere Temperaturen (um die $650 \text{ }^\circ\text{C}$) nötig, um diesen zu mobilisieren. Die Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) wandern bei diesem Aufbau von der Kathode zur Anode. An der Anode reagiert das Carbonat mit H^+ -Ionen zur Kohlensäure (H_2CO_3), welche direkt in Wasser und Kohlendioxid zerfällt. Um den Carbonat-Kreislauf aufrecht zu erhalten, muss permanent Kohlendioxid in den Luftstrom, der zur Kathode führt, beigemischt werden. Allerdings wird durch die Wassergas-Konvertierungsreaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) eine CO-Vergiftung des Katalysators verhindert und das CO reagiert als indirekte Energiequelle.³²⁻³⁴ Die Anoden- und Kathodenreaktionen lauten wie folgt:



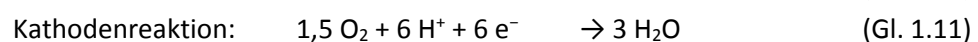
Das Anforderungsprofil an die Temperaturbeständigkeit der Materialien steigt weiter bei dem Einsatz von Oxidkeramischen-Brennstoffzellen (SOFC), welche bei Temperaturen um die $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden. Als keramischer Festelektrolyt wird meist Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$) verwendet. Durch das Y_2O_3 entstehen Defekte im Zirkoniumdioxid-Kristallgitter, welche bei hohen Temperaturen das Wandern der Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) ermöglichen. So wird der feste Elektrolyt leitfähig. Die Sauerstoff-Ionen reagieren sowohl mit dem Wasserstoff zu Wasser als auch mit dem CO zu CO_2 , zusätzlich findet eine Wassergas-Konvertierungsreaktion statt. Die Kathodenseite arbeitet mit (Luft-) Sauerstoff. Neben Wasserstoff können auch kohlenwasserstoffhaltige Gase (Erdgas, Biogas) verwendet werden. Der Anwendungsbereich der SOFC liegt in Kraftwerken und der Kraft-Wärme-Kopplung.^{29, 35} Die Teilreaktionen sind:



Deutlich mildere Temperaturen ($\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$) sind bei der Inbetriebnahme von Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) notwendig. Durch die Verwendung einer Säure können, anders als bei der AFC, auch direkt Kohlenwasserstoffe als Brenngase eingesetzt werden, da das CO_2 mit diesen nicht reagiert. Überwiegend wird die PAFC mit Wasserstoff aus reformiertem Erdgas und Luftsauerstoff betrieben. Der Elektrolyt (nahe 100 % H_3PO_4) wird in einem porösen Kunststoffvlies aufgesaugt und zwischen zwei Elektroden geklemmt. Mit dem Nachteil, dass bei einem zu hohen Wassergehalt die Phosphorsäure aus der Membran ausgetragen und somit die Leitfähigkeit negativ beeinträchtigt wird. Der Wirkungsgrad der PAFC ist aufgrund reduzierter Kathodenleistung nicht herausragend hoch, hat jedoch wegen der hohen CO Toleranz der Anode ($\sim 5\%$) eine industrielle Bedeutung.^{24, 36, 37} Die Anoden- und Kathodenreaktion sind Gl. 1.8 und Gl. 1.9 zu entnehmen.



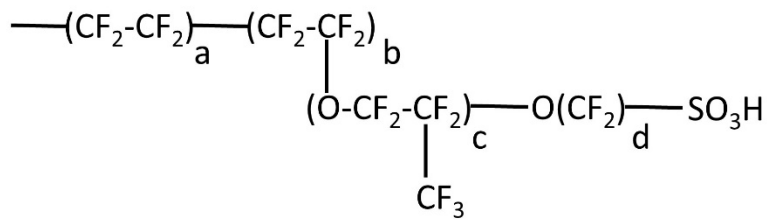
In der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird das Methanol katalytisch bei ca. $80 - 120\text{ }^\circ\text{C}$ ohne vorherige Reformierung an der Anode gespalten. Die elektrochemische Oxidation von Methanol an Platin verläuft über mehrere Teilreaktionen, im letzten Schritt wird CO auf der Platinoberfläche adsorbiert ($\text{Pt} - \text{CO}$).³⁸⁻⁴² Eine weitere Oxidation des $\text{Pt} - \text{CO}$ zu CO_2 mit dem Sauerstoff des Wassers kann nicht erfolgen. Um dieser Vergiftung des Katalysators entgegen zu wirken, wird Ruthenium als Co-Katalysator verwendet. An der Grenzfläche Ruthenium/Platin wird das adsorbierte CO zu CO_2 oxidiert und kann aus dem Reaktionsraum diffundieren.⁴³ Die beiden separierten Reaktionsschritte lauten:



Eines der Hauptprobleme bei der Verwendung einer DMFC ist die Methanolpermeation durch die Membran. Das Methanol steht auf der Anodenseite nicht mehr als Brennstoff zur Verfügung, wodurch der Nutzungsgrad der Zelle gesenkt wird. Außerdem führt die Oxidation des Methanols auf der Kathodenseite zu einem Mischpotential, was den Spannungswirkungsgrad der Zelle absenkt.

Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (LT-/HT-PEMFC) nutzen den Wasserstoff als primären Energieträger. Dies liefert den Vorteil eines hohen Wirkungsgrades und niedrigen Betriebstemperaturen (ca. $30-80\text{ }^\circ\text{C}$). Nachteilig hierbei sind jedoch der geringe Siedepunkt (Sdp. $-253\text{ }^\circ\text{C}$) und die potenzielle Explosionsgefahr des Wasserstoffes.⁴⁴

In traditionellen Brennstoffzellen wird ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (Nafion) als Elektrolyt und protonenleitfähige Membran (bei $80\text{ }^\circ\text{C} \sim 0,1\text{ S/cm}$) mit Wasser als Ladungsträger, verwendet (Abbildung 1-3). Die Darstellung von Nafion ist kostenintensiv und basiert auf der Polymerisierung von Tetrafluorethylen und Perfluoralkylvinylether, wobei letzteres als Sulfonylfluorid vorliegt. Um die Sulfonylgruppen in die entsprechenden Sulfonate zu überführen, wird das Polymer in wässriger NaOH -Lösung erhitzt und im Anschluss protoniert.^{45, 46} Allerdings können Nafion basierte Brennstoffzellen aufgrund des Dehydratisierens der Membran nur bis Temperaturen von ca. $80\text{ }^\circ\text{C}$ Anwendungsbezogen verwendet werden da sie auf Wassermoleküle als Ladungsträger angewiesen sind.²²



Nafion® a=5-13, b=1000, c≥1, d=2

Abbildung 1-3: Ausschnitt der Struktur eines Nafion Polymers.

Erste Erfolge im Bestreben, die Temperaturtoleranz sowie die Stabilität etablierter Polymere zu erhöhen, wurden durch den Einsatz von Komposit-Membranen erreicht. So sind erfolgreiche Versuche mit Säuren (H_3PO_4 , H_2SO_4) dotierten Polymermembran bei Temperaturen über $150\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Brennstoffzelle bekannt.⁴⁷ Das nicht erforderliche Wassermanagement ist beim Betrieb solcher Komposit-Membranen in HT-PEMFC ein wesentlicher Vorteil und steigert auf Grund der erhöhten Betriebstemperatur auch das Wärmemanagement. Ein Nachteil liegt jedoch in der Degradation bei tiefen Temperaturen (z. B. beim Anlassen der Brennstoffzelle), da bei solchen Betriebszuständen flüssiges Wasser als Produkt entsteht und somit die Gefahr des Auswaschens der Phosphorsäure besteht. Insbesondere Temperaturwechselzyklen ($40 - 160\text{ }^\circ\text{C}$) führen zu irreversiblen Spannungsverlusten.⁴⁸

Im Allgemeinen werden bei solchen Komposit-Membranen literaturbekannte Polymere modifiziert, sodass sie nicht mehr auf den Ladungsträger Wasser angewiesen sind oder aber Additive enthalten, die wasserspeichernd wirken.⁴⁹ In der Forschung sind Perfluorsulfonsäure (zum Beispiel Nafion) oder sulfonierte Polyetheretherketone (z. B. S-PEEK) Ausgangsstoffe die dann mit einem Füllstoff imprägniert werden. Die häufigsten Füllstoffe sind: i) nicht wässrige, schwach flüchtige Lösungsmittel (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Imidazol, ionische Flüssigkeiten)⁵⁰⁻⁵⁷ ii) Metalloxide (TiO_2 , Al_2O_3 , BaZrO_3 , FeOOH , SiO_2)⁵⁸⁻⁶¹ oder iii) Koordinationspolymere (ZIF-8, MCM-41, $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})]$, MIL-101-NH₂, siehe 1.3.5).⁶²⁻⁶⁶

Um auch tatsächlich als Option für die Anwendung in einer Brennstoffzelle in Frage zu kommen, muss eine Membran noch weitere Kriterien erfüllen.⁴⁹ Dazu gehören hauptsächlich: (1) eine hohe Protonenleitfähigkeit mit minimalen Widerstand und keiner elektrischen Leitfähigkeit; (2) mechanische, chemische und elektrochemische Stabilität bei Betriebstemperatur; (3) kein Übertritt von Gasen von der Anode zur Kathode oder anders herum.

Es konnte bereits gezeigt werden, dass Koordinationspolymere (CPs) sowohl als Additiv als auch als selbständige Membran diese Anforderungen erfüllen können.^{64, 67-71}

1.2.2 Mechanismus der Protonenleitung

Protonenleitung kann entweder nach dem des i) Grotthuss-Mechanismus oder ii) Vehikel-Mechanismus stattfinden, wobei sich beide in ihrer Aktivierungsenergie (i) $0,1 - 0,5\text{ eV}$ und ii) $>0,5\text{ eV}$ unterscheiden (siehe 2.3.4).^{72, 73} Der Grotthuss-Mechanismus kann am Beispiel einer wasservermittelten Leitung erklärt werden. In Abbildung 1-4 wird deutlich, dass der Ladungstransport durch das Auflösen und Knüpfen von Bindungen zwischen Oxonium-Ionen (H_3O^+) und Wasser stattfindet. Das Auflösen einer kovalenten Bindung zwischen dem Proton (H1) und dem Sauerstoff (O1) desselben Oxonium-Ions geht mit der Knüpfung einer kovalenten Bindung aus einer ehemaligen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem abgespaltenen Proton (H1) und dem Sauerstoffatom (O2)

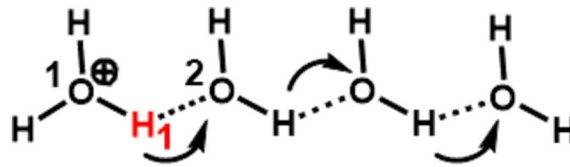


Abbildung 1-4: Grotthuss-Mechanismus der Protonenleitung. Dabei werden kovalente Bindungen (zwischen H1 und O1) gebrochen und neue kovalente Bindungen aus vorherigen Wasserstoffbrückenbindungen (zwischen H1 und O2) eines benachbarten Wassermoleküles geknüpft.

eines benachbarten Wassermoleküles einher. Gleichzeitig wird ein Proton des jetzt protonierten Wassermoleküles an ein drittes weitergegeben. Der Ladungstransport findet durch sogenanntes "Umklappen" der kovalenten Bindungen zwischen den O- und H-Atomen benachbarter Wassermoleküle statt. Diese historische Sichtweise ist vereinfacht dargestellt und lässt sich wissenschaftlich korrekt mit dem Auftreten von Wasserklustern, wie Zundel-Ionen (H_5O_2^+) oder Eigen-Ionen (H_9O_4^+), innerhalb derer die Reorganisation der Bindungen stattfindet, darstellen.^{74, 75} Dadurch wird deutlich, dass das Auftreten einer Volumenphase vorteilhaft für die Protonenleitung ist, wohingegen die Leitung an der Oberfläche durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung, wie zum Beispiel mit den Sulfonatgruppen im Nafion, verlangsamt wird.⁷⁶ Es wird geschätzt, dass 90 % des Protonentransportes in Nafion durch das Lösen und Knüpfen von Bindungen stattfindet.⁷⁷

Dementsprechend ist der Beitrag des Vehikel-Mechanismus in der Nafion Membran weniger signifikant, da nur ca. 10 % der Ladung durch die Diffusion von hydratisierten Protonen (H_3O^+ , H_5O_2^+) durch die Polymermembran transportiert wird.⁷⁸ Dieser Mechanismus wird bei niedriger, relativer Luftfeuchtigkeit innerhalb der Membran wichtiger, da die notwendigen Wasserstoffbrückenbindungen für den Grotthuss-Mechanismus nicht mehr zur Verfügung stehen. Jedoch ist der Vehikel-Mechanismus auch auf Wassermoleküle als Ladungsträger in der Membran angewiesen.⁷⁸ Daraus lässt sich die Abhängigkeit der Protonenleitung in Nafion von der relativen Luftfeuchtigkeit (rh) ableiten.

1.3 Koordinationspolymere (CPs)

Die Bezeichnung „Koordinationspolymer“ (Coordination Polymers = CPs) wird als Oberbegriff verwendet, welcher Koordinationsnetzwerke als Untergruppe der Koordinationspolymere beinhaltet und Metall-organischen Gerüstverbindungen (Metal-Organic Frameworks = MOFs) wiederum als Untergruppe der Koordinationsnetzwerke definiert. Bei den Koordinationspolymeren kann es sich sowohl um unporöse, als auch um poröse (Porous Coordination Polymers = PCPs) handeln. Die Definition MOF beinhaltet potenzielle Hohlräume, ohne dass diese durch physikalische Messungen der Porosität tatsächlich nachgewiesen werden müssen.⁷⁹

Anorganische Baueinheiten, die aus Metallclustern oder Metallionen bestehen (Inorganic Building Units = IBUs), bilden zusammen mit organischen Molekülen (Linkern) eine Struktur, welche als ein-, zwei- oder dreidimensionales Netzwerk angesehen werden kann. In diesen Netzwerken werden die IBUs als Knotenpunkte beschrieben, die durch Linker miteinander verknüpft sind. Ein genauerer Blick auf die IBUs verdeutlicht die unterschiedlichen Koordinationssphären selbiger. So lässt sich die Struktur der IBU von MOF-5⁸⁰ als vier ZnO_4 -Tetraeder, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind, beschreiben; die IBU in HKUST-1⁸¹ weist zwei quadratische CuO_5 -Pyramiden auf; MIL-101⁸² enthält drei verzerrte MO_6 -Oktaeder, die ebenfalls über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind und UiO-66⁸³ basiert auf sechs kantenverknüpften, quadratischen MO_8 -Antiprismen. Bei dieser Betrachtung werden die Verknüpfungen der Einheiten durch die Linker und deren Extension nicht berücksichtigt.

Die für die Verknüpfung verantwortlichen Linker verfügen über mindestens zwei koordinierende Gruppen, bei denen es sich häufig um Carbon-, Sulfon-, Phosphonsäuren oder Amine handelt, die dann zu den korrespondierenden Carboxylaten, Sulfonaten oder Phosphonaten werden. Die genannten koordinierenden Gruppen unterscheiden sich in der Anzahl der Ligandenatome und möglicherweise der Ladung (siehe 1.3.1 und 1.3.2). Des Weiteren können neben den Koordinationsbindungen (ca. 45-550 kJ/mol) auch Wasserstoffbrückenbindungen (ca. 15-25 kJ/mol) oder π - π - Wechselwirkungen (ca. 5-10 kJ/mol) zur Ausbildung einer Überstruktur beitragen.⁸⁴⁻⁸⁹

Durch wohl überlegten Einsatz der Linker und Metalle ist eine gezielte Steuerung innerhalb gewisser Begrenzungen der Produktbildung realisierbar.⁹⁰ Dies ermöglicht die Synthese von isoretikulären (lat.: netzartig, das Netz betreffend) Koordinationspolymeren. So können durch den Einbau von Liganden mit gleicher Geometrie (z. B. linear), aber unterschiedlicher Länge oder zusätzlichen, nicht koordinierenden funktionalen Gruppen (z. B. -Br, -NO₂, -OH), modifizierte Verbindungen abgeleitet werden.⁹¹ Die Porengröße und -funktionalität lässt sich damit über die Wahl der Linkermoleküle steuern. Des Weiteren ermöglicht die Variation der organischen, nicht koordinierenden Reste eine Einstellung der Porengröße, beziehungsweise Zugänglichkeit, sowie der Oberflächenfunktionalität.⁹²⁹³ Diese funktionellen Gruppen können ebenfalls oft postsynthetisch weiter modifiziert werden.⁹⁴⁻⁹⁶ Daher werden diese Materialien für ihren Einsatz u.a. in der Gasspeicherung, Stofftrennung, Katalyse oder auch als Membran in Brennstoffzellen untersucht.⁹⁷

Besonders für einen grundlegenden Erkenntnisgewinn sind diese CPs von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Kristallinität der CPs lassen sich Einblicke in die Proton-Leitungsbahnen und den zugrundeliegenden Leitungsmechanismus gewinnen. Dadurch ist es möglich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen, was für die Optimierung der Protonenleitfähigkeit dieser Materialien von Vorteil ist.⁶⁸

1.3.1 Carboxylat-basierte protonenleitende CPs

Eine der am häufigsten genutzten funktionellen Gruppen, für die Koordination an das Metallzentrum sind die Carboxylate.^{98,99} Die möglichen koordinativen Bindungen zwischen Metall und Sauerstoff sind, im Vergleich zu Metallphosphonaten, hinsichtlich ihrer Geometrie relativ übersichtlich und führen zumeist zu vollständig deprotonierten CPs.¹⁰⁰ In der Literatur sind allerdings auch nicht koordinierende, protonierte Carbonsäuren in CPs beschrieben,^{99, 101, 102} die gemessenen Leitfähigkeiten dieser CPs ($3,9 \times 10^{-2}$ S/cm, 97 % rh, 80 °C) gehören zu den höchsten Leitfähigkeiten, die für Koordinationspolymere bisher bekannt sind.^{71,99}

1.3.1.1 MIL-53 als Modellsystem für protonenleitende CPs

Ein Beispiel für Carboxylat-basierte CPs ist das MIL-53 (MIL = Materials of Institut Lavoisier; [M(OH)(BDC)] mit H₂BDC = 1,4-Benzoldicarbonsäure; M = u.a. Fe, Al, Cr).¹⁰³⁻¹⁰⁵ Diese Verbindung besteht aus eindimensionalen, parallelen Ketten aus μ -OH verknüpften {MO₄(OH)₂}-Polyedern, welche durch Carboxylat-Gruppen der deprotonierten 1,4-Benzoldicarbonsäure (BDC²⁻) untereinander verbrückt werden. Es bildet sich ein Netzwerk mit rautenförmigen, eindimensionalen Kanälen mit einer Größe von bis zu 8,5 Å. Die Größe dieser Kanäle kann, je nachdem ob das Netzwerk mit Gastmolekülen (z. B. Lösungsmittel) oder in aktivierter Form (z. B. im Vakuum ausgeheizt) vorliegt, variieren. Diese sogenannten atmenden Eigenschaften lassen sich durch verschiedene, nicht koordinative, funktionelle Gruppen an der 1,4-Benzoldicarbonsäure weiter beeinflussen. Außerdem ist es möglich, die

Wechselwirkung zwischen der Gerüststruktur (MIL-53), dem Wirt, und den Molekülen in den Poren (z. B. N_2 , H_2O , CO_2), den sogenannten Gästen, gezielt zu beeinflussen.¹⁰⁶ In diesem Zusammenhang konnten H. Kitagawa et al. erstmals die Acidität der funktionellen Gruppen und Protonenleitfähigkeit anhand isostruktureller MIL-53 Verbindungen $[Fe(OH)(BDC-X)]$, $X = H, NH_2, OH, (COOH)_2$ direkt korrelieren.¹⁰⁷ Dabei zeigt MIL-53- $(COOH)_2$ als acideste Verbindung, nicht nur die höchste Protonenleitfähigkeit ($2,0 \times 10^{-5} S/cm$), sondern auch die niedrigste Aktivierungsenergie ($E_a = 0,21 eV$) unter den verglichenen Verbindungen.

Derselbe Strukturtyp wurde als Modellsystem für die nicht wasserbasierte Protonenleitung (siehe auch 1.3.4) verwendet. So zeigte die Gruppe um S. Kitagawa et al. erstmals den positiven Effekt einer Hydrophobisierung des Gerüsts, im Falle der nicht wasserbasierten Protonenleitung. Konkret wurde Wasser gegen Imidazol (HIm) als Ladungsträger ausgetauscht.¹⁰⁸ Die 1,4-BDC²⁻ und 1,4-NDC²⁻ basierten (NDC²⁻ = Naphthalendicarboxylat) Al-MIL-53 Derivate wurden als Wirtsstruktur gewählt. Durch die Veränderung der Porengröße im Falle der Kristallstruktur von Al-MIL-53-NDC sind nur 50 % der Poren, im Vergleich zum Al-MIL-53-BDC, mit HIm beladen (Abbildung 1-5). Trotzdem zeigt das mit HIm beladene Al-MIL-53-NDC eine um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit ($2,2 \times 10^{-5} S/cm$ bei $120^\circ C$) als Al-MIL-53-BDC ($1,0 \times 10^{-7} S/cm$ bei $120^\circ C$). Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte diese erhöhte Protonenleitfähigkeit direkt mit der gesteigerten Beweglichkeit der HIm-Moleküle in Al-MIL-53-NDC korreliert werden. Dies wird damit begründet, dass die $\mu-OH$ Brücken in Al-MIL-53-NDC abgeschirmt sind und nicht mehr oder nur schwach mit den HIm-Molekülen wechselwirken können (vergleich b und c in Abbildung 1-5). Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in die Al-MIL-53-NDC Gerüststruktur, Histamin eingelagert, was zu einer erhöhten Leitfähigkeit von $1,7 \times 10^{-3} S/cm$ bei $150^\circ C$ führte.¹⁰⁹ Die Details dieser Studie werden in Abschnitt 1.3.4 diskutiert. Mittels Born-Oppenheimer Molekular-dynamischen Simulationen konnten die experimentellen Ergebnisse von S. Kitagawa et al. auch in einer computerbasierten Modellierung bestätigt werden.¹¹⁰

Hierfür wurden die Eigenschaften der HIm-Moleküle innerhalb der Al-MIL-53 Kristallstrukturen mit HIm in der Flüssigphase verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die protonierten HIm-Moleküle mit den Carboxylatgruppen des Gerüsts wechselwirken und dies die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Gastmolekülen behindert. Trotzdem ist der Protonentransfer durch die Ausrichtung der Moleküle, der kürzeren Wasserstoffbrückenbindung, sowie der schnelleren Reorientierung, innerhalb der Kanäle höher als wenn die HIm-Moleküle ohne Gerüststruktur miteinander in Wechselwirkung treten. Der Übergangszustand ist dabei ähnlich dem des Zundel-Ions bei Wassermolekülen (siehe 1.2.2), der zugrunde liegende Transport der Protonen lässt sich als eine Mischung von Vehikel- und Grotthuss-Mechanismus beschreiben.¹¹⁰ In einer theoretischen Studie an Cr-MIL-53 postuliert F. Paesani, dass auch bei einer wasserbasierten

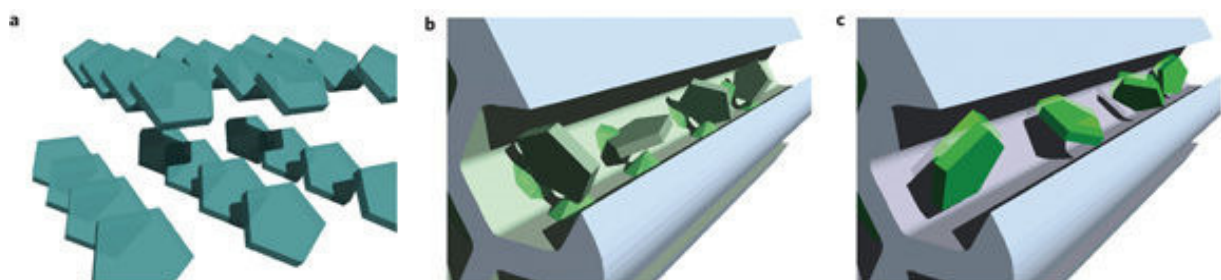


Abbildung 1-5: a) Darstellung der Imidazolmoleküle ohne Gerüststruktur. b) Anordnung der Imidazolmoleküle in den Kanälen von MIL-53-BDC. c) Anordnung der Imidazolmoleküle in den Kanälen von MIL-53-NDC, keine Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast wird beobachtet. Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von Nature Publishing Group.¹⁰⁸

Protonenleitung eine Hydrophobisierung des Netzwerkes, ähnlich wie bei biologischen Systemen, einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit haben sollte.¹¹¹⁻¹¹³ Die hydrophilen Anteile der Kristallstruktur (μ -OH-Brücken) sind hiernach für die langsamere Umlagerung des Wasserstoff-Brücken Netzwerkes der Wassermoleküle verantwortlich und unterdrücken ein ausgeordnetes Netzwerk der selbigen.¹¹¹ Die Simulation zeigt auch die generell positiven Eigenschaften der Poren innerhalb eines MOFs hinsichtlich der Protonenleitung, da die Kanäle der Poren die Ausrichtung der Moleküle und deren Neuorientierung erleichtern.

1.3.1.2 Einfluss von Defekten und Sulfonierung

Eine weitere Verbindung für deren Synthese die 1,4-Benzoldicarbonsäure verwendet wird ist UiO-66 (UiO = University i Oslo) mit der Summenformel $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$. Anstelle der dreiwertigen Metallionen bilden Zirkonium(IV)-Kationen die Basis der IBU. Diese Zr^{4+} -Ionen formen $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ⁺¹² Polyeder, die wiederum an den Kanten mit Carboxylatgruppen verbrücken, sodass ein $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}\}$ -Cluster entsteht.⁸³ In diesem Cluster ist jedes Kation achtfach koordiniert und bildet mit acht Sauerstoffatomen eine quadratisch antiprismatische Umgebung. W. J. Phang et al. haben die chemische und thermische Stabilität der UiO-66 Verbindung genutzt und UiO-66-(SH)₂ mittels Wasserstoffperoxid (30 %) und verdünnter Schwefelsäure (0,02 M) postsynthetisch zu UiO-66-(SO₃H)₂ oxidiert.¹¹⁴ Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde eine Protonenleitfähigkeit von $8,4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (80 °C, 90 % rh) gemessen, welche damit um vier Größenordnungen höher liegt, als die des nicht funktionalisierten UiO-66 ($4,3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$), um drei Größenordnungen höher als UiO-66-SH₂ ($2,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) und in derselben Region wie Nafion (0,1 S/cm) allerdings eine höhere Aktivierungsenergie aufweist ($E_a = 0,32$ beziehungsweise $E_a = 0,22$). Der carboxylatfunktionalisierte MOF UiO-66-(CO₂H)₂ hat mit $2,3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (90 °C, 95 % rh, $E_a = 0,17$)¹¹⁵ eine um eine Größenordnung niedrigere Leitfähigkeit als das UiO-66-(SO₃H)₂ Analogon. Ohne Berücksichtigung etwaiger Einflüsse von Defekten oder Partikelgrößen scheint es so, dass das Einbringen von Sulfonsäuregruppen auch für die wasservermittelte Protonenleitung in Koordinationspolymere ein vielversprechender Ansatz ist. Die UiO-66-Kristallstruktur ist für das Auftreten von Defekten bekannt, welche sich aber auch spezifisch modifizieren und dementsprechend nutzen lassen.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Defekte sind als Unregelmäßigkeit in einem sonst periodischen Kristallgitter definiert und können unterschiedliche Ausprägungen und Dimensionen erreichen. Durch die gezielte Abwesenheit von Linkern und den daraus entstehenden Lewis-sauren Stellen am $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}\}$ -Cluster kann die Protonenleitfähigkeit um bis zu drei Größenordnungen steigen ($6,9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$). Dies wurde durch das, an die Defektstelle des Clusters koordinierende Wasser begründet, da aufgrund der Polarisierung der Sauerstoffatome mobile Protonen kreierte werden.¹¹⁹ Des Weiteren vergrößert sich, durch die Abwesenheit einiger Linker, das Porenvolumen und erhöht somit die Mobilität der Protonen bzw. begünstigt ausgedehnte H₂O/H Netzwerke (siehe 1.2.2).

1.3.1.3 Intrinsische und extrinsische Protonenleitung

Der Einfluss intrinsischer (durch die Gerüststruktur) und extrinsischer (an der Partikeloberfläche) Leitfähigkeit wurde von S. Tominaka und A. K. Cheetham diskutiert und hängt eng mit der Bedeutung von Defekten zusammen.¹²⁰ Die Wirkung von Defekten auf die Protonenleitfähigkeit von CPs wurden in der Studie an der Verbindung $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ox^{2-} = Oxalat Anion) untersucht. Dafür wurden Einkristalle ohne (= **Fe1a**) und mit (= **Fe2a**) Stapelfehler synthetisiert und im Anschluss verrieben (= **Fe1b** und **Fe2b**). Für die **Fe1b** Probe wurde bei 20 °C und 80 % relative Luftfeuchtigkeit eine

Protonenleitfähigkeit von $5,7 \times 10^{-4}$ S/cm ($E_a = 0,17$ eV) gemessen. Dieser Wert ist um knapp eine Zehnerpotenz niedriger als der für die **Fe2b** Probe mit Stapelfehlern ($1,5 \times 10^{-3}$ S/cm, $E_a = 0,14$ eV). Die Resultate aus dieser Studie lassen auf einen positiven Einfluss von Defekten auf die Leitfähigkeit schließen (Tabelle 1-2).

Um den Einfluss von interpartikulären Wechselwirkungen an der Protonenleitfähigkeit zu untersuchen, führten S. Tominaka und A. K. Cheetham ebenfalls EIS Messungen am Einkristall durch. Für den Einkristall ergab sich eine Protonenleitfähigkeit von $5,4 \times 10^{-9}$ S/cm (20 °C, 80 % rh) für **Fe1a**, welche im Gegensatz zu den Daten, die am Pulver (**Fe1b**) gemessen worden sind ($5,7 \times 10^{-4}$ S/cm; 20 °C, 80 % rh) steht und für einen erheblichen Anteil der interpartikulären Wechselwirkungen an der gesamten Leitfähigkeit spricht. Dies ist insoweit von großer Bedeutung, da die in der Literatur beschriebenen EIS Messungen zum größten Teil an Pulvern durchgeführt worden sind, die interpartikulären Oberflächen (extrinsisch) aber einen Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit haben können.¹²⁰ Diese Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit Daten aus der Literatur weiter evaluiert. Dafür fand eine Unterteilung in Materialien, die eine Aktivierungsenergie unter 0,4 eV (Typ 1) und über 0,5 eV (Typ 2) aufweisen, statt. Zu Typ 1 gehören Festkörper, Gele und Polymerelektrolyte, Typ 2 setzt sich aus wasserfreien und mikroporösen Protonenleitern zusammen. Um diese Einteilung weiter zu spezifizieren, wurden die Aktivierungsenergien von hydratisierten ($E_a = 0,15 - 0,25$ eV) und dehydratisierten Nafion ($E_a = 0,4 - 0,5$ eV) in Korrelation zu der Größe der jeweiligen Kanäle gesetzt (18 – 35 Å für das hydratisierte und < 10 Å für das dehydratisierte). Dabei wird der Anstieg der Aktivierungsenergie mit der eingeschränkten Moleküldynamik in den kleineren Poren begründet.¹²⁰ ¹²¹ Des Weiteren ist Protonenleitung nach dem Grotthuss-Mechanismus nicht mehr möglich, da es keine ausreichende Verknüpfung der Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen gibt. Die Autoren schlussfolgern, unter Berücksichtigung der Porengrößen der CPs, dass für den Fall einer überwiegend intrinsischen Leitfähigkeit in einem CP die Aktivierungsenergien für viele der literaturbekannten Verbindungen zu niedrig wären. Zum Beispiel zeigt MIL-53-(COOH)₂ mit Poren von $8,5 \times 8,5$ Å eine E_a von 0,21 eV; oder [Ca(HBTC)(H₂O)] (H₃BTC = 1,3,5-Benzoltricarbonsäure) mit einem Porendurchmesser von kleiner 6,4 Å eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0,18$ eV. Im Gegensatz dazu fallen viele wasserfreie protonenleitende CPs in den Typ 2. So zeigt das mit Imidazolmolekülen beladene MIL-53 eine Aktivierungsenergie von 0,9 eV, wohingegen freies oder in Polymermembranen eingelagertes Imidazol eine deutlich geringere Aktivierungsenergie aufweist (0,25 eV). Als weiteres Beispiel für einen intrinsischen Leiter wird die Verbindung [Zr(HPO₄)₂(Tz)₂] (Tz = 1,2,4 Triazol) angeführt. Da sich in diesem Fall die Protonenleitfähigkeiten zwischen dem an Pulvern oder an Einkristall gemessenen [Zr(HPO₄)₂(Tz)₂] Proben nicht unterscheiden.¹²²

Tabelle 1-2: Eine Gegenüberstellung der [Fe(ox)(H₂O)₂] Proben und Eigenschaften sowie den daraus resultierenden Leitfähigkeiten.

Probe	Leitfähigkeit bei 20 °C und 80 % rh [S/cm]
Fe1a Einkristall ohne Stapelfehler	$5,4 \times 10^{-9}$
Fe1b Pulver ohne Stapelfehler	$5,7 \times 10^{-4}$
Fe2b Pulver mit Stapelfehler	$1,5 \times 10^{-3}$

1.3.2 Metallphosphonat- und Metallsulfonat basierte protonenleitende CPs

Bei Metallphosphonat basierten CPs werden durch die erhöhte Ladung und die höhere Anzahl an Ligandatomen eine erhöhte Stabilität gegen Hydrolyse und eine höhere thermische Stabilität, als bei den Carboxylat basierten CPs erwartet.¹²³ Allerdings ergeben sich aus selbigen Gründen auch häufig Verbindungen mit hoch kondensierten Kristallstrukturen, die nur eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen. Eine Vorhersage oder zumindest der Versuch der Darstellung isoretikulärer Verbindungen ist aufgrund der erweiterten Koordinationsmöglichkeiten und der daraus resultierenden Vielzahl an Bindungsmodi äußerst schwierig.¹²⁴

Im Gegensatz dazu sind Metallsulfonat basierte CPs weniger intensiv erforscht.^{125, 126} Unter wässrigen Bedingungen koordinieren Sulfonatgruppen im Allgemeinen nicht an Übergangsmetallionen.^{127, 128} Dies lässt sich durch das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) erklären. Dabei wird zwischen harten und weichen Basen sowie zwischen harten und weichen Säuren unterschieden. „Hart“ beschreibt eine hohe Ladungsdichte (hohe Ladung und kleiner Radius) und „weich“ eine geringe Ladungsdichte. In diesem Konzept sind Sulfonatgruppen weiche Basen und somit nicht ideale Bindungspartner für die harten Übergangsmetallionen. Daher koordinieren Sulfonatgruppen eher an Alkali-, Erdalkali- und manchmal Lanthanoidionen, welche alle keine starren Präferenzen bezüglich deren Koordinationszahl oder –geometrie zeigen.^{126, 129-131} Obwohl Sulfonatgruppen fast ausschließlich als Monoanion (RSO_3^-) vorliegen, ist die tatsächliche Koordinationsumgebung, analog zu den Metallphosphonaten, schwierig vorherzusagen, da die einfache negative Ladung über drei Sauerstoffatome verteilt vorliegt.¹²³ Selbst im vollständig deprotonierten Zustand können Phosphonat- und Sulfonatgruppen durch die nicht bindenden Sauerstoffatome als H-Brücken Akzeptor einen positiven Effekt auf die Protonenleitung haben.¹³²⁻¹³⁴ Durch eine ähnliche Anzahl an Elektronen ist eine direkte Unterscheidung der beiden Elemente auf Basis von Röntgenbeugungsdaten äußerst schwierig oder sogar unmöglich. Jedoch sollten die koordinierenden Ligandatome (Sauerstoffatome) im Falle einer kristallographischen Ausordnung, unterschiedliche Bindungslängen aufweisen. Die berechneten Phosphor-Sauerstoff Abstände (P-O) sind 1,72 Å im Falle einer Einfachbindung und 1,48 Å im Falle einer Doppelbindung, einen ähnlichen Trend zeigen die Einfachbindung (1,70 Å) und Doppelbindung (1,46 Å) der Schwefel-Sauerstoff Bindungslängen (S-O).¹³⁵ Die experimentell beobachteten P-O Bindungslängen sind in der Regel zwischen 1,484 – 1,571 Å und die S-O Bindungslängen sind entsprechend kürzer (1,420 – 1,456 Å).¹³⁶⁻¹⁴² Die Kohlenstoff-Schwefel (1,766 – 1,845 Å) (C-S) beziehungsweise Kohlenstoff-Phosphor (1,792 – 1,856 Å) Bindungen (C-P) zeigen Überschneidungen bei den Bindungslängen, allerdings ist innerhalb einer Kristallstruktur der Trend längerer Kohlenstoff-Phosphor Bindungen zu erkennen.^{139, 140, 142, 143} Die berechneten Werte für die C-S Bindung liegen mit 1,81 Å innerhalb der experimentell beobachteten, wohingegen die berechnete C-P Bindung mit 1,87 Å etwas länger ist.¹³⁵

1.3.2.1 Sulfonatgruppen-basierte protonenleitende CPs

Aufgrund der bereits erwähnten Instabilität von Metallsulfonaten sind in der Literatur nur wenige Beispiele bekannt, in denen diese bezüglich ihrer Protonenleitfähigkeit charakterisiert wurden. Um diese Verbindungsklasse trotzdem hinsichtlich ihrer wasserabhängigen Protonenleitung zu testen, wurde das von N. Wong et al. synthetisierte Cäsium-Sulfonat $[\text{Cs}_3(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]$ ($\text{H}_3\text{L1}$ = 2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-trisulfonsäure, Abbildung 1-6) nur im Temperaturbereich bis 70 °C und bei max. 50 % rh untersucht.¹³² In diesem 3D Netzwerk sind die 1D Poren mit Wassermolekülen besetzt, welchen bei der Protonenleitung ($1,1 \times 10^{-5}$ S/cm, $E_a = 0,30$ eV) eine

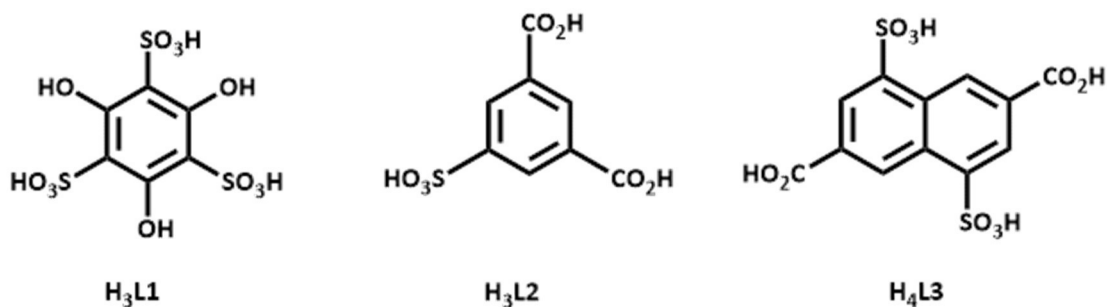


Abbildung 1-6: Molekülstruktur der Linker 2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-trisulfonsäure (**H₃L1**); 5-Sulfobenzol-1,3-dicarbonsäure (**H₃L2**) und 4,8-Disulfonaphthalene-2,6-dicarbonsäure (**H₄L3**).

entscheidende Rolle zukommt, da es keine zusätzlichen aciden Protonen in der Kristallstruktur gibt. Eine weitere Strategie, Metallsulfonate für die potentielle Anwendung als Protonenleiter zu synthetisieren, beruht auf dem Einsatz von Linkern die sowohl Sulfon- als auch Carbonsäuren besitzen. Diesen Ansatz haben X. Meng et al. verfolgt und ebenfalls ein vollständig deprotoniertes, aber wesentlich temperaturbeständigeres CP synthetisiert.¹⁴⁴ Die Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{L2})_2(\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$ (DMF = Dimethylformamid; **H₃L2** = 5-Sulfobenzol-1,3-dicarbonsäure, Abbildung 1-6) ist bei 95 % rh und 95 °C noch immer kristallin und zeigt eine Protonenleitfähigkeit von $7,4 \times 10^{-4}$ S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 1,32 eV. Ebenfalls Sulfon- und Carbonsäuregruppen funktionalisiert ist der Linker 4,8-Disulfonylnaphthalen-2,6-dicarbonsäure (**H₄L3**), aus welchem $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L3})(\text{DMF})_4]$ dargestellt und mittels EIS charakterisiert wurde. Jedes Cu^{2+} -Ion ist von sechs Sauerstoffatomen, zwei von der Sulfonatgruppen und vier von den DMF-Molekülen, umgeben. Die Carbonsäuren sind protoniert. Die Metallionen sind durch die $\text{H}_2\text{L3}_2^{2-}$ Liganden zu 1D Ketten verknüpft und bilden eine 2D Schichtstruktur mittels postulierter Wasserstoffbrückenbindung aus. Diese Wasserstoffbrücken sind wahrscheinlich auch der Leitungspfad und mitverantwortlich für die relativ hohe Protonenleitfähigkeit von $3,5 \times 10^{-3}$ S/cm bei 95 °C und 95 % rh.¹⁴⁵

Der bereits erwähnte Ligand **H₃L1** kristallisiert, mit Na^+ -Ionen umgesetzt, zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Na}_3\text{L1}]$. Welche sich als 3D Honigwabenstruktur mit 1D Poren beschreiben lässt. Diese Poren besitzen einen Durchmesser von 5,6 – 5,9 Å. Im hydratisierten Zustand bei 25 °C zeigt $[\text{Na}_3\text{L1}]$ eine Leitfähigkeit von $5,0 \times 10^{-5}$ S/cm, welche aufgrund von Dehydratisierungseffekten, auf 10^{-8} S/cm bei Temperaturen über 70 °C fällt. Die relativ niedrige Protonenleitfähigkeit kann möglicherweise durch die vollständige deprotonierten Sulfonatgruppen in der Kristallstruktur und dem damit verbundenen Fehlen von Protonendonatoren erklärt werden.⁶⁷ Um das System weniger abhängig von Wassermolekülen als Ladungsträger zu machen wurden diese gegen Triazolmoleküle in den Poren ausgetauscht (siehe 1.3.3).

1.3.2.2 Metallphosphonat-basierte protonenleitende CPs

Eine Möglichkeit, Protonendonatoren in eine Kristallstruktur einzuführen bieten Phosphonatgruppen.⁶⁸ Daher haben Taylor et al. den ebenfalls C_3 symmetrischen Linker Benzol-1,3,5-triphosphonsäure (**H₆L4**) (Abbildung 1-7) mit Zn^{2+} zu der Verbindung $[\text{Zn}_3(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt.¹³³ Die Koordination von Zn^{2+} durch L4^{6-} Ionen führt zu einer Schichtverbindung, in welcher die Metallionen durch den Linker in der *b-c* Ebene quervernetzt werden. Durch diese Verknüpfung und die zusätzlich sowohl koordinierenden (2 H_2O Moleküle pro Zn^{2+} -Ion) als auch ausgeordneten, nicht koordinierenden Wassermoleküle ergibt sich, in Kombination mit den Sauerstoffatomen der Phosphonatgruppen eine sehr hydrophile Zwischenschicht. Die geringen Donator-Akzeptor Abstände

zwischen den Schichten (2,698 – 2,895 Å) und die Aktivierungsenergie von $E_a = 0,17$ eV deuten auf eine Protonenleitung nach einem Grotthuss-Mechanismus hin. Die Protonenleitfähigkeit wurde bei 25 °C und 98 % rh gemessen und ist mit $5,3 \times 10^{-5}$ S/cm eher moderat im Vergleich zu anderen Systemen (s.u.). Um den Austausch der Wassermoleküle mit der Umgebung nachzuweisen, wurden zusätzlich EIS Experimente mit deuterierten Wasser (D_2O) durchgeführt. Es zeigte sich eine geringere Leitfähigkeit ($1,0 \times 10^{-5}$ S/cm), welche für einen Austausch des H_2O mit D_2O spricht (Isotopeneffekt). Der Austausch der Wassermoleküle in $[Zn_3(L4)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ mit denen aus der Umgebung, ist eine wichtige Voraussetzung für die tatsächliche Anwendung als Membran.

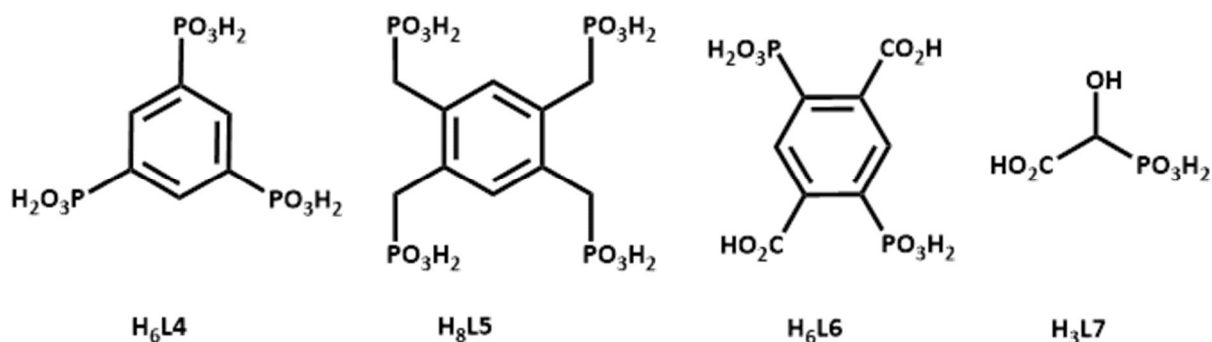


Abbildung 1-7: Molekülstruktur der Linker Benzol-1,3,5-triphosphonsäure (H₆L₄); (Benzol-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(methylphosphonsäure (H₈L₅); 2,5-Diphosphonobenzol-1,4-dicarbonsäure (H₆L₆) und Hydroxyphosphonoacetate (H₃L₇).

Da auch die Linkermoleküle in $[Zn_3(L4)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ vollständig deprotoniert sind, sollte mittels isomorpher Ligandenaustausch gezielt acide Protonen eingebracht und die Protonenleitfähigkeit erhöht werden.¹⁴⁶ Hierbei konnte, durch den partiellen Austausch von 2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-trisulfonsäure (H₃L₁) gegen Benzol-1,3,5-triphosphonsäure (H₆L₄) in $[Na_3L1]$, die Protonenleitfähigkeit um fast drei Größenordnungen ($2,1 \times 10^{-2}$ S/cm; 85 °C und 90 % rh, $E_a = 0,21$) gesteigert werden. Die resultierende Verbindung hat die Summenformel $[(Na_3L1)_{0,66}(Na_3H_3L4)_{0,34}(H_2O)]$ und somit zumindest teilweise eine protonierte Zwischenschicht.

Um mehr potentielle Ladungsträger und hydrophile Gruppen in ein CP zu integrieren, nutzten Taylor et al. anstelle einer Triphosphonsäure die (Benzol-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(methylphosphonsäure) (H₈L₅). Diese Tetraphosphonsäure (Abbildung 1-7), umgesetzt mit $La(HSO_4)_3$, bildet eine Verbindung der Zusammensetzung $[La(H_5L5)(H_2O)_4]$ (PCMOF-5, Abbildung 1-8).¹⁴⁷ Die teilweise protonierten und nicht koordinierenden Hydrogenphosphonat- (PO_3H^-) beziehungsweise Phosphonatgruppen (PO_3^{2-}) bilden mit den koordinierenden Wassermolekülen (O-W) ein postuliertes Wasserstoffbrückennetzwerk (Abbildung 1-8 rechts), welches mit Abständen von $P-OH \cdots O_w \cdots O-P$ von 2,4 – 2,8 Å einen Grotthuss-Mechanismus möglich macht. Dieser postulierte Mechanismus wird durch die gemessene Aktivierungsenergie von $E_a = 0,16$ eV zusätzlich unterstützt und ist so wahrscheinlich einer der Gründe für die relativ hohe Protonenleitfähigkeit von $2,5 \times 10^{-3}$ S/cm (60 °C, 98 % rh). Durch den Einsatz eines weiteren vierfach funktionalisierten Linkers (2,5-Diphosphono-benzol-1,4-dicarbonsäure = H₆L₆) wurde eine Verbindung erhalten, die eine Protonenleitfähigkeit von $3,6 \times 10^{-2}$ S/cm (bei 70 °C, 95 % rh) aufweist. Das CP hat die Zusammensetzung $[Mg_2(H_2L6)(H_2O)_4]$ und kristallisiert in einer Schichtstruktur, in welcher die Phosphonatgruppen einfach protoniert sind und in die Zwischenschichten ausgerichtet sind.¹⁴⁸ Zwischen den Schichten sind außerdem drei kristallographisch ausgeordnete, koordinierende Wasser-

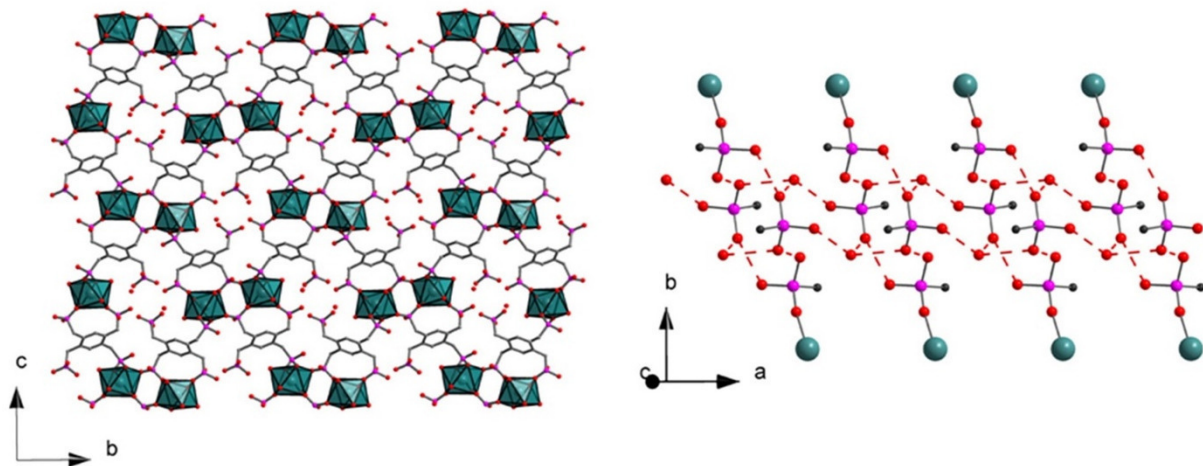


Abbildung 1-8: Links: Kristallstrukturausschnitt von PCMOF-5 ($[\text{La}(\text{H}_5\text{L}5)(\text{H}_2\text{O})_4]$) entlang der a -Achse. In jeder Pore wurden nicht koordinierende Dihydrogenphosphonatgruppen sowie Wassermoleküle lokalisiert. Rechts: Darstellung der postulierten Wasserstoffbrückenbindungen. Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 1193. Copyright 2013 American Chemical Society.

moleküle, sowie zwei Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe. Es wird postuliert, dass die Protonenleitungsbahn sowohl die koordinierten Wassermoleküle, als auch die Sauerstoffatome der Carboxylat- und Hydrogenphosphonatgruppen involviert. Die gefundenen Donator-Akzeptor Abstände liegen zwischen 2,2 und 3,0 Å. Eine Evaluierung der Aktivierungsenergie ($E_a = 0,4 \text{ eV}$) spricht auch in diesem Fall für die Protonenleitung über den Grotthuss-Mechanismus.

1.3.3 Einfluss der anorganischen Baueinheit auf die Protonenleitfähigkeit

Um den in der Literatur kaum thematisierten Einfluss der anorganischen Baueinheit (engl. Inorganic building unit = IBU) auf die Protonenleitfähigkeit zu untersuchen, nutzten Bazaga-Garcia et al. das Hydroxyphosphonoacetat ($\text{H}_3\text{L}7$) als Linkermolekül (Abbildung 1-7). Ziel war es, den Einfluss verschiedener koordinierter Alkalimetalle, sowohl auf die Kristallstruktur als auch auf die Protonenleitfähigkeit, zu untersuchen (Tabelle 1-3).¹⁴⁹ Die eingesetzten Alkalimetallionen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) benötigen jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Ligandenatomen, um ihre Koordinationsumgebung zu sättigen.

In der Kristallstruktur der Cäsium haltigen Verbindung $[\text{CsH}_2\text{L}7]$ liegen die Kationen neunfach koordiniert und das Linkeranion zweifach protoniert vor. In dieser Studie ist dies die einzige Verbindung, welche keine koordinierten Wassermoleküle besitzt. Die Abwesenheit koordinierender Wassermoleküle könnte in dieser 3D-Struktur eine Erklärung für die niedrigste Leitfähigkeit innerhalb dieser Studie sein ($3,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$; bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 98 % rh).

In der Struktur $[\text{Li}_3\text{L}7(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind drei kristallographisch unabhängige Li^+ Kationen lokalisiert worden. Dabei ist eins fünffach (davon durch zwei Wassermoleküle) und die anderen beiden vierfach (davon durch drei Wassermoleküle) koordiniert. Vier der Wassermoleküle koordinieren direkt am Zentralatom und ein weiteres H_2O Molekül wurde zwischen den 1D Ketten lokalisiert und stabilisiert diese vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen. Aufgrund der Abwesenheit von aciden Protonen sowie stark koordinierenden Wassermolekülen ist die Leitfähigkeit mit $1,1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 98 % rh) eher moderat, jedoch höher als im Falle der Verbindung $[\text{CsH}_2\text{L}7]$.

Tabelle 1-3: Übersicht der Protonenleitfähigkeiten der von Bazaga-Garcia et al. synthetisierten Verbindungen (H_3L7 = Hydroxyphosphonoacetate).

Verbindung	Protonenleitfähigkeit bei 25 °C und 98 % rh
$[CsH_2L7]$	$3,5 \times 10^{-5}$ [S/cm]
$[Li_3L7(H_2O)_4] \cdot H_2O$	$1,1 \times 10^{-4}$ [S/cm]
$[K_2HL7(H_2O)_2]$	$1,3 \times 10^{-3}$ [S/cm]
$[Na_2HL7(H_2O)_4]$	$5,6 \times 10^{-3}$ [S/cm]

Im Gegensatz dazu ist im 3D Koordinationspolymer $[K_2HL7(H_2O)_2]$ das Zentralatom sieben- beziehungsweise neunfach koordiniert, wobei eine Koordinationssphäre von einem Wassermolekül abgesättigt wird. Selbiges Wassermolekül ragt in die Pore und kleidet so die Kanäle entlang der α -Achse aus. Dies resultiert in einer Protonenleitfähigkeit von $1,3 \times 10^{-3}$ S/cm (25 °C, 98 % rh). Innerhalb dieser Studie wird für die Verbindung $[Na_2HL7(H_2O)_4]$ die höchste Leitfähigkeit gemessen. Die beiden kristallographisch unabhängigen Na^+ -Ionen sind jeweils von drei Wassermolekülen umgeben. Dies führt, in Kombination mit den teilweise protonierten Hydrogenphosphonatgruppen, zu der höchsten Leitfähigkeit ($5,6 \times 10^{-3}$ S/cm; 25 °C, 98 % rh) innerhalb dieser Versuchsreihe.

Die Protonenleitfähigkeit korreliert in diesen Beispielen also sowohl mit dem Vorhandensein von aciden Protonen, als auch mit der Rolle der Wassermoleküle innerhalb des Netzwerks, wobei der Rolle des Wassers die entscheidendere Funktion zu zukommen scheint. Die Frage nach dem Einfluss des Zentralatoms in einem isostrukturellen CP auf die Protonenleitfähigkeit kann in dieser Studie jedoch nicht geklärt werden.

Um diese Frage zu adressieren, wurden mithilfe des gleichen Linkers (H_3L7) zwei isostrukturelle Verbindungen synthetisiert.¹⁵⁰ In den CPs $[MgHL7(H_2O)_2]$ und $[ZnHL7(H_2O)_2]$ koordinieren zwei Wassermoleküle sowie die Hydrogenphosphonatgruppe an das Metallzentrum. Beim Erhitzen (80 °C, >50 % rh) dieser Verbindung wird eine Phasenumwandlung induziert, welche nach 12 Stunden bei 90 % rh vollendet ist. Während dieser Transformation werden C-O-M Bindungen gebrochen und es bilden sich P-O-M Bindungen. Da die erste Phase nicht über den kompletten Messbereich stabil ist, wurde nur die zweite Verbindung charakterisiert. Die daraus resultierenden Protonenleitfähigkeiten von $2,1 \times 10^{-5}$ S/cm für $[ZnHL7(H_2O)_2]$ und $6,7 \times 10^{-5}$ S/cm $[MgHL7(H_2O)_2]$ bei 80 °C und 95 % rh gibt einen Anhaltspunkt für den Einfluss des Kationenradius ($Zn^{2+} = 88$ pm; $Mg^{2+} = 86$ pm) auf die Leitfähigkeit, auch wenn Einflüsse wie Partikelgrößen oder möglicherweise auftauchende Defekte nicht diskutiert wurden.

Die Bedeutung dieser beiden zuletzt genannten Faktoren wurden in der Arbeit von Su et al. ebenfalls nicht berücksichtigt, jedoch wurde der Einfluss des Zentralatoms an dem Beispiel dreier isostruktureller CPs ($M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$) systematisch untersucht. Das dafür gewählte Grundgerüst hat die Summenformel $[H_2Im][M(HPO_4)_2(H_2O)_2]$ (HIm = Imidazol).¹⁵¹ Unter Berücksichtigung der Kationenradien ($Al^{3+} = 53,5$ pm; $Ga^{3+} = 62,0$ pm; $Fe^{3+} = 64,5$ pm) zeigt sich eine zunehmende Leitfähigkeit ($Al^{3+} = 1,3 \times 10^{-5}$ S/cm; $Ga^{3+} = 1,8 \times 10^{-4}$ S/cm; $Fe^{3+} = 5,2 \times 10^{-4}$ S/cm, 90 °C) mit größer werdendem Radius. Die Ergebnisse stehen dabei im Widerspruch zu der vorherigen Studie¹⁵⁰, was für den Einfluss zusätzlicher, nicht diskutierter Faktoren spricht.

1.3.4 Alternative Ladungsträger

Wie für $[\text{H}_2\text{Im}][\text{M}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ im letztgenannten Beispiel, sowie in Abschnitt 1.3.1.1 am Beispiel von Imidazol beladenen Al-MIL-53 bereits beschrieben, können Imidazolmoleküle als mobile, nicht wässrige Ladungsträger genutzt werden. Der Austausch von Wasser gegen organische Moleküle, wie Imidazol, Triazol, Histamin (Abbildung 1-9) und ionische Flüssigkeiten führt zu CPs, die sogar in der Abwesenheit von Wasser Protonenleitung zeigen.^{57, 108, 109, 152, 153}

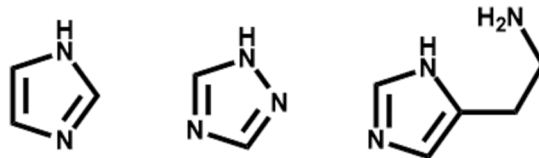


Abbildung 1-9: Molekülstruktur der Heterocyclen Imidazol (links), 1H-1,2,4-Triazol (mittig) und Histamin (rechts).

Ein Vorteil solcher Materialien ist, dass sie keinerlei Feuchteabhängigkeit der Protonenleitung aufweisen dürften und auch bei Temperaturen über 100 °C einsatzfähig wären.¹⁵⁴ Imidazolmoleküle zeigen das gleiche amphotere Verhalten wie Wassermoleküle, allerdings einen deutlich höheren Siedepunkt (256 °C) und wurden daher auch bereits in Polymermembranen als Ladungsträger verwendet.¹⁵⁵ Molekulardynamisch wurde der Mechanismus der Protonenleitung in flüssigem Imidazol simuliert, dabei lässt sich die Protonenleitung in zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt wird das Überschussproton über eine Wasserstoffbrücke in Richtung des benachbarten Imidazolringes verschoben (ca. 0.3 ps). Im zweiten Schritt findet eine Rotation des Imidazolringes statt, wobei sich das Wasserstoffbrückennetzwerk reorganisiert (Molekül I in Abbildung 1-10). Dies setzt eine ausreichend hohe lokale Beweglichkeit des Imidazolmoleküles voraus. Mit einer Dauer von ca. 30 ps ist dieser Reorganisations- beziehungsweise Reorientierungs-Prozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des imidazolvermittelten Protonentransports.^{156, 157}

Wie in der Literatur bereits beschrieben, kann ein hydrophobes Netzwerk einen positiven Einfluss auf einen Imidazol basierten Protonenleitungspfad haben.^{108, 110} An der mit Imidazol imprägnierten UiO-67 Verbindung konnte dieser Effekt ebenfalls beobachtet werden.¹⁵⁸ Das UiO-67 Netzwerk ist dabei aus denselben IBUs aufgebaut, wie die bereits beschriebene UiO-66 Kristallstruktur, allerdings wird anstelle der 1,4-Benzoldicarbonsäure die Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Linker verwendet. Nach erfolgreicher Imprägnierung der Poren und Charakterisierung mittels XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) konnte nachgewiesen werden, dass es keine Wechselwirkungen zwischen

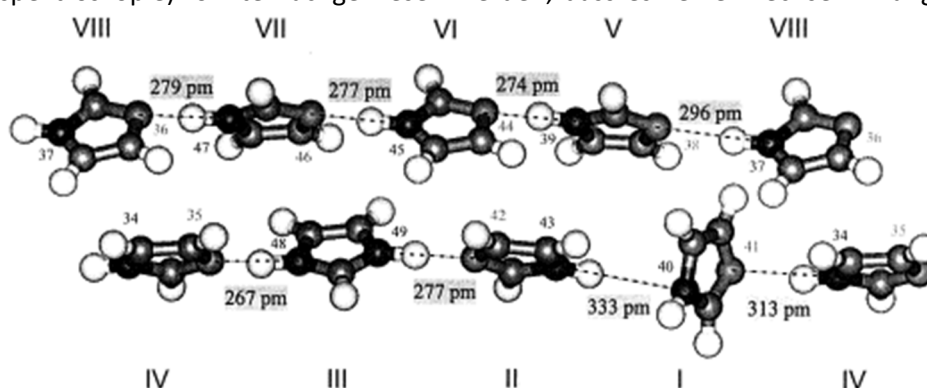


Abbildung 1-10: Gemittelte Abstände der Atompositionen in Anwesenheit eines zusätzlichen Protons. Die römischen Nummern bezeichnen Moleküle, die arabischen Atome. Um die Periodizität der Bindungen darzustellen wurden die Moleküle IV und VIII dupliziert. Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von Elsevier.¹⁵⁶

den Carboxylatgruppen des Netzwerkes und den Imidazolmolekülen gibt. Dafür wurden die Bindungsenergien zwischen den Sauerstoffatomen und den Zirkoniumionen vor und nach der Imprägnierung verglichen. Die Protonenleitfähigkeit von $1,4 \times 10^{-3}$ S/cm bei 120 °C ($E_a = 0,36$ eV) für UiO-67_HIm ist um zwei Größenordnungen höher als die von Al-MIL-53-NDC_HIm Hybridverbindung. Was auf geringe Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt sowie der damit verbundenen ungehinderten Rotation der HIm Moleküle zurückzuführen ist. Außerdem ist die relative Beladung mit Gastmolekülen in UiO-67_HIm höher, da dort in jeder und nicht nur jeder zweiten Pore, wie in Al-MIL-53-NDC_HIm, Imidazolmoleküle einlagert werden können.

Eine weitere systematische Untersuchung thematisiert den Unterschied zwischen physikalisch adsorbierten und chemisch koordinierten Imidazolmolekülen. Dafür haben F. Zhang et al. in einem Fe-MOF die Koordinationssphäre der IBU zum einen mit drei Wassermolekülen (H_2O -Fe-MOF) und zum anderen mit drei Imidazolmolekülen (HIm-Fe-MOF) abgesättigt.¹⁵³ Der H_2O -Fe-MOF hat dabei 1D Kanäle entlang der *c*-Achse welche einen Durchmesser von 10,0 Å aufweisen. Im Falle des HIm-Fe-MOF ist dieser Kanal mit einem Durchmesser von 5,6 Å wesentlich kleiner. Zusätzlich wurde der H_2O -Fe-MOF in einer Imidazol/Methanol Lösung gerührt, um die Poren mit nicht koordinierendem Imidazolmolekülen zu beladen (H_2O -Fe-MOF_HIm). Ein Austausch der koordinierenden Wassermoleküle wurde mittels XPS überprüft und ausgeschlossen. Im Anschluss erfolgte eine Charakterisierung der Proben mittels EIS im Temperaturbereich von 25-60 °C bei 98 % rh. So zeigte der HIm-Fe-MOF mit $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm die höchste Leitfähigkeit ($E_a = 0,44$ eV), wohingegen die isostrukturellen Verbindungen um eine (H_2O -Fe-MOF_HIm; $4,2 \times 10^{-3}$ S/cm; $E_a = 0,57$ eV) beziehungsweise zwei Größenordnungen (H_2O -Fe-MOF; $1,3 \times 10^{-4}$ S/cm; $E_a = 0,39$ eV) niedrigere Leitfähigkeiten aufwiesen. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien deuten auf einen Grotthuss-Mechanismus für H_2O -Fe-MOF und HIm-Fe-MOF hin. Als mögliche Ursache werden die kleineren Kanäle im HIm-Fe-MOF und die dadurch begünstigten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonendonatoren und -akzeptoren (H_2O und koordinierten HIm) genannt. Des Weiteren konnte mittels DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die Bindungsenergie der N-H Bindungen (-23 kcal/mol) der koordinierenden Imidazolmoleküle in HIm-Fe-MOF deutlich niedriger sind als für die koordinierten O-H (-121 kcal/mol) in H_2O -Fe-MOF beziehungsweise die adsorbierten H-($N_2C_3H_3$) (-96 kcal) in H_2O -Fe-MOF_HIm.¹⁵³ Diese erhöhte Acidität des HIm-Fe-MOF scheint ein weiterer Faktor für die erhöhte Leitfähigkeit zu sein.

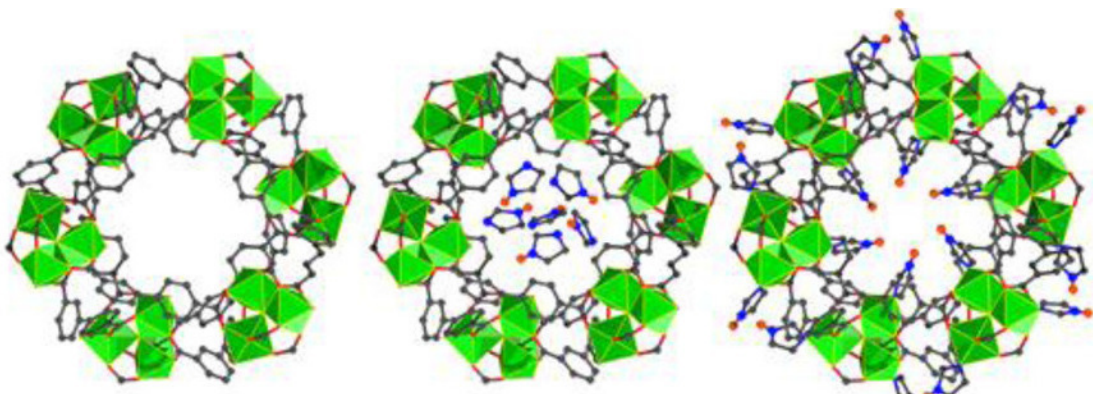


Abbildung 1-11: Links: Darstellung des Fe-MOFs mit H_2O Molekülen in den Koordinationssphären der IBUs (H_2O -Fe-MOF). Mitte: Der H_2O -Fe-MOF nach dem Rühren in einer Imidazol/Methanol Lösung. Die Poren sind mit nicht koordinierendem Imidazolmolekülen beladen (H_2O -Fe-MOF_HIm). Rechts: Imidazolmoleküle sättigen die Koordinationssphäre der IBU (HIm-Fe-MOF). Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von der American Chemical Society.¹⁵³

In weiterführenden Arbeiten wurden Histaminmoleküle (HIs) (Abbildung 1-9) in die Poren von Al-MIL-53-NDC eingelagert. Die Motivation dafür war die dichtere Packung von HIs im Vergleich zu HIm Molekülen und somit die Möglichkeit effizientere Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Poren auszubilden. Dies resultierte in einer erhöhten Leitfähigkeit von $1,7 \times 10^{-3}$ S/cm bei 150 °C führt ($E_a = 0,25$ eV).¹⁰⁹ Durch den Einsatz von HIs anstelle von HIm ist auch intramolekulare Protonenleitung (zwischen der Aminogruppe und dem Imidazol) möglich, was zu einer leichteren Neuorientierung der Moleküle führt.¹⁰⁹ Wie bereits diskutiert ist diese molekulare Neuorientierung im Grotthuss-Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und erklärt die um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit des Histamin imprägnierten Al-MIL-53 im Vergleich zum Al-MIL-53_HIm.

Neben Heterocyclen sind ebenfalls Säuren¹⁵⁹ sowie ionische Flüssigkeiten¹⁵² (Ionic Liquids = ILs) als Gäste in PCPs eingebracht worden. Ionische Flüssigkeiten sind als Salze definiert, bei denen durch sterische Effekte und Ladungsdelokalisierung kein stabiles Kristallgitter gebildet wird. Daher reichen häufig Temperaturen unter 100-200 °C, um die Gitterenergie zu überwinden. Was dazu führt, dass diese Salze selbst bei Abwesenheit von Wasser flüssig sind, aber gleichzeitig einen verschwindend geringen Dampfdruck besitzen.¹⁶⁰ Durch die beschriebenen Eigenschaften sind einige dieser Elektrolyte interessante Kandidaten für die Protonenleitung. In diesem Zusammenhang wurde Cr-MIL-101 mit den ILs Imidazol-trifluoromethanesulfonat ($((C_3H_5N_2)CF_3O_3S)$) und Benzimidazolium-trifluoromethanesulfonat, $((C_7N_2H_7)CF_3SO_3)$ imprägniert.¹⁵² Die daraus resultierenden Wirt-Gast-Verbindungen (**MIL-101_1** und **MIL-101_2**) zeigen bei ~ 200 °C eine Protonenleitfähigkeit von beinahe 0,1 S/cm, wobei die Schmelzpunkte der jeweiligen Salze bei 195 °C für **MIL-101_1** und 218 °C für **MIL-101_2** liegen. In der Nähe dieser Phasenumwandlung findet eine Erhöhung der Leitfähigkeit um zwei bis drei Größenordnungen statt (MIL-101_1 = $6,2 \times 10^{-2}$ S/cm bei 190 °C, MIL-101_2 = $3,0 \times 10^{-2}$ S/cm bei 212 °C). Die niedrigere Leitfähigkeit für **MIL-101_2** ist durch den größeren Abstand der Protonen-Akzeptoren beziehungsweise -Donatoren im Benzimidazoliumion im Vergleich zum Imidazoliumion zu erklären. Die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 100-180 °C ist mit 1,00 eV für **MIL-101_1** und 1,28 eV für **MIL-101_2** vergleichsweise hoch, während die E_a für die geschmolzenen Salze in beiden Fällen bei 0,18 eV liegt. Die niedrige Aktivierungsenergie wird mit dem Grotthuss-Mechanismus erklärt, da in diesem Temperaturbereich die ILs als Flüssigkeit vorliegen und die Moleküle sich so schneller reorientieren können, wohingegen die hohen E_a unterhalb des Schmelzpunktes auf vorhandene Defekte innerhalb des Salzgitters hindeuten.

Um eventuelle Defekte zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit zu nutzen, wurde ein Literatur bekanntes System¹²² so modifiziert, dass eine Absättigung der Defekte zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit führt.¹⁶¹ Das für diese Studie verwendete CP kristallisiert in einer 2D Schichtstruktur und hat die Zusammensetzung $[Zn(H_2PO_4)_2(C_2N_3H_3)_2]$ ($C_2N_3H_3 =$ Triazol, siehe Abbildung 1-9). Mittels FK-NMR-Spektroskopie und Neutronenbeugung konnte gezeigt werden, dass für den Protonentransfer hauptsächlich die monodentate $H_2PO_4^-$ -Ionen verantwortlich sind. Es wird postuliert, dass nach Absättigung vorhandener Defekte mit Phosphorsäure, ein durchgängiges Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen als Protonenleitungspfad vorhanden ist. Dies wurde mittels EA und ICP-AES evaluiert (Zn : P : C : N = 1,0 : 1,8 : 4,0 : 5,6) und mit der theoretischen Zusammensetzung einer defektfreien Kristallstruktur (Zn : P : C : N = 1,0 : 2,0 : 4,0 : 6,0) verglichen. Die daraus resultierende, fast defektfreie Kristallstruktur zeigt bei Abwesenheit von Wasser, eine Protonenleitfähigkeit von $4,6 \times 10^{-3}$ S/cm bei 150 °C ($E_a = 0,53$ eV), welche daher um fast eine Größenordnung höher ist, als die der nicht modifizierten Verbindung $[Zn(H_2PO_4)_2(C_2N_3H_3)_2]$ ($1,2 \times 10^{-4}$ S/cm bei 150 °C; $E_a = 0,60$ eV).

1.3.5 Anwendungen von Koordinationspolymeren in Brennstoffzellen

Um nicht nur die Protonenbeweglichkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie zu testen, sondern auch die tatsächliche Protonenleitung von der Anode zur Kathode, wurde das defektfreie $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2]$ als Membran in eine H_2/O_2 Brennstoffzelle eingebaut.¹⁶¹ Die dabei gemessene Leerlaufspannung (open-circuit-voltage = OCV) bei 120 °C beträgt 0,88 V und konnte für eine Stunde gehalten werden. Zwar ist dieser Wert geringer als das theoretische Maximum von 1,16 V, allerdings ähnlich zu herkömmlichen Elektrolytmembranen und zeigt eine maximale Energiedichte von 2,8 mW/cm².¹⁶² Diese kritische Machbarkeitsstudie wurde erstmals an dem bereits erwähnten CP $[\text{Na}_3\text{L1}]$ durchgeführt. Um auch bei Temperaturen von 150 °C als Membran zu funktionieren und den Übertritt von Wasserstoff auf die Kathodenseite zu verhindern, wurde Wasser gegen 1,2,4-triazol (Tz) als Ladungsträger ersetzt (Abbildung 1-9). In EIS-Experimenten zeigte $[\text{Na}_3\text{L1_Tz}]$ eine Protonenleitfähigkeit von $5,0 \times 10^{-4}$ S/cm bei 150 °C.⁶⁷ Mit einem OCV von $1,18 \pm 0,02$ V über 72 Stunden bei 100 °C, sowie 0,93 V und 0,77 V bei 120 °C beziehungsweise 140 °C konnte gezeigt werden, dass MOFs als Membranen in Brennstoffzellen etabliert werden können.

Neben der direkten Anwendung als Membran wird der Einsatz von CPs als Additiv in Polymermembranen beschrieben.^{62-66, 163} Die dabei entstehenden Kompositmembranen sollen so eine gesteigerte Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen und eine erhöhte Stabilität aufweisen. So wurde beispielsweise in das preiswerte Biopolymer Chitosan (CS; ein Poly-(D)Glucosamin) verschieden funktionalisierte Cr-MIL-101 Verbindungen und Wirt-Gast-Systemen (MIL-101, MIL-101-SO₃H, H₂SO₄@MIL-101, H₃PO₄@MIL-101 und CF₃SO₃H@MIL-101) mittels rühren und Ultraschallbehandlung in die Membran eingebracht (CS/MIL-101, CS/MIL-101-SO₃H, CS/H₂SO₄@MIL-101, CS/H₃PO₄@MIL-101 und CS/CF₃SO₃H@MIL-101).⁷⁰ Die Protonenleitfähigkeit des CS ($3,0 \times 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0,19$ eV) und der anderen Komposite wurde im Temperaturbereich von 30-100 °C bei 100% rh gemessen.

Es zeigte sich, dass das CS-MIL-101 Komposit eine vergleichbare Leitfähigkeit wie die nicht modifizierte Membran ($3,4 \times 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0,18$ eV) aufweist, wohingegen CS/H₂SO₄@MIL-101 mit $9,5 \times 10^{-2}$ S/cm ($E_a = 0,18$ eV) eine erhöhte Protonenleitfähigkeit zeigt. Die thermische Stabilität der imprägnierten Membranen ist ebenfalls erhöht, allerdings im Falle des CS/H₂SO₄@MIL-101 Komposits nur um 3 °C auf 220 °C. Ein deutlicherer Effekt wurde bei der Evaluierung der mechanischen Stabilität sichtbar. Diese wurde mittels Spannungs-Dehnungs-Diagramm ermittelt und es konnte eine um fast 20 MPa erhöhte Stabilität im Vergleich zu CS (30 MPa) gemessen werden. Durch den Einbau als Membran in eine PEMFC wurde für CS/H₂SO₄@MIL-101 ein OCV von 0,95 V, bei einer Energiedichte von 146 mW/cm² gemessen, was in ähnlicher Größenordnung mit den Literaturwerten für CS-basierte PEMFC liegt.

2 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Für die Charakterisierung der Edukte und Produkte dieser Arbeit wurden, soweit in dem jeweiligen Ergebnisteil nicht anders vermerkt, folgende Messgeräte verwendet (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Liste der verwendeten Methoden und Messgeräte.

Methoden	Gerät	Spezifikation
PXRD	StoeStadi P Kombi	Transmissionsgeometrie Cu-K α 1 ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), IP-PSD (Imaging Plate Position Sensitive Detektor), xy-Probenstisch, gebogener Monochromator
	StoeStadi P	Transmissionsgeometrie Cu-K α 1 ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), linearer MYTHEN Detektor, Öffnungswinkel 17°, gebogener Monochromator
Einkristallstrukturanalyse	Stoe IPDS-1	Mo-K α 1 ($\lambda = 0.709 \text{ \AA}$)
Impedanzspektroskopie	Zahner IM6	U = 0 V; I = 10 mA
	VersaStat3	U = 0 V; I = 10 mA
NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 500	$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz)
IR-Spektroskopie	Bruker Alpha-P	4000 – 385 cm^{-1}
Elementaranalyse	HEKAtech Euro EA Elemental Analyzer	Elemente: C, H, N, S
TG-DTA	Netsch STA-409CD	Luftstrom 75 mL/min Heizrate: 4 K/min
REM / EDX	Philips ESEM XL 30 Thermo Scientific Noran System 7	

2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS auch IS) ist eine Charakterisierungsmethode, bei der ein komplexer, elektrischer Widerstand (die Impedanz, Z) eines Elektroden-Leiter-Systems bei verschiedenen Wechselspannungsfrequenzen gemessen und analysiert wird. Dabei können die unterschiedlichen Beiträge zur Leitfähigkeit (unter anderem Korn-, Korngrenzenleitfähigkeit) getrennt werden, wenn die Relaxationszeiten (Zeit für den Übergang eines Nichtgleichgewichtszustandes in einen Grundzustand) der Ereignisse unterschiedliche Zeitkonstanten aufweisen.^{164, 165}

Die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie sind in den letzten 70 Jahren entstanden, auch wenn es bereits 1893 erste Arbeiten zu diesem Thema gab. Dabei hat Randles im Jahr 1947 Redox-Reaktionen an Elektroden beschrieben und das nach ihm benannte Ersatzschaltbild entwickelt.¹⁶⁶ Um eine einheitliche Benennung zu garantieren, wurde 1994 eine Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) über die zu verwendende Notation in der IS von Sluyters-Rehbach publiziert.¹⁶⁷ Dies ermöglichte eine einheitliche Nomenklatur für die unterschiedlichen Einsatzbereiche (u.a. in Katalysatoren, Batterien, Halbleiter, Brennstoffzellen und Membranen) der EIS.¹⁶⁸⁻¹⁷² Die zu untersuchenden Relaxationszeiten der Ladungsträger liegen häufig im Mikrosekundenbereich und sind daher dem in elektrochemischen Experimenten üblichen Frequenzbereich ($< 1\text{MHz}$) zugänglich. Diese Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit beruht hauptsächlich auf lokalen Änderungen der Ladungsträgerkonzentration durch Transportvorgänge (Platzwechselforgänge, Ladungsspeicherungseffekte oder Grenzflächenwechselwirkungen).¹⁷³⁻¹⁷⁷

Im nun Folgenden werden die theoretischen Grundlagen, sowie einige für die Arbeit relevante Schaltbilder erklärt.

2.1.1 Theorie

Die Impedanz (lat. impedire „hemmen“) ist als Wechselstromwiderstand (Z) definiert, frequenzabhängig ($\omega = 2\pi\nu$; ν = Frequenz) und gibt das Verhältnis an einem Verbraucher von elektrischer Spannung (U) zur aufgenommenen Stromstärke (I) an. Aus der angelegten sinusförmigen Wechselspannung (Gl. 2.1) ergibt sich die Antwort des Systems in Form eines phasenverschobenen (φ) sinusförmigen Wechselstroms (Gl. 2.2). Die Amplitude (U_0 beziehungsweise I_0) wird durch die angelegte Spannung (10-100 mV) vorgegeben.^{169, 178} In Abbildung 2-1 ist die sinusförmige, harmonische Schwingung der Spannung und der daraus folgende sinusförmige Stromfluss (links in Phase, rechts mit einer Phasenverschiebung von 45°) dargestellt. Aus dem Quotienten der Spannung und des Stroms (U/I) ergibt sich die Impedanz.

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Impedanz wird zur mathematischen Behandlung üblicherweise komplex formuliert, dadurch wird die Lösung trigonometrischer Aufgaben wesentlich erleichtert (Gl. 2.3 und Gl. 2.4). Dies lässt sich graphisch durch das Zeigerdiagramm verdeutlichen (Abbildung 2-2). In diesem definiert der Betrag des Vektors Z den Wert der Impedanz und die Verschiebung zur x-Achse die Phasenverschiebung.

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) + U_0 i \cos(\omega t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) + I_0 i \cos(\omega t + \varphi) = I_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Mit i = imaginäre Zahl, $\omega = 2\pi\nu$ und φ = Phasenverschiebung des sinusförmigen Wechselstroms.

Aus Gl. 2.3 und Gl. 2.4 folgt, dass für $\varphi = 0$ die Amplitude der Spannung und des Stroms in Phase sind, was graphisch in Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2 jeweils links dargestellt wird.

Bei einem linearen Verhalten (U_0/I_0) der Probe ergibt sich für die komplexe Impedanz Gl. 2.5.

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \varphi}} = \frac{U_0}{I_0} e^{i(\varphi_U - \varphi_I)} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Aus Gl. 2.5 folgt, dass die Impedanz zeitunabhängig ist, jedoch eine Funktion der Frequenz ist. Die Phasenverschiebung bei einer Frequenz f_2 führt zu einer Translation des Wechselstroms entlang der x-Achse (Abbildung 2-1, rechts).

Nach einer Umformung mit Hilfe der Eulerschen Formel kann die Impedanz als Realteil (Z') und Imaginärteil (Z''), gemäß Gleichung Gl. 2.6 und Gl. 2.7, formuliert werden. Graphisch lässt sich dies als Zeigerdiagramm (Abbildung 2-2) darstellen.

$$Z = |Z| \sin \varphi - i |Z| \cos \varphi \quad (\text{Gl. 2.6})$$

$$Z = Z' - i Z'' \quad (\text{Gl. 2.7})$$

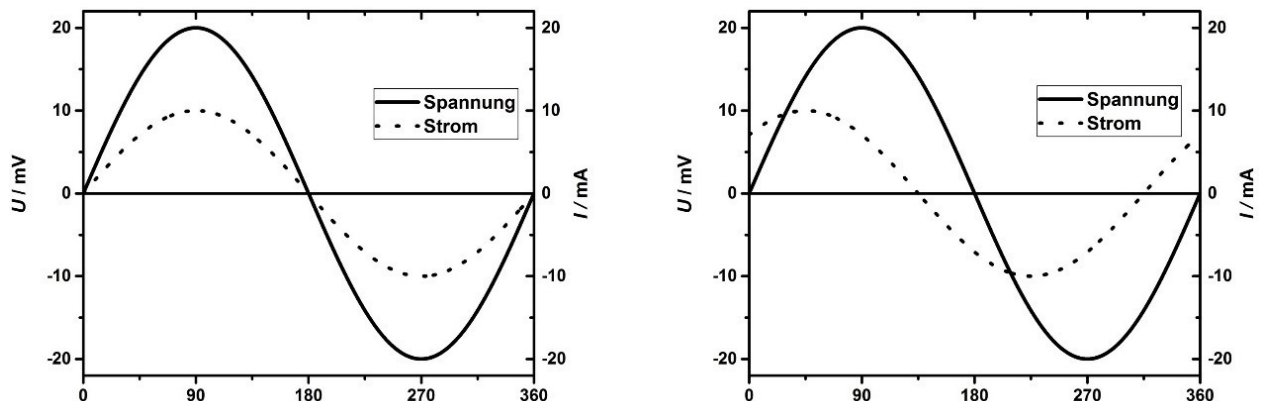


Abbildung 2-1: Der durch die Wechselfspannung induzierte Strom kann bei einer bestimmten Frequenz (f_1) in Phase mit der Spannung sein (links). Bei einer Frequenz (f_2) kann eine Phasenverschiebung zwischen Wechselfspannung und Wechselstrom auftreten (rechts).

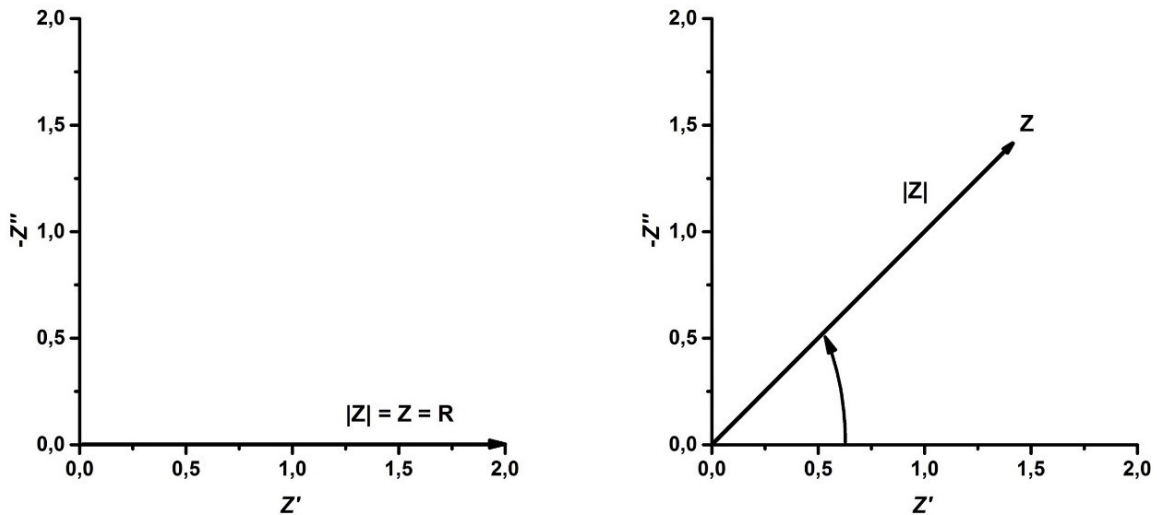


Abbildung 2-2: Darstellung eines Zeigerdiagramms mit Z' auf der x-Achse und $-Z''$ auf der y-Achse. Der Wert des Betrages $|Z|$ wird durch die Länge des Vektors Z und die Phasenverschiebung (φ) durch die Verschiebung des Vektors zur x-Achse dargestellt. In der linken Abbildung beträgt diese Phasenverschiebung $= 0$, in der rechten Abbildung ist $\varphi = 45^\circ$.

2.1.2 Graphische Auftragung

Bei der graphischen Auftragung der komplexen Impedanz ($Z(\omega)$) wird üblicherweise der Nyquist-Plot verwendet (Abbildung 2-3), welcher eine Aufsummierung einzelner Zeigerdiagramme ist. In diesem werden Z' als x-Achse und Z'' als y-Achse dargestellt. Bei der Darstellung in Abbildung 2-3 wird ersichtlich, dass für den Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ der Imaginärteil (Z'') und der Realteil (Z') 0 werden. Wohingegen im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ der Imaginärteil ebenfalls wieder 0 wird, der Realteil jedoch einen Wert (R) auf der x-Achse annimmt. Damit ergeben sich die Nullstellen für diesen idealisierten Fall des Halbkreises zu $(0/0)$ und $(R/0)$. Aus der zweiten Nullstelle kann die Gleichstromleitfähigkeit ermittelt werden, aus der sich der Elektrolytwiderstand ergibt und sich die Protonenleitfähigkeit berechnen lässt. Da es bei dieser Darstellung nicht möglich ist die zugrundeliegende Messfrequenz direkt abzulesen, wird in der Literatur auch der sogenannte Bode-Plot benutzt (Abbildung 2-4). Dessen Vorteil ist, dass durch die logarithmische Auftragung der Frequenz auf der x-Achse, direkt ersichtlich wird, bei

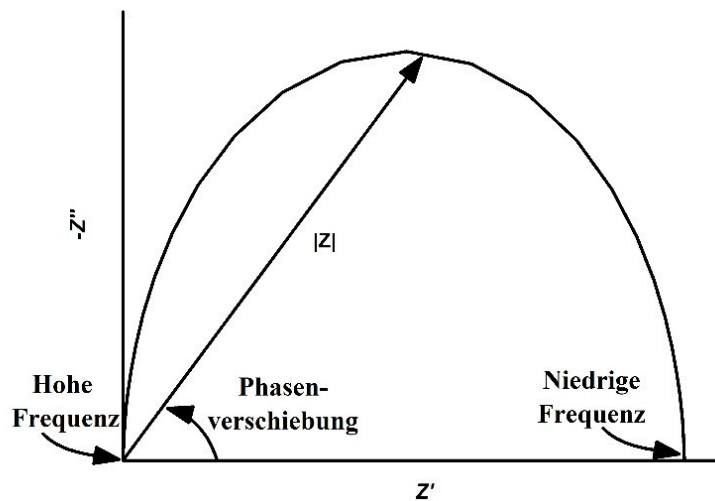


Abbildung 2-3: Darstellung eines Nyquist-Plots mit Realteil (Z') auf der x-Achse und Imaginärteil (Z'') auf der y-Achse.

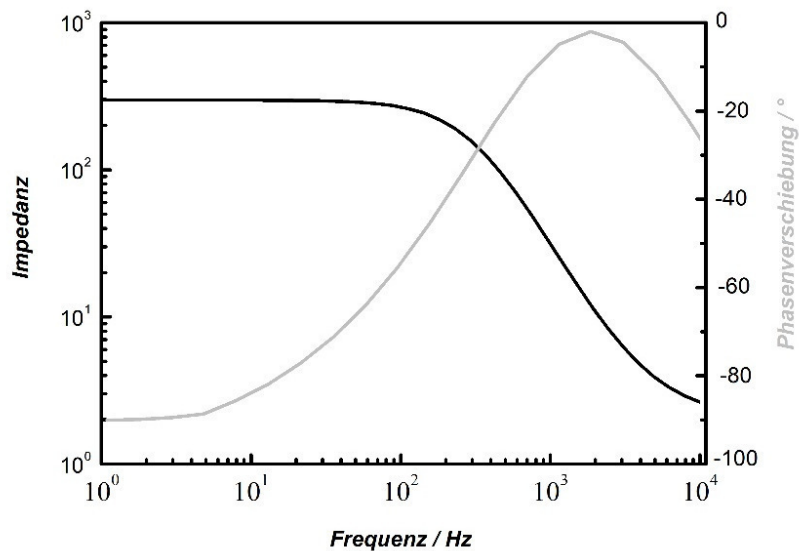


Abbildung 2-4: Darstellung eines Bode-Plots mit logarithmischer Auftragung der Frequenz auf der x-Achse sowie der Impedanz (schwarz) auf der y_1 -Achse und der Phasenverschiebung (grau) auf der y_2 -Achse.

welcher Frequenz die Phasenverschiebung (y_2 -Achse, grau) gegen 0 tendiert und wie groß die resultierende Impedanz (y_1 -Achse, schwarz) an der Stelle ist. Bei der Anpassung und Simulation von Messdaten an Ersatzschaltbilder wird allerdings fast ausschließlich der Nyquist-Plot verwendet.¹⁶⁷

2.1.3 Ersatzschaltbilder

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wandern Kationen in Richtung der Kathode und Anionen in Richtung der Anode, wobei dieser Prozess mit einer Impedanz (Z) beziehungsweise je nach Phasenverschiebung mit einem Ohm'schen Widerstand (R) verknüpft ist. Des Weiteren finden Deformationen der Elektronenwolken der Atome und Ausrichtungen der Moleküle entsprechend ihrer Polarität statt. Durch die Neuorientierung der Moleküle steigt ebenfalls der Ohm'sche Widerstandsbeitrag zum Gesamtprozess. Kombiniert ergibt sich ein Ersatzschaltbild aus Widerstand und Kondensator. Das frequenzabhängige Verhalten elektrochemischer Systeme kann sich durch elektronische Bauelemente modellieren lassen. Hierfür werden Ersatzschaltbilder erstellt, welche die gleichen Frequenzdispersionen wie die zu untersuchenden Systeme, gleichzeitig aber auch eine physikalisch-chemisch Grundlage aufweisen.

Das einfachste Ersatzschaltbild beruht auf der Kombination eines Ohm'schen Widerstandes R mit einem Kondensator C . Für diesen Fall sind die beschriebene Ionenwanderung und die Polarisierung unabhängige Prozesse, die als Reaktion auf ein äußeres Feld auftreten, daher sind die Elemente (R und C) parallelgeschaltet.

Ein Ohm'scher Widerstand (R) simuliert einen reinen Energiewandler (beispielsweise in Wärme). Die physikalische Repräsentation kann auf Volumen- oder Bulkwiderstände, Ladungstransport an Korngrenzen oder Durchtrittswiderstände zurückgeführt werden, wohingegen der Kondensator (C) als Energiespeicher betrachtet wird. Bei fließendem Wechselstrom durch selbigen baut sich ein elektrisches Feld auf und ab. Die aufgenommene elektrische Energie wird später an der Spannungsquelle abgegeben, sodass die Leistung im zeitlichen Durchschnitt null ist. Das Auftreten dieser Kapazitäten wird, analog zu den beobachteten Widerständen, mit Bulkkapazität der Probe,

Kornrenzkapazitäten und dem Aufbau einer kapazitiven Doppelschicht an der Grenzschicht Elektrode/Probe, begründet.^{173, 179}

Bei der Spule handelt es sich um einen weiteren Energiespeicher. Allerdings baut sich bei angelegter Wechselspannung, durch das Anwachsen der Stromstärke, ein Magnetfeld auf. Bei einer Abnahme des Stromes wird genau die aufgenommene magnetische Energie am Generator abgegeben, die Leistung im zeitlichen Durchschnitt ist daher ebenfalls null. Für die Auswertung der Impedanzspektren im Rahmen dieser Arbeit ist dieses Schaltelement nicht von Bedeutung und wird daher nicht weiter behandelt.

2.1.3.1 Ohm'scher Widerstand

Wie bereits erläutert treten im Wechselstrom für einen reinen Ohm'schen Widerstand keine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Stromstärke auf, Spannung und Strom sind in einer Phase. Die Impedanz Z ist dem Ohm'schen Widerstand R gleichzusetzen und eine reelle Zahl, welche sich als Punkt auf der x-Achse darstellen lässt (Abbildung 2-5).

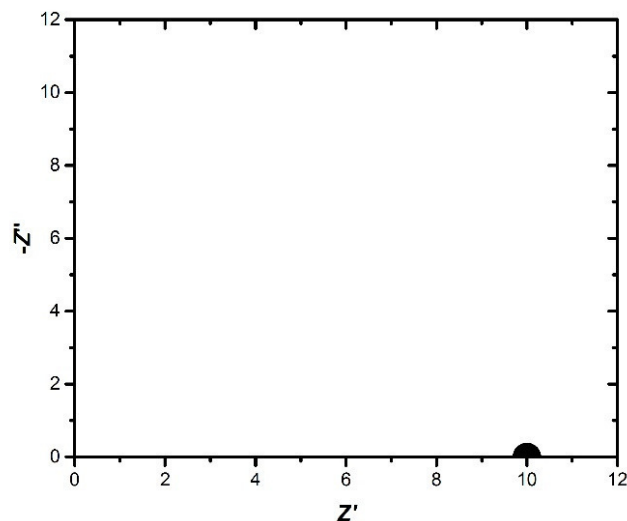


Abbildung 2-5: Darstellung eines rein Ohm'schen Widerstandes (als Punkt) im Nyquist-Plot. Die x-Achse repräsentiert den reellen Anteil (Z') und die y-Achse den imaginären Anteil (Z'').

2.1.3.2 Kondensator

Die Ladungstrennung, die durch die Bewegung eines Protons vom Donator zum Akzeptor auftritt bewirkt eine Beeinflussung des elektrischen Feldes im Kondensator (Abbildung 2-6) und hat dadurch einen Einfluss auf die Gesamtkapazität.

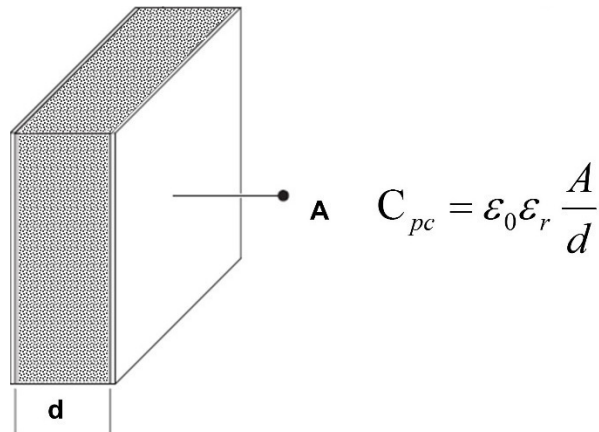


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung eines Plattenkondensators mit: A = Oberfläche einer Platte, d = Abstand der Platten, ϵ_0 = Permittivität des Vakuums ($8,85 \cdot 10^{-12}$ As / Vm), ϵ_r = Permittivität oder auch relative dielektrische Konstante (vom Medium abhängig).

Im Wechselstrom und somit in der Impedanz ist der Kondensator wie folgt definiert:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

mit i = imaginäre Zahl, $\omega = 2\pi\nu$ und C = Kapazität des Kondensators.

Für eine Reihenschaltung von Kondensator und Ohm'schen Widerstand gilt zunächst, wie im Gleichstromkreis, dass die Stromstärke im Stromkreis überall den gleichen Wert hat. Die Spannung am Kondensator ist nachlaufend zum Strom um -90° phasenverschoben, was in Abbildung 2-7 dargestellt und durch Gl. 2.9 beschrieben wird.

$$Z_{Ges} = Z_R + Z_C \quad (\text{Gl. 2.9})$$

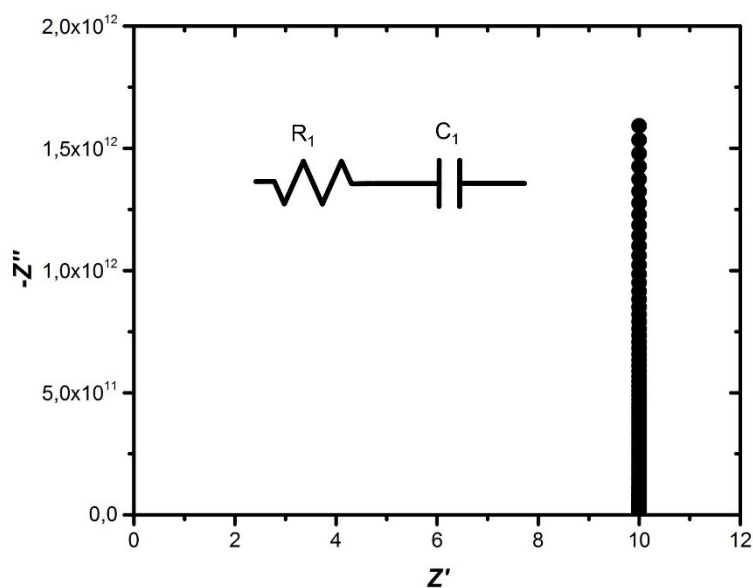


Abbildung 2-7: Darstellung einer Reihenschaltung eines Ohm'schen Widerstandes (R_1) mit einem Kondensator (C_1) im Nyquist-Plot. Die unterschiedlichen Punkte stellen Messpunkte bei verschiedenen Frequenzen da.

In einer Parallelschaltung von Kondensator (C_1) und Ohm'schen Widerstand (R_1) (Abbildung 2-8) liegt der Strom am Ohm'schen Widerstand gleichphasig zur Spannung. Im Kondensatorzweig eilt der Strom um $\phi = + 90^\circ$ der Spannung voraus. Die Z_{Ges} lässt sich dementsprechend mit Gl. 2.10 beschreiben. Der daraus resultierende ideale Halbkreis mit $Z''_{max} = 0,5 R_1$ ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

$$\frac{1}{Z_{Ges}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Der Scheitelpunkt des Halbkreises (f_c) in Abbildung 2-8 kann durch eine Relaxationszeit $\tau_0 = 1/R_1 C_1$ beschrieben werden.^{164, 180, 181} Aus der gemessenen Kapazität (C) lässt sich die Permittivität (ϵ_r) der Substanz mit Hilfe der Permittivität des Vakuums (ϵ_0) ermitteln, wenn die Fläche und der Durchmesser der Probe bekannt sind (Abbildung 2-6).

In realen Systemen treten Prozesse mit einer Relaxationszeitenverteilung um einen Mittelwert, oder Verschiebungen des Halbkreises durch nicht ideale Proben beziehungsweise Gerätekonstanten auf. So kann es zum Beispiel notwendig sein, einen zusätzlichen Widerstand (R_0 in Abbildung 2-8) einzubauen, um Widerstände von den verwendeten Elektroden oder Kabeln zu berücksichtigen. Zusätzlich kann es auch zur Verwendung neuer Bauelemente kommen wenn induktives Verhalten beobachtet wird oder eine Mischform aus einem Ohm'schen Widerstand und einem Kondensator.

2.1.3.3 Constant-Phase-Element

Der Ersatz des Kondensators durch ein Constant-Phase-Element (CPE) im Schaltbild wird erforderlich, wenn die zu untersuchende Probe sich nicht ideal verhält. Das CPE stellt einen kombinierten Beitrag von kapazitiven Beiträgen des Kondensators (C) und Ohm'schen Widerstand (R), mit variierenden Beiträgen von C und R , dar (Abbildung 2-9). Dies tritt vor allem bei der impedanzspektroskopischen Charakterisierung an Pulvern auf, da es zu unregelmäßigen Anordnungen der Körner und verschiedener interpartikulärer Phänomene kommen kann. Die genaue physikalische Grundlage ist

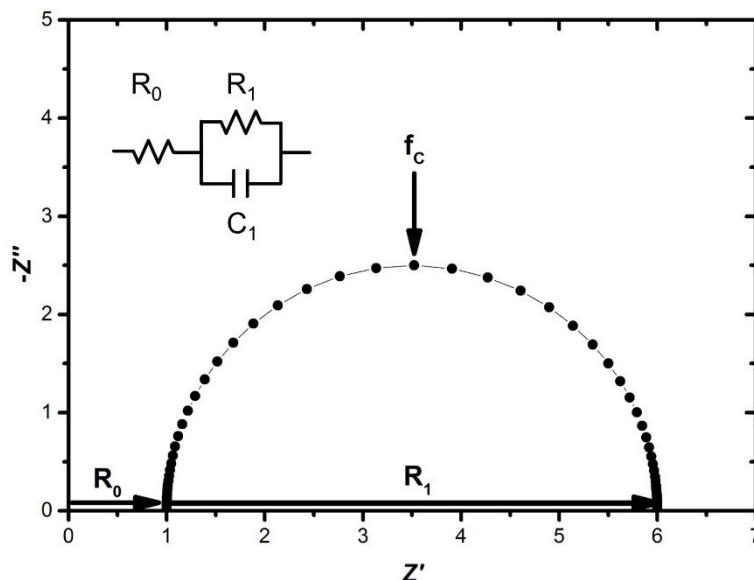


Abbildung 2-8: Ersatzschaltbild mit $R_0 =$ Widerstand ($1,0 \Omega$) der Kabel und Elektroden, $R_1 =$ Widerstand ($5,0 \Omega$) des zu untersuchenden Elektrolyten und $C_1 =$ Kondensator ($2,5 \text{ F}$) für die Darstellung von Polarisations-effekten.

nicht zweifelsfrei geklärt.¹⁸² Das CPE lässt sich mittels Gl. 2.11 beschreiben, wobei sowohl Q als auch n empirisch zu bestimmende Faktoren sind. Für letzteren gilt dabei $0 \leq n \leq 1$, da für die Grenzfälle $n = 0$ folgt, dass Z_{CPE} zu einem reinen Ohm'schen Widerstand und für $n = 1$ zu einem Kondensator wird. Für $n = 0,5$ gilt der Spezialfall einer Warburg-Impedanz. Die Warburg-Impedanz entspricht einem Phasenwinkel von 45° und berücksichtigt diffusionsbedingte Impedanzbeiträge.

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Im entsprechenden Ersatzschaltbild (Abbildung 2-9) äußert sich dies in einem nicht idealen Halbkreis ($Z'' = CPE_1 = 8,5$) der in die x-Achse ($R_1 = 20$; $\rightarrow CPE_1 \neq 0,5 R_1$) hinein verschoben ist.

Das physikalisch-chemische Modell des Ersatzschaltbildes kann zur Beschreibung für verschiedene Ladungstransportprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten innerhalb des Mediums genutzt und erweitert werden. Je nach Versuchsaufbau und zu untersuchender Probe können zusätzliche kapazitative Beiträge und Ohm'sche Widerstände erhalten werden, welche dann beim Anpassen und Simulieren des Schaltbildes berücksichtigt werden müssen. Dabei ist die Separation selbiger nicht immer möglich beziehungsweise können diese bei dominanten Prozessen im Messsignal untergehen (Abbildung 2-10).¹⁸³ Diese Beiträge und Widerstände werden durch zusätzlich parallel geschaltete R_1 und CPE_1 berücksichtigt. Ist der Unterschied in den Zeitkonstanten durch die sehr unterschiedlichen Kapazitätswerte gegeben, können diese groß genug sein, um eine vollständige Trennung der einzelnen Vorgänge zu beobachten (Abbildung 2-10, Quadrate). In diesem Fall lässt sich das CPE als C beschreiben, da $CPE = 0,5R$ ist. Experimentelle Daten weisen selten in zwei oder drei Halbkreise deutlich aufgetrennte Impedanzspektren auf, Überlagerungen sind hingegen in der Literatur häufig beschrieben.^{67, 173-177} Beiträge der Bulkkapazität der Probe ($\sim 10^{-12}$ F), Korngrenze ($\sim 10^{-9}$ F) und Grenzschicht Elektrode/Probe ($\sim 10^{-6}$ F) sind eine mögliche Interpretation dieser Kapazitäten, welche in diesem Beispiel als CPE_1 und CPE_2 im Schaltbild berücksichtigt werden (Abbildung 2-10).^{173, 179}

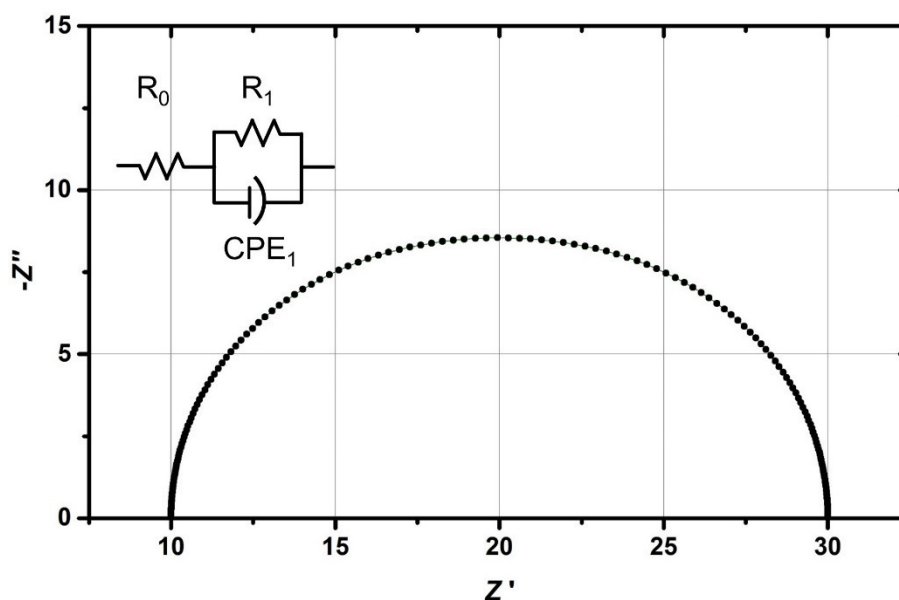


Abbildung 2-9: Ersatzschaltbild mit $R_0 =$ Widerstand ($10,0 \Omega$) der Kabel und Elektroden, $R_1 =$ Widerstand ($20,0 \Omega$) des zu untersuchenden Elektrolyten und $CPE_1 =$ Constant-Phase-Element ($8,5 F\Omega$) für die Darstellung eines nicht idealen Kondensators und der Berücksichtigung von Polarisierungseffekten.

Allerdings ist es schwierig allgemein gültige Werte für die Kapazitäten und Widerstände anzugeben, da diese je nach Probe stark variieren können.^{133, 170, 173} Die in Abbildung 2-10 ineinander übergehenden Halbkreise (Dreiecke) stellen ein realistischeres experimentelles Ergebnis dar. Auch in diesem Fall ist es noch möglich, die beiden Prozesse deutlich zu separieren, wodurch eine Anpassung und eine Simulation an das dargestellte Schaltbild erfolgt. Im Gegensatz dazu ist es spekulativ ob im dritten Fall, für den durchgehenden Halbkreis (Punkte), weitere Prozesse zugrunde liegen.^{164, 165}

Die zusätzlich auftretenden Widerstände werden dem Bulkwiderstand (R_1 = spezifische Leitfähigkeit des Ionenleiters) beziehungsweise dem Ladungstransport an Korngrenzen (R_2) für polykristalline Festkörper zugeordnet. Vor allem bei niedrigen Temperaturen und kleinen Körnern kann sich letzterer deutlich vom Bulkwiderstand unterscheiden. Das Auftreten von weiteren, nicht dominanten Prozessen kann mittels EIS nie vollständig ausgeschlossen werden.

Bei dem Einsatz einer nichtblockierenden Elektrode (d.h. die mobile Spezies des Elektrolyten ist an der Elektrodenreaktion beteiligt) kann an der Grenzfläche Elektrode|Probe ein Durchtrittswiderstand R_3 auftreten. Durch Auf- beziehungsweise Entladungsprozesse an der Elektrodenoberfläche entsteht ein weiterer kapazitiver Anteil, der als Doppelschichtkapazität (CPE_3) bezeichnet wird und somit zu einem dritten, parallel geschalteten R_3 / CPE_3 Element führt. Wenn für die Messungen blockierende Elektroden (d.h. die mobile Spezies des Elektrolyten ist nicht an der Elektrodenreaktion beteiligt) verwendet werden, liefert nur noch die Elektrodenpolarisation (Auf- beziehungsweise Entladungsprozesse) einen Beitrag zur Impedanz. Bei niedrigen Frequenzen kommt es so zum periodischen Auf- und Abbau einer Doppelschicht, wodurch sich die Elektroden wie ein (nicht idealer) Kondensator verhalten und mittels eines C (oder CPEs) modelliert werden. In Abbildung 2-11 ist eine schräge, steile Linie im niederfrequenten Bereich die Folge, was durch ein zusätzliches Constant-Phase-Element (CPE_E) berücksichtigt wird. Der Verlauf und die Steigung selbiger können allerdings stark variieren.^{71, 184}

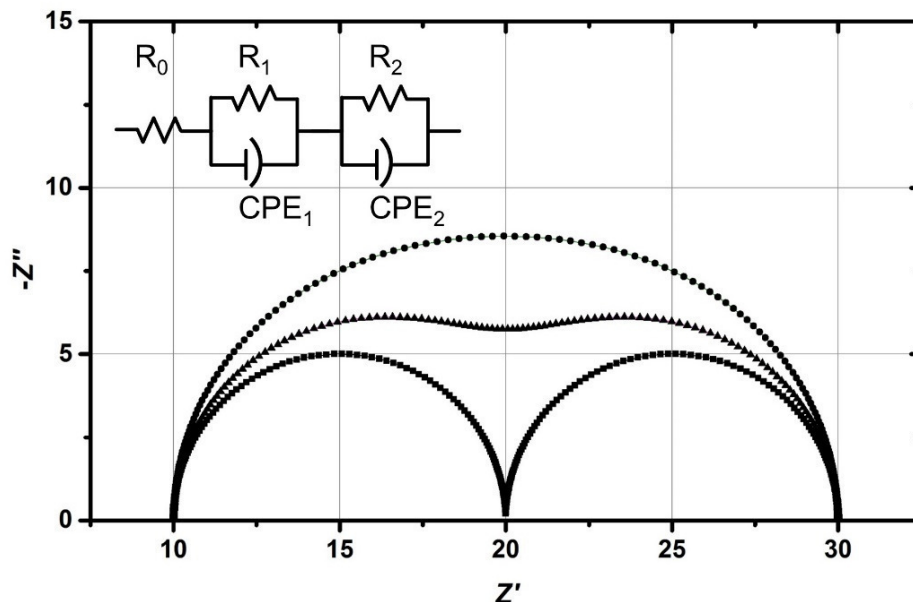


Abbildung 2-10: Darstellung unterschiedlicher Proben im Nyquist-Plot, mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Für den Fall, dass die Zeitkonstanten durch die sehr unterschiedlichen Kapazitätswerte groß genug sind, können die Halbkreise (Quadrate) vollständig getrennt vorliegen ($R_1 = 10 \Omega$, $R_2 = 10 \Omega$, $CPE_1 = 5 \text{ F}\Omega$, $CPE_2 = 5 \text{ F}\Omega$). Dies ermöglicht eine Unterscheidung der zugrundeliegenden Prozesse (R_1 und CPE_1 vs. R_2 und CPE_2). Die ineinander übergehenden Halbkreise (Dreiecke) stellen ein realistischeres experimentelles Ergebnis dar, welche jedoch noch separierte Prozesse abbilden ($R_1 = 12,5 \Omega$, $R_2 = 12,5 \Omega$, $CPE_1 = 6 \text{ F}\Omega$, $CPE_2 = 6 \text{ F}\Omega$). Im Gegensatz dazu ist es spekulativ, ob für den durchgehenden Halbkreis (Punkte), weitere Prozesse zugrunde liegen.

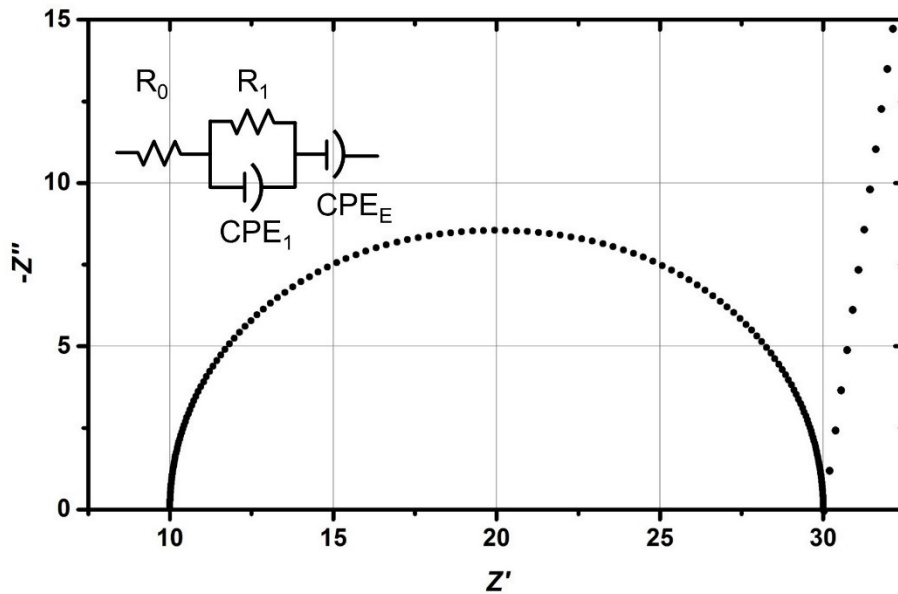


Abbildung 2-11: Ersatzschaltbild mit R_0 = Widerstand ($10,0 \Omega$) der Kabel und Elektroden, R_1 = Widerstand ($20,0 \Omega$) des zu untersuchenden Elektrolyten und CPE_1 = Constant-Phase-Element ($8,5 \Omega$) für die Darstellung eines nicht idealen Kondensators und der Berücksichtigung von Polarisierungseffekten. Aufgrund von Elektrodenpolarisation tritt häufig eine schräge, steile Linie im niederfrequenten Bereich auf. Diese wird durch das CPE_E im Schaltbild berücksichtigt.

2.1.4 Berechnung der Protonenleitfähigkeit und der Aktivierungsenergie

Der in den vorherigen Abschnitten beschriebene und näherungsweise bestimmte Widerstand R_1 des Elektrolyten kann, bei Kenntnis der Querschnittsfläche (A) sowie des Durchmessers (L) der zu charakterisierenden Substanz, zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit (σ) verwendet werden (Gl. 2.12).

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Dabei entspricht L dem Durchmesser der Substanz zwischen den Elektroden und der Querschnittsfläche der Elektroden.

Der Prozess der Protonenleitung ist an eine Aktivierungsbarriere beziehungsweise Aktivierungsenergie (E_a) geknüpft, welche für den Ladungstransport überwunden werden muss. Die Bewegung der Ionen wird als thermisch aktivierter Prozess betrachtet. Die Temperaturabhängigkeit dieses Transportprozesses lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.13) beschreiben.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Bei einem Arrhenius-Verhalten wird die Teilchenwanderung als Hüpfprozess veranschaulicht, dessen E_a der bestimmende Faktor für die Leitfähigkeit ist. Mit steigender Temperatur wird eine erhöhte Leitfähigkeit beobachtet, da die mittlere Bewegungsenergie zunimmt. Daraus folgt, dass eine zunehmende Anzahl an Protonen die Aktivierungsbarriere überwinden kann.

Der präexponentielle Faktor (σ_0) hängt u.a. von der Ionendichte sowie der Mobilität der Ionen ab. Bei der Zunahme einer dieser Variablen sollte die Protonenleitfähigkeit ebenfalls steigen. Aus Gl. 2.13 wird ersichtlich, dass bei ähnlichen σ_0 aus einer niedrigen Aktivierungsenergie eine hohe Leitfähigkeit resultiert. Durch Auftragen der logarithmischen Leitfähigkeit über die inverse Temperatur ergibt sich eine Geradengleichung (Gl. 2.14).

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k} \times \frac{1}{T} = y_0 - mx \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Mit $x = 1/T$ und $y_0 = \ln(\sigma_0)$ kann aus der Steigung $m = E_a/k$ die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden. Die Protonenleitfähigkeit ist somit abhängig von der Dichte und der Mobilität der Ladungsträger. Bei der Steigerung einer dieser Variablen sollte sich die Protonenleitfähigkeit erhöhen.^{68, 184}

2.1.5 Probenpräparation und Messaufbau

Die EIS Experimente wurden, bis auf den Ergebnisteil 4.4 (s.u.), im Arbeitskreis von Prof. Wark in Oldenburg mit einer elektrochemischen Arbeitsstation (Potentiostat) „Zahner Zennium“ der Firma Zahner in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis zu 1 MHz durchgeführt. Für alle in dieser Arbeit verwendeten IS-Messungen wurde die zu untersuchende Probe zwischen zwei blockierenden Elektroden platziert. Der Wert der angelegten Spannungsamplitude (U_0) wird zwischen 10-100 mV begrenzt, um zum einen keine elektrochemischen Reaktionen zu initiieren und zum anderen Pseudolinearität zu gewährleisten.¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ Die Probe wurde in situ zu einem Pressling (30 cNm, Durchmesser 5,28 mm², Höhe 0,2 – 1,2 mm) verdichtet. Diese Werte wurden mittels Drehmomentschlüssels und digitalen Messschiebers ermittelt. Zur Aufnahme und Auswertung der Messwerte wurde das Programm Thales USB Version Z2.15a verwendet. Die Auswertung erfolgte sowohl aus dem Bode- als auch durch den Nyquist-Plot (s.o.). Für das Anpassen und Simulieren der Schaltbilder wurde das Programm EIS Spectrum Analyser 1.0 benutzt.¹⁹⁰ Um definierte Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten einzustellen wurde eine Wasserdampf-Leitfähigkeits-Zelle verwendet.⁴³ Diese besteht aus der Probenkammer (Messzelle) und einem Wasserreservoir, welche über ein Edelstahlrohr miteinander verbunden sind. Die Messzelle, verfügt über einen BNC-Anschluss (Bayonet-Neill-Concelman), um die Elektroden mit dem Potentiostat zu verbinden und eine federgelagerte Schraubvorrichtung, um den jeweiligen Probenhalter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) einzusetzen sowie die Elektroden und die zu charakterisierende Substanz zwischen ihnen elektrisch zu kontaktieren. Messzelle und Wasserreservoir sind mit je einer Heizmanschette und einem Thermoelement ausgestattet, sodass eine separate Temperierung möglich ist. Während der Messung wird die gesamte Messzelle mit Glasgewebefilm isoliert und mit einem Faraday'schen Käfig zur elektrischen Isolierung umgeben.

Für den Ergebnisteil 4.4 wurde der Versuchsaufbau der Gruppe um Prof. Shimizu in Calgary verwendet. Die Probe wurde dort in ein ausgehöhltes (3,0 mm Durchmesser) Quarzglas überführt und von oben und unten mit Titanelektroden kontaktiert. Nachfolgend wurden die Elektroden handfest mit Schrauben angezogen, sodass sich in situ Pellets bilden (1-2 mm). Um die Temperatur (20 – 85 °C) und die relative Luftfeuchtigkeit zu kontrollieren, wurde ein Espec BTL-433 Klimaofen verwendet. Die Equilibrierungszeit der Proben betrug 24 Stunden für jede Temperaturänderung. Auch in diesem Versuchsaufbau wurde der Potentiostat (VersaStat3) im Frequenzbereich von 1 Hz bis zu 1 MHz mit

einer Spannungsamplitude von 100 mV eingesetzt. Zur Aufnahme und Auswertung der Messwerte wurde das Programm Princeton's VersaStudio verwendet. Die Auswertung erfolgte dabei aus den Nyquist-Plot (s.o.). Für das Anpassen und Simulieren der Schaltbilder wurde das Programm EIS Spectrum Analyser 1.0 benutzt.¹⁹⁰

2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenpulverbeugung ist die Beugung von Röntgenstrahlung an den Elektronen der Atome in Kristallen und wird zur Untersuchung von Struktur und Zusammensetzung kristalliner Verbindungen genutzt. Im Allgemeinen zeigt Röntgenstrahlung die gleichen Beugungserscheinungen wie alle elektromagnetischen Wellen, allerdings sind die Wellenlängen ($250 \times 10^{-12} - 10 \times 10^{-12} \text{ m}$) im Bereich interatomarer Abstände und eignen sich für die Charakterisierung atomarer Positionen in Kristallen. Ein Kristall ist als dreidimensionaler periodischer, homogener Festkörper mit anisotropen Eigenschaften definiert. Zur Beschreibung der Kristallstruktur genügt es, die kleinste, sich wiederholende Einheit sowie die Länge und Richtung der drei Raumvektoren zu kennen.¹⁹¹

Sowohl bei der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) als auch bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wird zur Messung der Substanzen monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Zuerst wird für die Erzeugung der Strahlung ein fokussierter Elektronenstrahl von der Kathode mit einer angelegten Spannung von ca. 30-60 kV auf die Anode (u.a. bestehend aus Kupfer, Molybdän oder Eisen) gelenkt. Bei diesem Prozess entsteht die Röntgenstrahlung durch das Abbremsen der beschleunigten Elektronen im elektrischen Feld und durch das Entfernen eines Elektrons aus der K-Schale des Anodenmaterials. Dieses fehlende Elektron in Kernnähe wird durch ein Elektron aus der L-Schale ersetzt und die Energiedifferenz als Röntgenstrahlung emittiert. Im Anschluss wird mittels Monochromatoren die gewünschte Wellenlänge isoliert, welche dann auf die zu untersuchende Probe fällt und an dieser gebeugt wird.^{192, 193} Ein Beugungsvorgang kann durch die Reflexion an gedachten Ebenen (Netzebenen) beschrieben werden. Um sich deren Orientierung im Translationsgitter zu veranschaulichen werden die Miller Indizes (hkl-Werte) verwendet. Durch den Gangunterschied zwischen den an parallel zueinander liegenden Netzebenen gebeugten Strahlen kommt es bei bestimmten Beugungswinkeln zu destruktiver oder konstruktiver Interferenz. Beträgt der Gangunterschied zu der an der nächst tieferen Ebene gebeugten Welle ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge (siehe Gl. 2.15, mit $n = 1, 2, 3, \dots$) der Röntgenstrahlung (λ) entstehen Intensitätsmaxima, die Reflexe. Die Bedingungen dafür lassen sich mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (Gl. 2.15)¹⁹⁴ beschreiben.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Gl. 2.15})$$

In dieser Gleichung steht n für die Beugungsordnung, λ für die Wellenlänge der Strahlung, d für den Abstand zwischen zwei Netzebenen und θ für den Beugungswinkel. Durch Kenntnis der vorgegebenen Wellenlänge und der Variation des Beugungswinkels lässt sich der Netzebenenabstand berechnen.^{191, 195}

2.2.1 Strukturbestimmung an Einkristallen

Wenn in der zu untersuchenden Probe ein ausreichend großer Einkristall (routinemäßig $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) vorhanden ist, so ist es möglich diesen mittels Einkristall-Röntgenbeugung zu vermessen. Dafür wird der Einkristall im Diffraktometer im monochromatischen Röntgenstrahl gedreht, um so alle relevanten Reflexe für die Strukturaufklärung zu detektieren. Die Atompositionen in der Elementarzelle kann aus den Informationen über die Reflexintensitäten und -positionen gewonnen werden. Nachdem hunderte charakteristische Beugungsbilder mit einzelnen Punkten erhalten wurden, müssen die Rohdaten (Zählraten, Intensitäten, Untergrundbereiche, Orientierung etc.) aufbereitet und korrigiert werden. Daraus ergeben sich das Kristallsystem, der Bravais-Typ und die Gitterparameter der Elementarzelle. Programme wie XPREP¹⁹⁶ werden verwendet, um den Bravais-Typ zu bestätigen sowie die Symmetrie und Raumgruppe zu bestimmen, welche sich aus den Reflexintensitäten, Symmetrie sowie den Auslöschungsbedingungen ergibt.¹⁹⁷

Einen Einfluss auf die Reflexe haben die thermische Auslenkung, die Flächenhäufigkeit- und der Atomformfaktor. Letzterer beschreibt das Streuverhalten eines Atoms und hängt nicht nur von der Ordnungszahl des Atoms, sondern auch vom Bragg Winkel und der verwendeten Wellenlänge ab. Dabei werden die Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt und interferieren miteinander. Der Gangunterschied der gebeugten Wellen für einen bestimmten Winkel α hängt vom Abstand der Atome im Kristallgitter und damit von dem elementspezifischen Netzebenenabstand d ab (siehe Gl. 2.15). Die Summe aller an den Elektronendichten der Netzebenenchar gebeugten Wellen ist der Strukturfaktor F_{hkl} und ist abhängig von der Position und dem Atomformfaktor der Atome in der Elementarzelle (Gl. 2.16).¹⁹¹

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Mit f_j = Atomformfaktor des j -ten Atoms und x_j, y_j, z_j = Koordinaten des Atoms.

Die gemessene Intensität eines Reflexes ist proportional zu dem Quadrat des Strukturfaktors. Daraus folgt, dass der Absolutwert des Strukturfaktors proportional zu der Wurzel der Intensitäten (I_{hkl}) ist (Gl. 2.17).¹⁹¹

$$|F_{hkl}| \propto \sqrt{I_{hkl}} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Da das Ergebnis einen positiven oder negativen Zahlenwert annehmen kann, ist es nicht möglich das Vorzeichen der Strukturamplitude eindeutig zu bestimmen. Dieses als Phasenproblem bezeichnetes Phänomen macht es unmöglich direkt aus den Beugungsintensitäten die Kristallstrukturen zu berechnen. Daher ist der Einsatz Direkter Methoden beziehungsweise der Patterson Methode zur Strukturlösung notwendig.^{198, 199} Unter Verwendung dieser Methoden werden den gemessenen Reflexen, zum Beispiel durch das Programm SHELXS-2014²⁰⁰, Phasen zugeordnet und eine Elektronendichtekarte erstellt, welche mittels Differenz-Fourier-Analysen weiter verfeinert wird. Dafür wird unter Variation der Temperaturfaktoren und Zuordnung von verbliebener Elektronendichte eine möglichst große Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren gesucht. In der Praxis wird dies mit dem Programm SHELXL-2014 durchgeführt.²⁰¹ Als letztes wird eine Absorptionskorrektur mit den Programmen X-Red und X-Shape durchgeführt.²⁰² Das Endergebnis der

Strukturbestimmung sollte ein optimales Strukturmodell mit präzisen Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparametern sein. Ob das aufgestellte Strukturmodell nach der Verfeinerung eine Übereinstimmung mit der tatsächlichen Struktur zeigt, wird mit Hilfe der (gewichteten) Zuverlässigkeitsfaktoren (residuals = R-Werte) oder eines Gütefaktors GOF (Goodness of fit) ermittelt. Während die Werte für R möglichst klein sein sollten, sollten die Werte für den GOF (G) nahe bei 1 liegen (Gl. 2.18). Der GOF ist ein Maß für die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Strukturamplituden.²⁰³ Bezüglich der Zuverlässigkeitsfaktoren wird zwischen den gewichteten (wR) und den konventionellen (R) unterschieden. Im Fall von guten Datensätzen sollte wR Werte von unter 0,15 und der R Werte (Gl. 2.19) unter 0,05 annehmen. Der Wichtungsfaktor (w) gewichtet die Fehler von Reflexen geringerer Intensität weniger stark, sodass diese schwächer berücksichtigt werden. Der R -Wert ergibt, multipliziert mit 100, eine prozentuelle Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden. Im Zusammenhang mit der Angabe des R -Wertes sollte auch stets angegeben werden, welche Reflexe für die Berechnung verwendet wurden. Der wR_1 - (Gl. 2.20) und der wR_2 -Wert (Gl. 2.21) unterscheiden sich je nachdem ob gegen F_M - oder F_M^2 -Daten verfeinert wurde.¹⁹¹

$$G = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_M^2 - F_R^2)^2}{m-n}} \quad \text{Gl. 2.18}$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_m| - |F_R|}{\sum_{hkl} |F_m|} \quad \text{Gl. 2.19}$$

$$wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_m| - |F_R|)^2}{\sum_{hkl} w(F_M^2)^2}} \quad \text{Gl. 2.20}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_M^2 - F_R^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_M^2)^2}} \quad \text{Gl. 2.21}$$

Mit F_M = gemessene Strukturfaktoren, F_R = berechnete Strukturfaktoren, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der verfeinerten Parameter.

Durch R_{int} ist es möglich eine Aussage über die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe zu treffen, was es erlaubt, die Qualität des Datensatzes zu beurteilen.

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_M^2 - \bar{F}_M^2|}{\sum_{i=1}^n F_M^2}$$

Mit \bar{F}_M^2 = aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemitteltes Quadrat.

2.2.2 Strukturbestimmung aus Pulverdaten

Oft sind die Syntheseprodukte kristalline Pulver, weshalb die oben beschriebene Strukturbestimmung nicht möglich ist. Eine Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten erweist sich als schwieriger, da die Kristallite statistisch verteilt mit verschiedenen Orientierungen vorliegen, was zu einer Aufnahme kreisförmiger Intensitätsmaxima führt (Abbildung 2-12). Es werden also Beugungsringe (Debye-Scherrer Ringe) und keine Beugungspunkte erhalten was dazu führt, dass die Orientierung der

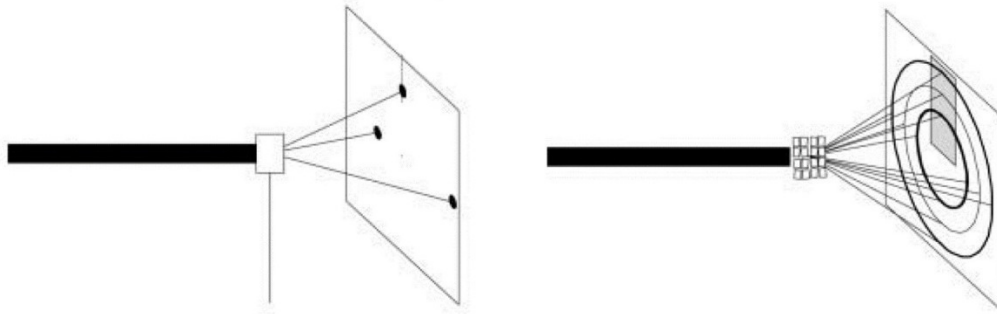


Abbildung 2-12: Links: Charakteristisches Beugungsbild mit einzelnen Punkten für die Beugung an Einkristallen. Rechts: Schematische Darstellung der Debye-Scherrer Ringe für die Röntgenpulverbeugung. Abgeändert aus Chemical Society Reviews 2004 und Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von RSC.²⁰⁴

Netzebenen und damit auch die Orientierung der Reflexe im Raum verloren geht. Zusätzlich kann es zu Überlappungen von Reflexen kommen. Durch diese Überlappungen der Reflexe kommt es häufig zu einer Fehlbestimmung von Intensitäten. Somit sind für die Strukturlösung nicht nur die Phasen unbekannt (wie bei der Strukturbestimmung aus Einkristallen), sondern zusätzlich noch die Amplituden. Dieser Informationsverlust macht es daher schwierig ein Strukturmodell aus Röntgenpulverdaten aufzustellen. Durch Anwendung verschiedener Programme ist es trotzdem möglich Strukturen aus Pulverdaten zu ermitteln. Dafür wird das Pulverdiffraktogramm zunächst indiziert, das heißt Zuordnung der ermittelten d -Werte zu den jeweiligen Miller Indizes, um anschließend die Gitterparameter zu bestimmen. In einem Pawley- oder LeBail-Fit werden die Intensitäten extrahiert und es ist eventuell möglich mit dem Programm EXPO die Struktur mittels Direkter Methoden zu lösen.²⁰⁵ Sollte sich diese Methode als nicht erfolgreich erweisen, so können globale Optimierungsmethoden im Realraum ausprobiert werden. Solche Methoden können nur dann verwendet werden, wenn die Zellparameter und die Raumgruppe einer Verbindung bekannt sind. Zusätzlich muss sich die Kristallstruktur in Fragmente unterteilen lassen. Mit Algorithmen wie Simulated Annealing oder Parallel Tempering in dem Programm TOPAS Academic werden die Fragmente willkürlich an Positionen der Elementarzelle geschoben. Dies geschieht so lange bis das berechnete Pulverdiffraktogramm mit dem experimentellen übereinstimmt oder nach einer bestimmten Anzahl an Schritten die Strukturlösung abgebrochen wird.¹⁹³

Das Strukturmodell wird durch Differenz-Fourier-Analysen und Verfeinerung der Strukturparameter mittels der Rietveld-Methode unter Verwendung von TOPAS Academic vervollständigt.²⁰⁶ Dabei werden nicht nur die Lage und Intensitäten der Reflexe analysiert, sondern vielmehr alle Messpunkte des gesamten Röntgenpulverdiffraktogrammes und durch analytische Funktionen beschrieben. Während einer Verfeinerung werden so alle ausschlaggebenden Parameter optimiert bis eine ideale Anpassung an das Pulverdiffraktogramm erfolgt ist. Konkret werden die Atomkoordinaten, die Gitterparameter, die Besetzungs- und Temperaturfaktoren, die Nullpunktverschiebung, die Geräteparameter verfeinert sowie Parameter, die den Untergrund oder mögliche Textureffekte beschreiben. Zusätzlich können nach chemisch und physikalisch sinnvollen Gesichtspunkten die Bindungswinkel und die Bindungslängen eingeschränkt werden. Auch hierbei erfolgt die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.^{192, 207}

Eine Beurteilung der Qualität einer Verfeinerung erfolgt hauptsächlich anhand des Differenzplots zwischen dem gemessenen Pulverdiffraktogramm und dem angepassten Profil sowie chemisch sinnvollen Bindungslängen und -winkeln. Außerdem ist eine Qualitätsevaluierung durch verschiedene R -Werte ebenfalls empfehlenswert. Während der Wert R_p und der gewichtete Wert R_{wp} die Güte des

Profils beschreiben, beinhaltet der Bragg-R-Wert R_{Bragg} die gemessenen, berechneten und integrierten Intensitäten der Reflexe.¹⁹³

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

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

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

Mit y_{io} = beobachteter Messpunkt, y_{ic} = berechneter Messpunkt, w_i = Wichtungsfaktor, $I_{n(o)}$ = beobachtete Intensität, $I_{n(c)}$ = berechnete Intensitäten, n = Anzahl der Reflexe.

2.3 Gasadsorptionsmessung

Gassorptionsmessungen gehören zu den wichtigsten Analyseverfahren poröser Verbindungen. Daher werden auch potentiell poröse CPs routinemäßig durch Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen untersucht. Die Auswertung der Isothermen ermöglicht Aussagen über die spezifische Oberfläche, die Porenradienverteilung und die Porenvolumina. Das zu untersuchende Material (Adsorbens) wird in der Regel im Vakuum bei einer bestimmten Temperatur vorbehandelt, bevor es mit dem Gas (Adsorptiv) in Kontakt gebracht wird. Bei der Auswahl der Gase wird neben Stickstoff oft auch Wasser, Wasserstoff, Argon, Methan oder Kohlenstoffdioxid verwendet.^{208, 209} Deren Interaktion mit dem Adsorbens kann als Physi- oder Chemisorption erfolgen. Die Adsorptionsenthalpie (10-40 kJ/mol) bei der Physisorption beruht auf unspezifischen und reversiblen Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dabei kann es zu Mehrschichtenbildung und Kondensation des Gases kommen. Im Gegensatz dazu ist die stärkere Chemisorption (Adsorptionsenthalpie ca. 80 kJ/mol) auf eine Molekülschicht begrenzt.²¹⁰ In der vorliegenden Arbeiten sind alle Sorptionsexperimente bei konstanter Temperatur durchgeführt worden (Sorptionsisothermen). Nach Evakuierung der Probe ($p/p_0 = 0$) wird eine definierte Menge Messgas auf die Probe gegeben und gewartet bis sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorptiv eingestellt hat. Ist dieses Gleichgewicht über einen definierten Zeitraum stabil, wird ein Messpunkt detektiert. Nach Erreichen des Relativdrucks $p/p_0 = 1$ werden schrittweise abgemessene Gasvolumina dem Probenraum entnommen und der Gleichgewichtsdruck detektiert (Desorptionsisotherme). Dabei wird die aufgenommene, beziehungsweise entnommene Gasstoffmenge (n_{ad}) als Funktion der Relativdrucks p/p_0 (p = Atmosphärendruck, p_0 = Sättigungsdruck) aufgetragen.²¹¹

2.3.1 Das BET-Modell

Das nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) benannte und von ihnen entwickelte Modell, ermöglicht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche an nichtporösen Festkörpern beim Auftreten von Mehrschichtadsorption.²¹² Grundlegende Annahme dafür ist, dass es nur bei der Anlagerung der ersten Schicht zur Freisetzung von Adsorptionswärme kommt, bei den folgenden Schichten ist die

Adsorptionswärme gleich der Kondensationswärme. Neben dieser Mehrschichtadsorption wird in diesem Modell eine homogene Oberfläche des Adsorbens angenommen sowie keine Adsorption auf spezifischen Plätzen. Für den Sättigungsdruck $p/p_0 = 1$ sind unendlich viele Schichten adsorbiert. Werden die Gleichgewichtszustände aller Schichten summiert, lässt sich dies mit der BET-Gleichung (Gl. 2.18) beschreiben.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C_{BET} \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right) + C_{BET} \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) \times \left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right)} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Mit: n = adsorbierte Gasmenge; n_m = Monoschichtbelegung; p = Gleichgewichtsdruck; p_0 = Sättigungsdampfdruck; C_{BET} = BET-Konstante.

Der Wert von C_{BET} ist von der Stärke der Adsorptionsenthalpie sowie der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs abhängig. Es gilt näherungsweise:

$$C_{BET} \approx \exp\left(\frac{E_1 - \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Mit: E_1 = molare Adsorptionswärme für die erste Schicht; ΔH_v = die molare Adsorptionswärme für alle weiteren Schichten.

Durch die Umformung der Gleichung Gl. 2.18 kann die linearisierte Gleichung 2.20 erhalten werden und ermöglicht durch Auftragung von $(p/n(p-p_0))$ gegen (p/p_0) die Oberfläche der untersuchten Verbindung zu bestimmen.

$$\frac{p}{n(p-p_0)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} \times \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Aus der Steigung $m = (C_{BET}-1)/(n_m C_{BET})$ und dem Achsenabschnitt $y = 1/n_m C_{BET}$ können C_{BET} und n_m berechnet werden: $C_{BET} = m/y + 1$ und $n_m = 1/m + y$.²¹³ Der C_{BET} Wert muss dabei stets positiv sein. Aus der Monoschichtbelegung lässt sich dann die spezifische Oberfläche ($a_{spez.}$) durch Multiplikation mit dem Platzbedarf eines Moleküles bestimmen:

$$a_{spez.} = n_m \times a_m \times N_A$$

$a_{spez.}$ = spezifische Oberfläche [m²/g]

n_m = Monoschichtbelegung [mol/g]

a_m = Platzbedarf des Adsorptivs (für Stickstoff = 0,162 nm²)

N_A = Avogadrozahl

Bei der Auswertung der Sorptionsmessungen von mikroporösen Substanzen ist darauf zu achten, dass die lineare BET-Gleichung nur in einem Druckbereich verwendet werden kann, in dem $n(p-p_0)$ beziehungsweise $n(1-p/p_0)$ kontinuierlich über p/p_0 ansteigt. Bei einer Auftragung von $(n(1-p/p_0))$ über p/p_0 werden daher alle Werte mit einer positiven Steigung ausgewählt und für die BET Auswertung verwendet.²¹⁴ Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt dieser linearen Ausgleichgrade kann die spezifische Oberfläche berechnet werden.

3 PRÄPARATIVE METHODEN

3.1 Solvothermalsynthese

Solvothermalsynthesen finden in abgeschlossenen Reaktionsräumen in Gegenwart eines Lösungsmittels oberhalb dessen Siedepunkts statt und sind in Industrie und Forschung weit verbreitet. Der sich dabei einstellende, autogene Druck ($p > 1$ bar) ermöglicht niedrigere Reaktionstemperaturen als bei klassischen Fest-Fest-Reaktionen, bei denen die Temperatur in der Regel höher als 600 °C sein muss, wodurch thermodynamisch stabile Produkte mit geringer Variationsbreite an Modifikationen entstehen. Die hohen Reaktionstemperaturen sind notwendig, um für ausreichende Diffusion der Edukte zu sorgen. In Solvothermalsynthesen entfällt diese Diffusionskontrolle aufgrund des verwendeten Lösungsmittels, da die Edukte als Komplexe in Lösung gehen und somit über das fluide Medium reagieren können. Des Weiteren wird die Produktvielfalt beim Einsatz von Solvothermalsynthesen größer, da auch kinetisch beziehungsweise metastabile Produkte isoliert werden können.²¹⁵ Eine Voraussetzung dafür ist die Löslichkeit der Edukte im Lösemittel. Diese kann durch den Einsatz eines Modulators (u.a. NaOH, HCl) erhöht werden. Zusätzlich erhöht sich die Löslichkeit der Edukte aufgrund der verändernden Lösemittleigenschaften bei erhöhtem Druck und Temperatur. Bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel wird die Solvothermalsynthese als Hydrothermalsynthese bezeichnet. Dabei nimmt das Ionenprodukt des Wassers mit steigendem Druck und steigender Temperatur zu. Zusätzlich nimmt die Viskosität von Wasser mit steigender Temperatur ab, was zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle und Ionen führt.²¹⁶ Fast alle Solvothermalsynthesen in der hier vorliegenden Arbeit wurden in Edelstahllautoklaven mit Tefloneinsätzen (Volumen = 23 mL) durchgeführt. Diese bestehen aus einem zylindrischen Stahlmantel mit Schraubdeckel und einer Berstscheibe. Des Weiteren wurden sogenannte Hochdurchsatz-Methoden genutzt. In diesen Parallelreaktoren können 24-Multiklaven (Volumen von je 2 mL) gleichzeitig befüllt werden. So können in kurzer Zeit und mit geringen Eduktmengen unterschiedliche Parameterräume (molare Verhältnisse, pH-Wert, Lösemittel) getestet werden.²¹⁷

3.2 Synthese der Wirt-Gast Systeme

Für die Imprägnierung der Wirte mit den Gastmolekülen wurde ein kleines Teflongefäß (2 mL) mit ca. 30 mg der aktivierten porösen Verbindung gefüllt (Abbildung 3-1, kleines schwarzes Gefäß). Das kleine Gefäß wurde in ein 23 mL Teflongefäß gestellt, welches mit etwa 500 mg Imidazol befüllt war. Nach Überführung des Teflongefäßes in den Stahllautoklaven wurde dieser im Ofen einem festen und definierten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Durch die Temperatur entweicht zunächst das Wasser aus den Poren. Des Weiteren geht das einzulagernde Gastmolekül in die Gasphase über und kann so in die leeren Poren diffundieren.

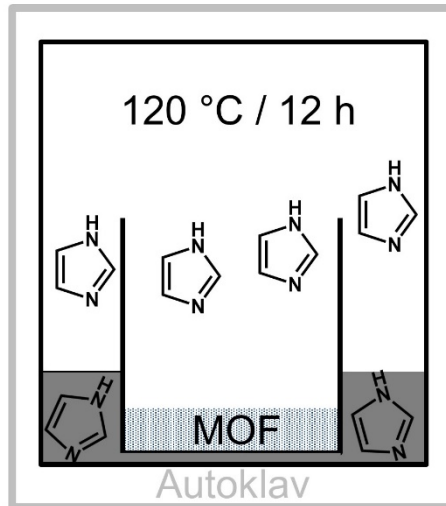


Abbildung 3-1: Exemplarische Darstellung der Synthese der Wirt-Gast Systeme über die Gasphase.

4 HAUPTTEIL

4.1 Structure property relationships affecting the proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs

Zusammenfassung:

Dieser Teil der Arbeit wurde 2016 in Dalton Transaction veröffentlicht und behandelt die systematische Untersuchung Imidazol beladener, aluminumhaltiger MOFs hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit. Es konnte durch elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Strukturverfeinerung mittels der Rietveld-Methode an Röntgenpulverdaten gezeigt werden, dass sich eine hydrophobe Gerüststruktur positiv auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit auswirkt. Ursächlich hierfür sind wahrscheinlich eine geringere Wirt-Gast-Wechselwirkung und die daraus resultierende größere Mobilität der Imidazolmoleküle.

Zunächst wurden Imidazolmoleküle in methylierte Al-MIL-53 Derivate ($[Al(OH)(BDC-(CH_3)_x]$, $H_2BDC = 1,4$ -Benzoldicarbonsäure, $x = 0, 1, 2$) eingelagert und mittels Impedanzspektroskopie hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit untersucht. Dabei wurden folgenden Leitfähigkeiten unter Ausschluss von Wasser gemessen: $\sigma(x_0) = 1,7 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma(x_1) = 1,9 \times 10^{-8}$ S/cm und $\sigma(x_2) = 1,7 \times 10^{-9}$ S/cm bei 110 °C. Die resultierenden Aktivierungsenergien liegen zwischen $E_a = 0,4$ und $E_a = 0,5$ eV, was für einen Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus spricht ($E_a(x_0) = 0,42$; $E_a(x_1) = 0,41$ und $E_a(x_2) = 0,46$ eV). Der sterische und hydrophobe Einfluss der Wirtstruktur wurde durch die unterschiedliche Anzahl an Methyl-Gruppen gezielt beeinflusst. Bei der Gegenüberstellung der Protonenleitfähigkeit und des Abstandes zwischen Imidazol und der polaren μ -OH-Gruppe der Wirtstruktur wird deutlich, dass mit abnehmender Länge der Donator-Akzeptor Abstände ($N \cdots O$, $d(x_0) = 3,04$ Å für ca. 42 % und $\geq 3,40$ Å für ca. 58 %; $d(x_1) = 3,06$ Å und $d(x_2) = 2,71$ Å) die Protonenleitfähigkeit abnimmt. Diese Ergebnisse stützen die bereits publizierten Erkenntnisse von Bureekaew *et al.*, die besagen, dass mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung zwischen Gerüststruktur und dem Gastmolekül die Leitfähigkeit abnimmt. Daher wurden in weiteren Experimenten der kürzlich publizierte, hydrophobe MOF CAU-11 ($[Al(OH)(SDBS)]$, $H_2SDBS = 4,4'$ -Sulfonyldibenzoesäure) mit Imidazol beladen und charakterisiert. Bei dieser Verbindung sind die μ -OH-Gruppen des Gerüsts durch Wechselwirkungen mit den Linkern abgeschirmt. Infolgedessen ist der Abstand zwischen dem Gerüst und den Imidazolmolekülen relativ groß ($\geq 3,4$ Å). Eine Aktivierungsenergie von 0,19 eV deutet auch in dieser Verbindung auf einen Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus hin. Die Leitfähigkeit liegt mit $2,1 \times 10^{-4}$ S/cm um zwei Größenordnungen über der von Al-MIL-53_HIm, vier über Al-MIL-53-CH₃_HIm sowie fünf über Al-MIL-53-(CH₃)₂_HIm. Thermogravimetrische sowie NMR-spektroskopische Messungen zeigen, dass die relativen molaren Verhältnisse von Linker zu Imidazol in allen vier Verbindungen ähnliche Werte aufweisen.

Die Kristallstrukturen der CPs wurden von Helge Reinsch verfeinert. Die Synthesen der CPs wurden teilweise von Caroline Hartwig im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt. Deren weitere Charakterisierung, Auswertung, Interpretation der Daten sowie die zugrundeliegende Idee waren Bestandteil dieser Dissertation.

Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.



Cite this: DOI: 10.1039/c6dt03048c

Structure property relationships affecting the
proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs†T. Homburg,^a C. Hartwig,^a H. Reinsch,^a M. Wark^b and N. Stock^{*a}

The structures of the imidazole loaded derivatives of Al-MIL-53 [Al(OH)(1,4-BDC-(CH₃)_x)] ($x = 0, 1, 2$) and CAU-11 ([Al(OH)(SDBA)]) (1,4-H₂BDC = terephthalic acid; H₂SDBA = 4,4'-sulfonyldibenzoic acid) were determined from powder X-ray diffraction data. Impedance spectroscopy measurements were carried out to evaluate their proton conductivities under anhydrous conditions at temperatures up to 110 °C. In Al-MIL-53-(CH₃)_x-HIm ($x = 0, 1, 2$) the formation of hydrogen bonds between the framework and the guest molecules results in a decrease in proton conductivity ($\chi_0 = 1.7 \times 10^{-6}$, $\chi_1 = 1.9 \times 10^{-8}$ and $\chi_2 = 1.7 \times 10^{-9}$ S cm⁻¹ at 110 °C and $E_{\text{act}} = 0.42, 0.41$ and 0.46 eV, for 0, 1 and 2 CH₃-groups, respectively). The highest conductivity has been measured for CAU-11_HIm with 3.0×10^{-4} S cm⁻¹ at 110 °C ($E_{\text{act}} = 0.19$ eV), where no host-guest hydrogen bonding interactions are observed.

Received 1st August 2016,
Accepted 17th August 2016
DOI: 10.1039/c6dt03048c

www.rsc.org/dalton

Introduction

Within the field of renewable energy and future mobility, hydrogen and methanol are common energy carriers and the most prominent candidates for utilization in fuel cells.¹ Inside such fuel cells the well-known combustion reaction of H₂ and O₂ to H₂O is split into two electrochemical half reactions (anode: H₂ → 2H⁺ + 2e⁻ and cathode: $\frac{1}{2}$ O₂ + 2e⁻ → O²⁻). In order to spatially separate the reaction, an external circuit for the electron transfer and an electrolyte for the flow of protons is needed. Most often these electrolytes use a water mediated system to transport the protons from the anode to the cathode.²⁻⁴ Within this context, the development of coordination polymers (CPs) as anhydrous proton conductive materials has recently attracted a lot of interest.⁵⁻¹² Systematic studies have proven that membranes made of certain CPs do not show any fuel crossover and can be operated at temperatures above 100 °C.¹³ The latter issue is an important shortcoming of Nafion, the state of the art material in fuel cells. Not only is the mechanical stability of the Nafion membrane limited by its hydration level, but also the proton conduction itself strongly depends on the relative humidity.^{14,15} This implies a limitation in the operating temperature due to the

removal of water from the Nafion pores above 80 °C.¹⁶⁻¹⁸ In recent years, several CPs and MOFs (metal-organic frameworks) have been investigated regarding their proton conduction properties, some of which show a similar value as Nafion (1×10^{-2} S cm⁻¹) in the presence of water.¹⁹⁻²⁵ Also, alternative molecules that act as proton shuttles have been studied. For example, 1,2,4-triazole was incorporated during the synthesis of Na₃(THBS) (THBS³⁻ = 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-benzenetrisulfonate) and the final product exhibits an anhydrous proton conductivity of 5×10^{-4} S cm⁻¹ at 150 °C.¹¹ In addition, adsorption of histamine into [Al(OH)(1,4-NDC)] (NDC²⁻ = 1,4-naphthalenedicarboxylate) leads to a host-guest system with a high anhydrous proton conductivity of 1.7×10^{-3} S cm⁻¹ at 150 °C.¹² Recently, imidazole (Him) was also incorporated into the pores of UiO-67, [Zr₆O₄(OH)₄(BPDC)₆] (BPDC²⁻ = biphenyl-4,4'-dicarboxylate) and a conductivity of more than 10^{-3} S cm⁻¹ at 120 °C in an anhydrous environment was observed,⁷ which was explained by the very weak host-guest interactions. For porous coordination polymers with MIL-53-type structure it has been shown that the hydrophobisation of the framework in combination with the use of organic guest molecules can enhance the proton conductivity in such systems.²⁶ The 3D framework of MIL-53 is built up of infinite chains of *trans* corner-sharing AlO₄(μ-OH)₂ polyhedra, which are connected by 1,4-benzenedicarboxylate (BDC²⁻) molecules, to form one-dimensional rhombic-shaped channels.^{21,27,28} Bureekaew *et al.* synthesised MIL-53 frameworks using 1,4-H₂NDC and 1,4-H₂BDC as linker molecules and subsequently impregnated the frameworks with HIm molecules.²⁶ The different steric influences of the linker molecules leads to different pore shapes and host-guest interactions, which was demonstrated *via* solid-state ²H-NMR spectroscopy. Impedance spectroscopy

^aInstitut für Anorganische Chemie Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de^bInstitut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11, 26129 Oldenburg, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis details, IR-, NMR- and impedance spectroscopy, thermal analyses, Rietveld refinements. See DOI: 10.1039/c6dt03048c

showed that the conductivity of the compounds is correlated with the dynamic properties of imidazole adsorbed within the pores. In Al-MIL-53-1,4-NDC_HIm, the adsorbed HIm molecules can move more freely (2.2×10^{-5} S cm⁻¹ at 120 °C) than in Al-MIL-53-BDC_HIm (1.0×10^{-7} S cm⁻¹ at 120 °C). Furthermore, Eisbein *et al.* used molecular dynamics simulations to study the proton transfer in an imidazole loaded Al-MIL-53 structure.²⁹ They observed an ordering effect of the imidazole molecules through interactions with hydrophilic groups of the framework. This supports the finding of Bureekaew *et al.* and suggested a general positive effect of hydrophobicity on the proton conductivity.

Here, we report the results of our systematic study on the influence of the pore structure of Al-MOFs on their proton conductivity. In this context, we have synthesized various derivatives of Al-MIL-53 [Al(OH)(1,4-BDC-(CH₃)_x)] ($x = 0,^{27} 1,^{28} 2$) and the recently reported MOF CAU-11 [Al(OH)(SDBA)] (4,4'-sulfonyldibenzoate = SDBA²⁻).³⁰ These MOFs were loaded with imidazole molecules and their structures, as well as their proton conductivities were determined at various temperatures.

Experimental

Materials

All employed chemicals are commercially available and were used without further purification.

Methods

The syntheses were carried out in custom-made steel autoclaves containing a Teflon insert with a volume of 30 mL. Powder X-ray diffraction (PXRD) data was measured on a STOE Stadi P diffractometer with Cu-K_{α1}-radiation, equipped with a PSD detector. Thermogravimetric experiments were carried out under a flow of air (4 K min⁻¹, 25 mL min⁻¹) on a Netzsch STA 409 CD analyzer. ¹H-NMR spectra were measured after dissolution of the imidazole loaded MOFs in 5 wt% NaOD/D₂O on a Bruker DRX 200 spectrometer. Nitrogen physisorption isotherms were recorded after activation at 150 °C under reduced pressure using a BELSorpMax. Force-field calculations for structural optimizations were performed using Materials Studio³¹ and all processing of PXRD data was carried out using TOPAS.³² Proton conductivity was determined by impedance spectroscopy (IS)³³ using a ZahnerZennium electrochemical workstation and a custom-made cell over the frequency range 1 to 10⁶ Hz and employing an oscillating voltage of 100 mV. The microcrystalline samples were homogenized and incorporated into a stack comprising of the sample sandwiched between two graphitic slices. The stack was placed in a PTFE sample holder, where two stainless steel electrodes (diameter 8 mm) served as working and counter electrode. The sample holder was placed in a temperature-controlled stainless steel chamber and pressed with an angular moment of 30 cNm to obtain pellets (thickness between 0.3 and 1.0 mm).³⁴ Before

each series of temperature-dependent measurements, the samples were equilibrated for 4–6 hours at 110 °C. Each sample was equilibrated for additional 2 hours at the desired temperature (110, 100, 90, and 80 °C), before measuring each data point. Every measurement was carried out three times to ensure reproducibility, and at least two pellets of each host-guest system were studied. The proton conductivity (eqn (1)) was obtained by using the Ohmic resistance of the samples determined by IS.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \quad (1)$$

σ : proton conductivity, L : sample thickness, A : sample cross-section area, R : Ohmic resistance.

A Bode phase plot of the impedance was used to determine the Ohmic resistance. In a Bode plot the impedance corresponding to the phase shift closest to zero is approximately equal to the Ohmic resistance of the sample.

Synthesis

Al-MIL-53 (1) was synthesized using a mixture of 1,4 benzenedicarboxylic acid (H₂BDC, 0.288 g, 1.7 mmol), Al(NO₃)₃·9H₂O (1.30 g, 3.5 mmol) and 5 mL water, which was heated in an oven at 200 °C for 12 h (heating and cooling within 1 h, each). The resulting precipitate was filtered off, washed with DMF and water, and dried in air. Further synthesis details have been reported elsewhere.²⁷

Al-MIL-53-CH₃ (2) was synthesized from a mixture of AlCl₃·6H₂O (1 g, 4.16 mmol), methylterephthalic acid (H₂BDC-CH₃, 0.75 g, 4.16 mmol) and 5 mL water using the same temperature program. Further details can be found in ref. 28. The ligand H₂BDC-CH₃ was synthesized according to a previously reported procedure.³⁵

Al-MIL-53-(CH₃)₂ (3) was obtained from a mixture of AlCl₃·6H₂O (0.314 g, 1.30 mmol) and H₂BDC-(CH₃)₂ (0.127 g, 0.65 mmol) in 5 mL water. The steel autoclave was kept at 200 °C for 24 h with heating up and cooling down for 1 h. The as-synthesized form (3-*as*) contains guest molecules and was activated in a two-step procedure similar to Al-MIL-53-CH₃. Therefore, 3-*as* was heated in *N,N*-dimethylformamide (DMF, 60 mL) at 155 °C for 24 h. The filtered solid was washed with water and dried in air, and the narrow pore phase of 3 was obtained.

CAU-11 (4), [Al(OH)(SDBA)] (4,4'-sulfonyldibenzoate = SDBA²⁻), was synthesized from a mixture of AlCl₃·6H₂O (724 mg, 3 mmol), H₂SDBA (268 mg, 1.2 mmol), 2 M aqueous solution of NaOH (1.8 mL, 3.6 mmol), and 18.2 mL H₂O.³⁰ The reaction was performed under conventional heating at 150 °C for 12 h (heating and cooling within 1 h, respectively). The resulting precipitate was filtered off and washed with DMF under microwave heating at 150 °C for 1 h, filtered again, washed with water and dried in air.

Preparation of imidazole-loaded frameworks

The water containing MOFs 1–4 (~30 mg) were placed in a 2 mL Teflon insert, respectively (Fig. S1†). Another 30 mL

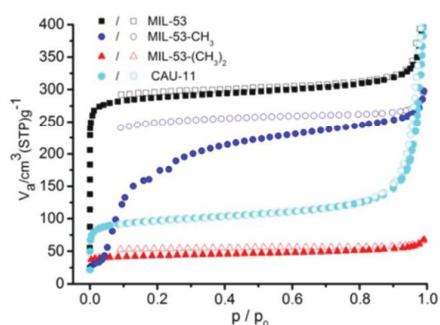


Fig. 1 Sorption isotherms of the host materials Al-MIL-53, Al-MIL-53-(CH₃), Al-MIL-53-(CH₃)₂ and CAU-11.

Teflon insert was filled with 500 mg of imidazole (HIm). The smaller insert was placed into the larger Teflon sleeve and placed in a steel autoclave at 120 °C for 12 h, with 1 h heating up and 1 h cooling down to yield **1_HIm**, **2_HIm** and **3_HIm**, respectively. **4_HIm** was obtained after 4 h at 120 °C. PXRD patterns of the host frameworks and the intercalated compounds confirmed that the framework structures were maintained (Fig. 1). The amount of loaded imidazole was determined by thermogravimetric analysis, NMR-spectroscopy and Rietveld refinement.

Results and discussion

Four different microporous host materials, the three MIL-53-type compounds MIL-53, MIL-53-CH₃ and MIL-53-(CH₃)₂ and CAU-11, were synthesized under solvothermal reaction conditions. The host materials were loaded using an excess of imidazole (HIm) as guest molecules. All samples were characterised by PXRD (Fig. 2A–D). For MIL-53-type hosts, activation and loading with imidazole molecules leads to a change of PXRD patterns due to the “breathing” behaviour (lp = large pore form, np = narrow pore form). All three MIL-53 compounds exhibit a large pore conformation upon loading with imidazole molecules. In contrast, in CAU-11 no changes of the reflection positions are observed upon activation and guest loading. The presence of guest molecules leads only to small differences in relative intensities of the reflections.

Nitrogen sorption experiments were performed (Fig. 1; Table 1) prior to HIm impregnation. The three MIL-53 derivatives exhibit very different sorption isotherms which is due to the presence of the –CH₃ groups. The specific surface areas and micropore volumina for Al-MIL-53 (1424 m² g^{−1}, 0.53 cm³ g^{−1}) and CAU-11 (354 m² g^{−1}, 0.17 cm³ g^{−1}) are in agreement with the values reported in the literature (1590 m² g^{−1}, 0.54 cm³ g^{−1} and 350 m² g^{−1}, 0.17 cm³ g^{−1}).^{27,30} For Al-MIL-53-CH₃, only the micropore volume has been reported, which also compares well to our results (0.33 cm³ g^{−1}, literature = 0.32 cm³ g^{−1}). As expected, Al-MIL-53-(CH₃)₂ has the smallest specific surface area (109 m² g^{−1}) and micropore volume (0.05 cm³ g^{−1}) of the three Al-MIL-53-type compounds.

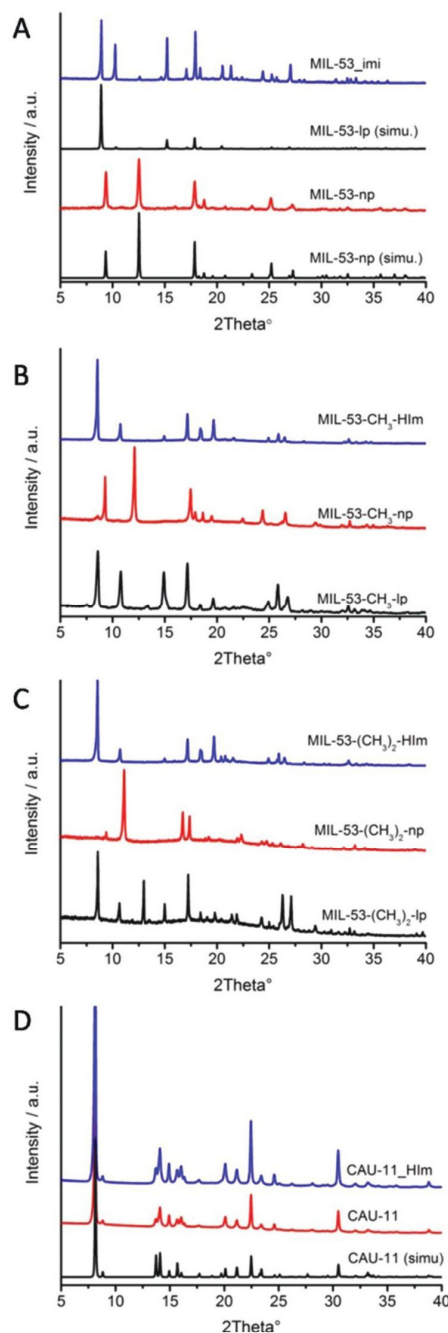


Fig. 2 PXRD patterns of: (A) Al-MIL-53 simulated patterns of narrow pore (np) and large pore (lp) form compared to the synthesized compounds; (B) Al-MIL-53-(CH₃) and (C) Al-MIL-53-(CH₃)₂ experimental patterns of np (narrow pore) and lp (large pore) in comparison with the impregnated compounds. (D) PXRD patterns of CAU-11 simulated, after washing and after impregnation with HIm molecules.

Quantitative analyses yielding the number of intercalated guest molecules per formula unit were established by TG-measurements and NMR spectroscopy.

Table 1 Comparison of the specific surface area (S_{BET}) and the micro-pore volumes (V_{mic}) of the host compounds **1–4** with values reported in the literature^{27,28,30}

Compound	S_{BET} lit [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{mic} lit [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	V_{mic} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
Al-MIL-53	1590	1424	0.54	0.53
Al-MIL-53-(CH_3)	—	146	0.32	0.33
Al-MIL-53-(CH_3) ₂	—	109	—	0.05
CAU-11	350	354	0.17	0.17

Quantification of guest loading

The amount of imidazole molecules in **1**-, **2**-, **3**- and **4**_HIm was evaluated by dissolving the host-guest compounds in 5 wt % NaOD/D₂O and measuring ¹H-NMR spectra. Integration of the signals yields the molar ratios of imidazole : linker molecules (Fig. S6–S9,† Table 2). No additional signals due to DMF or its decomposition products in water were observed in the ¹H-NMR spectra.

TGA traces of the compounds **2**-, **3**- and **4**_HIm show two steps of weight loss, respectively (Fig. S2–S4†). The weight loss between 120 and 300 °C can be assigned to the desorption of imidazole molecules, whereas the second step is due to the combustion of the host framework. A closer look at the TGA data of **1**_HIm (Fig. S1†) strikes out two additional steps. The first one from 50–100 °C (*ca.* 1%) was assigned to weakly bonded water molecules. The following two successive steps (between 120–190 and 195–270 °C) are attributed to the loss of imidazole molecules, suggesting varying strengths of host-guest interactions within the framework. The combustion of the framework starts around 430 °C. Similar observations were reported by S. Bureekaew *et al.* for HIm in Al-MIL-53 and are confirmed by the structure analysis of **1**_HIm (see Crystal structures).

The results from TGA and NMR are consistent. Molar ratios of linker to imidazole between 1 : 1.1 and 1 : 1.3 were observed in **1–4**_HIm (Table 2). In the case of **1**_HIm, loadings between 1.1 and 1.3 were found, however, the IS measurements did not show any change in conductivity for the samples with different degrees of loading.

Proton conductivity

Subsequently, the proton conductivity of the imidazole loaded MOFs was measured under anhydrous conditions (relative

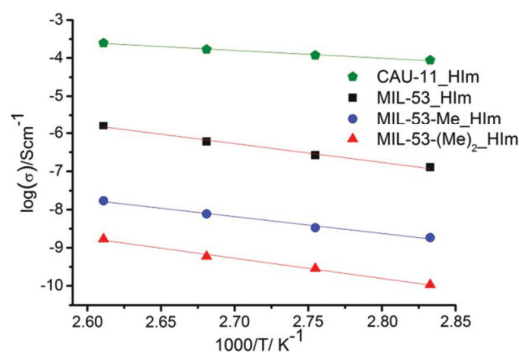


Fig. 3 Comparison of the Arrhenius plots of **1**_HIm (MIL-53_HIm), **2**_HIm (MIL-53-CH₃_HIm), **3**_HIm (MIL-53-(CH₃)₂_HIm) and **4**_HIm (CAU-11_HIm). The resulting activation energies are displayed in Table 3.

humidity of 0%) and at temperatures between 80 and 110 °C by impedance spectroscopy. The proton conductivity of guest-free **1–4** is negligibly low (not shown), but varies strongly between the four title compounds **1–4**_HIm (Fig. 3).

For all loaded compounds, an increase in temperature leads to an increase in conductivity and a linear correlation of $\log \sigma$ vs. $1/T$ is observed. For **4**_HIm, a proton conductivity value of $3.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 110 °C is found. Even though the amount of charge carriers in **1–3**_HIm is almost equal to the one in **4**_HIm, the proton conductivity is at least two orders of magnitude lower (**1**_HIm = 1.7×10^{-6} , **2**_HIm = 1.9×10^{-8} and **3**_HIm = $1.7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$), suggesting that the number of charge carriers is not the most important factor. The activation energy (E_{act}) was calculated by fitting the proton conductivity data to the Arrhenius equation. All samples demonstrated Arrhenius behaviour between 80 and 110 °C. The highest value was found for **3**_HIm ($E_{\text{act}} = 0.46 \text{ eV}$), whereas no major distinction was encountered for **2**_HIm ($E_{\text{act}} = 0.41 \text{ eV}$) and **1**_HIm ($E_{\text{act}} = 0.42 \text{ eV}$). In contrast, the activation energy for **4**_HIm is by far the lowest ($E_{\text{act}} = 0.19 \text{ eV}$) (Table 3).

Crystal structures

The crystal structures of Al-MIL-53-(CH₃)_x-HIm ($x = 0, 1, 2$) and CAU-11_HIm were determined from PXRD data by a

Table 2 The amount of imidazole in the compounds **1.1.3**HIm (MIL-53_HIm), **2.1.2**HIm (MIL-53-CH₃_HIm), **3.1.1**HIm (MIL-53-(CH₃)₂_HIm) and **4.1.3**HIm (CAU-11_HIm), was evaluated by (a) dissolving the compounds in 5% NaOD/D₂O and measuring ¹H-NMR spectra in order to determine the molar ratios of imidazole : linker molecules and (b) comparison of the theoretical (theo. %) and observed (obs. %) weight losses as obtained from thermogravimetric analysis (TGA)

	MIL-53_HIm			MIL-53-CH ₃ _HIm			MIL-53-(CH ₃) ₂ _HIm			CAU-11_HIm		
	TGA theo. %	Obs. %	NMR ratio	TGA theo. %	Obs. %	NMR ratio	TGA theo. %	Obs. %	NMR ratio	TGA theo. %	Obs. %	NMR ratio
Imidazole	29.1	30.1	1.3	24.7	25.0	1.2	23.5	23.8	1.1	20.1	21.1	1.3
Linker	52.7	51.5	1.0	58.5	57.2	1.0	60.3	58.5	1.0	68.4	67.1	1.0
Al ₂ O ₃	16.2	16.5	—	16.8	17.8	—	16.0	17.7	—	11.5	11.8	—

Table 3 Overview of the imidazole to μ -OH distance within the frameworks, proton conductivity and the resulting activation energy (E_A) from the Arrhenius plot (see Fig. 3)

	Conductivity [S cm ⁻¹]	O...N distance [Å]	E_A [eV]
MIL-53-(CH ₃) ₂ _imi	1.7×10^{-9}	2.71(1)	0.46
MIL-53-(CH ₃)_imi	1.9×10^{-8}	3.06(1)	0.41
MIL-53_imi	1.7×10^{-6}	$\geq 3.04(1)$	0.42
CAU-11-imi	3.0×10^{-4}	—	0.19

combination of force-field calculations and Rietveld refinement. Details of the experimental procedures and the final Rietveld plots are given in the ESI (Table S1, Fig. S18–S21†).

The structure of Al-MIL-53 is well known and has been described in great detail elsewhere.^{21,36,37} The frameworks of MIL-53-(CH₃)_x ($x = 0, 1, 2$) are built up by the same interconnection of infinite chains of *trans* corner-sharing AlO₄(OH)₂ polyhedra *via* the linker molecules. The two carboxylate groups of each BDC-X²⁻ ion are connected to two adjacent aluminium-oxo-chains each, leading to one-dimensional rhombic channels. Depending on the presence of guest molecules, the diameter of these channels can reversibly change (“breathing”). After activation and impregnation, imidazole molecules could be successfully localized inside the pores of two of the three MIL-53 type compounds, **2_HIm** and **3_HIm**. The crystal structures of these compounds are shown in Fig. 4 and 5. In the channels of **2_HIm**, the guest molecules adsorb in a commensurate fashion and are apparently interacting *via* hydrogen bonds to the μ -OH group (N...O distance of 3.06(1) Å). However, the reader should keep in mind that nitrogen and carbon atoms cannot be reliably distinguished and protons cannot be localized from refinements of PXRD data and thus such assignment is based on the observed interatomic distances between the host framework and the guest molecules. The host-guest interactions are also confirmed by IR spectroscopy. Comparison of the IR spectra of **2** and **3** (S15 and

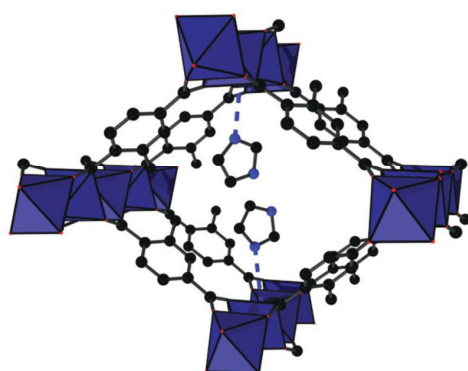


Fig. 4 The crystal structure of Al-MIL-53-CH₃-HIm. AlO₆ polyhedra are shown in dark blue, carbon atoms in black and nitrogen atoms in light blue. The potential hydrogen bonds between the μ -OH groups and the guest molecules are shown as dashed blue lines.

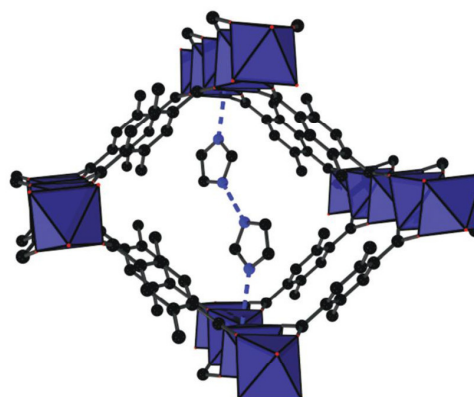


Fig. 5 The crystal structure of Al-MIL-53-(CH₃)₂-HIm. AlO₆ polyhedra are shown in dark blue, carbon atoms in black and nitrogen atoms in light blue. The potential hydrogen bonds are shown as dashed blue lines.

S16†), before and after impregnation, show a decreasing signal intensity in the range 3600–3700 cm⁻¹ upon impregnation. Bearing in mind that this signal can be attributed to the stretching vibration of the μ -OH group of the framework,²⁸ it hints to hydrogen bonding interactions with HIm molecules. Furthermore, only a weak signal at 2850 cm⁻¹ is visible, indicating weakly self-associated imidazole molecules within the pores.³⁸ In the structure of **3_HIm**, the guest molecules adsorb in a similar fashion but with shorter and therefore also stronger hydrogen bonds to the host framework (N...O-distance of 2.71(1) Å). In addition, weaker hydrogen bonds between adjacent guest molecules in the pores are found. The strong binding in **3_HIm** is in good agreement with the lowest conductivity observed among all four samples.

The weaker binding in **2_HIm** also correlates with the increase in proton conductivity by one order of magnitude.

For **1_HIm**, a sample loaded with approximately 1.3 imidazole molecules per formula unit was analysed by Rietveld refinement. The guest molecules assemble in two different positions, one of them shown in Fig. 6, which agrees well with the two weight loss steps observed in the TG-experiment between 120–270 °C.

However, the crystallographically independent molecules are disordered in a manner which is not chemically reasonable since this would lead to a strong overlap between the molecules. We interpret this as non-ordered adsorption of the guest molecules without full ordering of the imidazole molecules inside the channels. Nevertheless, a short distance between the host and the guest molecules with lower occupancy (accounting for $\approx 42\%$ of the guest molecules) could indicate weak interactions *via* hydrogen bonding (N...O-distance of 3.04(1) Å, Fig. 6). The majority of guest molecules ($\approx 58\%$) assemble in a distance from the framework that indicates no relevant interactions (host-guest distance > 3.4 Å). Nevertheless, IR spectroscopy for **1_HIm** (Fig. S14†) does show a sharp stretching vibration of the μ -OH group after

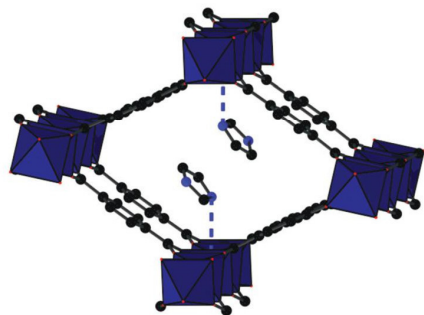


Fig. 6 Crystal structure of Al-MIL-53_HIm with some of the imidazole molecules binding to the host framework (view along the channels). AlO_6 polyhedra are shown in dark blue, carbon atoms in black and nitrogen atoms in light blue. The potential hydrogen bonds between the $\mu\text{-OH}$ groups and the guest molecules in Al-MIL-53_HIm are shown as dashed blue lines. Please note that most guest molecules adsorbed in Al-MIL-53 (not shown here) assemble in a "random" fashion which we interpret as non-ordered adsorption.

impregnation with imidazole, indicating fewer interactions between the guest molecules and the framework itself. While this interpretation is not unambiguous, it is in very good agreement with the increase in proton conductivity of **1_HIm** by two orders of magnitude compared to **2_HIm** and three orders of magnitude compared to **3_HIm**. Based on these results, we chose CAU-11 as a suitable host to further increase the conductivity. In the structure of CAU-11, the same inorganic building unit as in Al-MIL-53 is observed (Fig. 7). The chains are interconnected along the *a*-axis *via* the carboxylate groups of the linker molecules, resulting in layers with lozenge-shaped pores. Due to the interaction of sulfone groups with the inorganic building unit, a layered structure (ABAB-type stacking) is formed, creating a hydrophobic inner-pore surface. Thus the $\mu\text{-OH}$ groups are already interacting with the sulfone groups and should therefore not affect the conductivity of an imidazole loaded MOF.

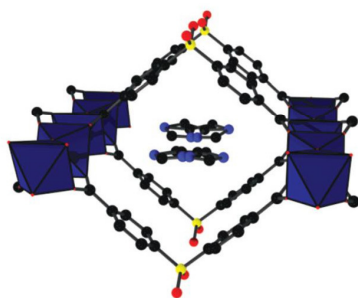


Fig. 7 Crystal structure of CAU-11_HIm with some of the imidazole molecules (view along the channels). AlO_6 polyhedra are shown in dark blue, carbon atoms in black and nitrogen atoms in light blue. Please note that all guest molecules adsorbed in CAU-11 assemble in a "random" fashion which we interpret as non-ordered adsorption.

A closer look at the IR-spectra of **4** before and after impregnation with imidazole shows a distinct signal at $\sim 3580\text{ cm}^{-1}$, indicating no interaction between the imidazole and the $\mu\text{-OH}$ group of the framework. Indeed, the imidazole molecules in **4_HIm** assemble in the centre of the channels (host-guest distance $>3.4\text{ \AA}$, Fig. 7). As observed for **1_HIm**, the molecules overlap in a manner which is not chemically reasonable and thus we interpret this as non-ordered adsorption. Furthermore, the IR spectra for **1_HIm** and **4_HIm** show distinct signals at 2850 cm^{-1} , which can be explained by the self-association of imidazole molecules to oligomers,³⁸ suggesting hydrogen-bonding interactions between the imidazole molecules within the pores. This is substantiated by another increase in proton conductivity by two orders of magnitude, compared to **1_HIm**.

In summary, we incorporated imidazole into the pores of the MOFs Al-MIL-53-(CH_3)_{*x*} (*x* = 0, 1, 2) and CAU-11. Imidazole molecules could be successfully localized inside the pores of Al-MIL-53-(CH_3)_{*x*}_HIm (**1_HIm**, **2_HIm**, **3_HIm**) using PXRD data by a combination of force-field calculations and Rietveld refinement. Hydrogen bonds of varying strength were found for **1-3_HIm** between the $\mu\text{-OH}$ groups of the framework and the nitrogen atom of the imidazole molecules. The different values of conductivity of **1-3_HIm** are consistent with the distance between the $\mu\text{-OH}$ group and the imidazole molecule (Table 3). In addition, we used CAU-11 as a host to further increase the conductivity, as the structure of CAU-11 exhibits a hydrophobic inner-pore surface (**4_HIm**). This results in a proton conductivity two orders of magnitude higher than the best Al-MIL-53-(CH_3)_{*x*}_HIm compound ($3.0 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$), and is also reflected in the activation energy which is significantly lower for **4_HIm** (0.19 eV) compared to **1-3_HIm**.

Conclusions

The observed ordering effect on the imidazole molecules through interactions with hydrophilic $\mu\text{-OH}$ groups within the framework leads to a direct influence on the conductivity of the host-guest compounds. Within this context, it was found that the most hydrophobic framework yields the most conductive host-guest materials. We propose that the introduction of hydrophilic groups leads to the break-down of hydrogen-bonded chains of imidazole molecules (oligomers) within the host framework. In consequence, the hydrophilic groups of the framework might slow down the rearrangement of the HIm molecules, which is causing a drop in proton conductivity. Further NMR-spectroscopic studies on the compounds are currently carried out. In addition, it would be compelling to investigate other hydrophobic frameworks towards their beneficial properties regarding the proton conductivity. Furthermore, it is necessary to address if similar effects can be found for other guest molecules possessing, for example, more acidic properties.

Acknowledgements

This project was supported by the German Science Foundation (STO 643/10-1 and WA 1116/17-2). Thomas Homburg thanks the Deutsche-Bundesstiftung-Umwelt (DBU) and the Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) for financial support.

Notes and references

- 1 A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes and A. Basile, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **29**, 355–368.
- 2 S. Holderoft, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 381–393.
- 3 S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocar, L. Merlo, G. Hards and D. J. Jones, *J. Power Sources*, 2013, **233**, 216–230.
- 4 A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram and W. Bujalski, *J. Power Sources*, 2013, **231**, 264–278.
- 5 Y. Ye, X. Wu, Z. Yao, L. Wu, Z. Cai, L. Wang, X. Ma, Q.-H. Chen, Z. Zhang and S. Xiang, *J. Mater. Chem.*, 2016, **4**, 4062–4070.
- 6 Y. Ye, L. Zhang, Q. Peng, G.-E. Wang, Y. Shen, Z. Li, L. Wang, X. Ma, Q.-H. Chen, Z. Zhang and S. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 913–918.
- 7 S. Liu, Z. Yue and Y. Liu, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12976–12980.
- 8 D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12780–12785.
- 9 S. Horike, W. Chen, T. Itakura, M. Inukai, D. Umeyama, H. Asakura and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10241–10243.
- 10 M. Inukai, S. Horike, D. Umeyama, Y. Hijikata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13261–13263.
- 11 J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski and G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 705–710.
- 12 D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11706–11709.
- 13 P. Ramaswamy, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5913–5932.
- 14 D. Ye, Z. Tu, Y. Yu, Y. Cai, H. Zhang, Z. Zhan and M. Pan, *Int. J. Energy Res.*, 2014, **38**, 1181–1191.
- 15 P. Choi, N. H. Jalani, T. M. Thampan and R. Datta, *J. Polym. Sci., Part B: Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2183–2200.
- 16 D. K. Paul, A. Fraser and K. Karan, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 774–777.
- 17 K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 610–641.
- 18 S. J. Hamrock and M. A. Yandrasits, *Polym. Rev.*, 2006, **46**, 219–244.
- 19 W. Chen, S. Horike, D. Umeyama, N. Ogiwara, T. Itakura, C. Tassel, Y. Goto, H. Kageyama and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 5195–5200.
- 20 B.-L. Liu, H.-Y. Zang, H.-Q. Tan, Y.-H. Wang and Y.-G. Li, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 3300–3305.
- 21 A. S. Munn, R. S. Pillai, S. Biswas, N. Stock, G. Maurin and R. I. Walton, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 4162–4168.
- 22 N. Reimer, B. Bueken, S. Leubner, C. Seidler, M. Wark, D. De Vos and N. Stock, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 12517–12524.
- 23 T. N. Tu, N. Q. Phan, T. T. Vu, H. L. Nguyen, K. E. Cordova and H. Furukawa, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 3638–3641.
- 24 T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura and H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6655–6669.
- 25 M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 2688–2700.
- 26 S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai and S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 831–836.
- 27 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373–1382.
- 28 S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9518–9526.
- 29 E. Eisbein, J.-O. Joswig and G. Seifert, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **216**, 36–41.
- 30 N. Reimer, H. Reinsch, A. K. Inge and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 492–501.
- 31 A. I. Materials, *Studio Version 5.0*, San Diego, CA, 2009.
- 32 C. S. Topas, *Academics 4.2*, 2007.
- 33 J. R. Macdonald and W. B. Johnson, in *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Edition edn, 2005, DOI: 10.1002/0471716243.ch1.
- 34 G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli and B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**, 73–81.
- 35 T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1127–1136.
- 36 H. Reinsch, R. S. Pillai, R. Siegel, J. Senker, A. Lieb, G. Maurin and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 4179–4186.
- 37 P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock and G. Maurin, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 9462–9464.
- 38 H. Wolff, H. Müller and H. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1241–1244.

4.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehung von polaren Al-MIL-53 Verbindungen auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit

Zusammenfassung:

Aufbauend auf den in Abschnitt 4.1 gewonnenen Erkenntnissen wurde der Einfluss polarer Gruppen auf die imidazolvermittelte Protonenleitung in Al-MIL-53-X Verbindungen ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}(\text{X}))]$, $\text{H}_2\text{BDC} = 1,4\text{-Benzoldicarbonsäure}$, $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{COOH}$) systematisch untersucht. Nach erfolgreicher Einlagerung der Imidazolmoleküle konnte durch elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Strukturverfeinerung mittels der Rietveld-Methode an Röntgenpulverdaten gezeigt werden, dass sich ein zunehmender Abstand zwischen den funktionellen Gruppen der Gerüststruktur und der Imidazolmoleküle positiv auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt. Es wird postuliert, dass dies durch eine erhöhte Mobilität der Imidazolmoleküle verursacht wird. Unter Verwendung von NMR-Spektroskopie sowie thermogravimetrischen Messungen konnte das molare Linkermolekül zu Imidazolmolekül Verhältnis etabliert werden, es zeigten sich keine großen Unterschiede bei der relativen Beladung (Linkermolekül : Imidazolmolekül $\sim 1,0 : 1,2$) der Wirtsstrukturen.

Im Fall der Verbindung Al-MIL-53-COOH_HIm lässt sich eine Ausordnung der Imidazolmoleküle in Nähe der Carbonsäure erkennen, welche als Donator-Akzeptor Abstand ($\text{O}\cdots\text{N} = 2,64(1) \text{ \AA}$) angegeben und als Wasserstoffbrückenbindung interpretiert wird. Die anschließende impedanzspektroskopische Messung ergab mit einer Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{X}=\text{COOH}} = 6,1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ den niedrigsten Wert innerhalb dieser Studie, jedoch die höchste Aktivierungsenergie ($E_{\text{a, X}=\text{COOH}} = 0,63 \text{ eV}$). In der Verbindung Al-MIL-53-OH_HIm kann zwischen zwei unterschiedlichen Wirt zu Gast Wechselwirkungen differenziert werden. Donator-Akzeptor Abständen von $\text{O}\cdots\text{N} = 2,82(2) \text{ \AA}$ deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin (für ca. 38 % der Gastmoleküle) während Abstände von $> 3,20 \text{ \AA}$ auf Van-der-Waals-Wechselwirkung (für ca. 62 % der Gastmoleküle) zurückgeführt werden. Die resultierende Protonenleitfähigkeit ist größer ($\sigma_{\text{X}=\text{OH}} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$) als die in der Verbindung Al-MIL-53-COOH_HIm. Wohingegen die Aktivierungsenergie von $E_{\text{a, X}=\text{OH}} = 0,48 \text{ eV}$ deutlich niedriger ist. Im Gegensatz zu den Verbindungen Al-MIL-53-COOH_HIm und Al-MIL-53-OH_HIm wurde keine Ausordnung der Imidazolmoleküle in der Verbindung Al-MIL-53-NH₂_HIm gefunden, was als Abwesenheit stärkerer Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und Gast ausgelegt wird. Diese Interpretation korreliert mit der höchsten beobachteten Leitfähigkeit innerhalb dieser Studie ($\sigma_{\text{X}=\text{NH}_2} = 5,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) und einer moderaten Aktivierungsenergie von $E_{\text{a, X}=\text{NH}_2} = 0,44 \text{ eV}$.

Bei der Gegenüberstellung der Protonenleitfähigkeit der Wirt-Gast-Verbindungen und des Abstandes zwischen Imidazol und der polaren Gruppe (OH, NH₂, COOH) der Wirtstruktur wird deutlich, dass mit zunehmender Stärke der H-Brückenbindung die Protonenleitfähigkeit abnimmt. Diese Beobachtung stützen die Ergebnisse der vorherigen Studie sowie die in der Literatur veröffentlichten Daten.

Die Kristallstrukturen der CPs wurden von Helge Reinsch verfeinert. Die Synthesen der CPs und deren weitere Charakterisierung, Auswertung, Interpretation der Daten sowie die zugrundeliegende Idee waren Bestandteil dieser Dissertation.

Struktur-Eigenschafts-Beziehung von polaren Al-MIL-53 Verbindungen auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit

In der Literatur gibt es einige Beispiele für die positive Beeinflussung der wasserermittelten Protonenleitfähigkeit durch das Einbringen zusätzlicher, acider funktioneller Gruppen.⁶⁸ Im Speziellen konnte dies an den Verbindungen UiO-66-(COOH)₂ ([Zr₆O₄(OH)₄(BDC-(CO₂H)₂)₆], H₂BDC = 1,4-Benzoldicarbonsäure) (0,1 × 10⁻² S/cm) und UiO-66-(SO₃H) ([Zr₆O₄(OH)₄(BDC-SO₃H)₆]) (0,3 × 10⁻² S/cm) gezeigt werden, die innerhalb einer systematischen Studie an verschiedenen funktionalisierten UiO-66-X ([Zr₆O₄(OH)₄(BDC-X)₆], X = H, Br, NH₂, (COOH)₂, SO₃H) Verbindungen die höchsten Leitfähigkeiten bei 30 °C und 97 % relativer Luftfeuchtigkeit aufwiesen.²¹⁸ In einer ähnlichen Arbeit konnte für die Verbindung Fe-MIL-53-X (X = NH₂, H, OH, (COOH)₂) ([Fe(OH)(BDC-(X))]) eine positive Korrelation zwischen den pK_s-Werten der Linkermoleküle (4,74; 4,19; 4,08 und 3,62) und der daraus resultierenden Protonenleitfähigkeit ($\sigma_{X=NH_2} = 4,1 \times 10^{-8}$; $\sigma_{X=H} = 3,6 \times 10^{-7}$; $\sigma_{X=OH} = 1,9 \times 10^{-6}$ und $\sigma_{X=(COOH)_2} = 0,7 \times 10^{-5}$ S/cm bei 95 % rh und 80 °C) gezogen werden, welche ebenfalls mit den berechneten Aktivierungsenergien ($E_{a,X=NH_2} = 0,45$ eV; $E_{a,X=H} = 0,47$ eV; $E_{a,X=OH} = 0,27$ eV und $E_{a,X=(COOH)_2} = 0,21$ eV) korreliert.¹⁰⁷ Da, analog zu Nafion, auch in diesen Beispielen Wasser als Ladungsträger benötigt wird, sind die Einsatztemperaturen dieser Materialien in Brennstoffzellen eingeschränkt (ca. 90 °C). Eine Möglichkeit diese physikalische Limitierung zu umgehen, ist der Austausch von Wasser als Ladungsträger gegen organische Moleküle. So wurden Imidazolmoleküle in zwei Verbindungen mit Al-MIL-53 Struktur als Gast eingebracht. Die beiden Al-MIL-53 Strukturen unterscheiden sich in dem verwendeten Linker 1,4-Benzoldicarboxylat (1,4-BDC²⁻) beziehungsweise 1,4-Napthalendicarboxylat (1,4-NDC²⁻), was im Falle von 1,4-NDC²⁻ zu Poren mit unterschiedlichen Durchmessern führt und in einer reduzierten Wechselwirkung zwischen dem Wirt und dem Gast (Imidazol) resultiert. Gleichzeitig konnte eine erhöhte Protonenleitfähigkeit für das Imidazol (HIm) imprägnierte Al-MIL-53-1,4-NDC_HIm im Vergleich zum Al-MIL-53-1,4-BDC_HIm gemessen werden.¹⁰⁸ Eine verminderte Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt scheint die Protonenleitfähigkeit im Fall organischer Moleküle somit positiv zu beeinflussen ($\sigma_{NDC_HIm} = 2,2 \times 10^{-5}$ S/cm bei 120 °C; $\sigma_{BDC_HIm} = 1,0 \times 10^{-7}$ S/cm bei 120 °C). Dieser Effekt konnte ebenfalls in weiteren experimentellen und theoretischen Studien beobachtet werden, wie auch den vorangegangenen Ergebnissen aus Kapitel 1.3.4 zu entnehmen ist. Die sich daraus ergebende Fragestellung ist nun, ob sich hydrophile, funktionelle Gruppen mit zusätzlichen Protonen, wie im Fall von Wasser, positiv auf die imidazolvermittelte Leitfähigkeit auswirken oder ob die Mobilität der Gäste die entscheidende Determinante ist. Daher wurden in diesem Teil der Arbeit die Verbindung Al-MIL-53-X [Al(OH)(1,4-BDC-X)] (X = NH₂, OH, COOH)^{101, 219, 220} mit Imidazolmolekülen beladen und anschließend ausführlich charakterisiert.

Aufgrund der Flexibilität des Netzwerkes können die MIL-53 Verbindungen ihre Kristallstruktur durch die Aufnahme und Abgabe etwaiger Gäste reversibel verändern. Diese strukturellen Veränderungen lassen sich direkt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie beobachten. Erwartungsgemäß sind daher im Röntgenpulverdiffraktogramm deutliche Abweichungen zwischen den mit Imidazolmolekülen beladenen und den getrockneten beziehungsweise nassen Verbindungen zu erkennen. Eine weiterführende Charakterisierung mittels Pawley-Fits (für Al-MIL-53-NH₂ (**5**), Al-MIL-53-OH (**6**) und Al-MIL-53-COOH (**7**)) sowie Rietveld-Verfeinerung (für Al-MIL-53-NH₂_HIm (**5_HIm**), Al-MIL-53-OH_HIm (**6_HIm**) und Al-MIL-53-COOH_HIm (**7_HIm**)) zeigt die daraus resultierenden Unterschiede in den Gitterparametern auf (Anhang: Abbildung 7-1 – 7-3, Tabelle 7-1). Vor der Imprägnierung mit Imidazol sind an den Verbindungen **5**, **6**, und **7** Stickstoffsorptions-Experimente durchgeführt worden. Die sich daraus ergebenden spezifischen Oberflächen für Al-MIL-53-OH (1200

m²/g) ist in akzeptabler Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Werten (1384 m²/g).³³ Für Al-MIL-53-NH₂ ist nur das Mikroporenvolumen literaturbekannt (0,44 cm³/g), zeigt aber ebenfalls eine Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindung (0,45 cm³/g).³² Die Verbindung Al-MIL-53-COOH weist hingegen keine Porosität gegenüber Stickstoff auf, wenn sie bei 120 °C aktiviert wurde, was mit der Literatur konform ist (Anhang Abbildung 7-4).³⁴

Quantitative Zusammensetzung der Wirt-Gast-Systeme

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) der Verbindungen **5_HIm** und **7_HIm** zeigt zwei getrennte Massenverluste (Anhang Abbildung 7-5 und 7-7). Der erste Massenverlust zwischen 120 und 320 °C kann der Desorption der Imidazolmoleküle zugeordnet werden, wohingegen bei einer Temperatur von über 320 °C die Zersetzung des Gerüsts beginnt. Diese beiden Vorgänge sind auch in **6_HIm** zu beobachten, allerdings mit einem zusätzlichen Masseverlust zwischen 50 und 100 °C (Anhang Abbildung 7-6). Es handelt sich sehr wahrscheinlich um den Verlust oberflächlich adsorbierter Wassermoleküle. Um das molare Verhältnis von Imidazolmolekülen zu Linkermolekülen zu etablieren, sind die Verbindungen **5_HIm**, **6_HIm** und **7_HIm** in 5 % NaOD/D₂O aufgelöst und im Anschluss mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert worden. Aus der Zuordnung der Flächen der Signale ergibt sich das molare Verhältnis von Imidazolmolekülen zu Linkermolekülen (Tabelle 4-1, Anhang Abbildung 7-8 bis 7-10). Zusätzliche Signale von DMF-Molekülen oder teilweise zersetzten Linkermolekülen sind nicht zu erkennen. Der relative Massenverlust der Imidazolmoleküle in den TGA Experimenten ist in guter Übereinstimmung mit den molaren Verhältnissen aus den NMR-Spektroskopie Daten, was in einem Linkermolekül zu Imidazolmolekül Verhältnis zwischen 1,0 : 1,1 und 1,0 : 1,3 resultiert (Anhang Abbildung 7-5 bis 7-10 sowie Tabelle 4-1).

Protonenleitfähigkeit

Da die molaren Verhältnisse von Imidazolmolekülen zu Linkermolekülen in **5_**, **6_** und **7_HIm** fast identisch sind, kann diese bei dem Vergleich der Protonenleitfähigkeit von **5_**, **6_** und **7_HIm** als Einflussfaktor vernachlässigt werden. Im nächsten Schritt wurden daher die Protonenleitfähigkeiten der Imidazol beladenen CPs unter Abwesenheit von Wasser bei 110 °C mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert. Bei der Evaluierung der Daten wird deutlich, dass die

Tabelle 4-1: Ergebnisse der TGA von **5_HIm** (MIL-53-NH₂_HIm), **6_HIm** (MIL-53-OH_HIm) und **7_HIm** (MIL-53-COOH_HIm) sowie die Auswertung der NMR-Spektroskopie Daten. Um das molare Verhältnis von Imidazolmolekül zu Linkermolekül in den Verbindungen zu evaluieren wurden diese in 5 % NaOD/D₂O gelöst und ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. Die relative Fläche der Signale wurde als Grundlage zur Berechnung der molaren Verhältnisse von Imidazolmolekülen zu Linkermolekülen verwendet. Zusätzlich sind die theoretischen (theo. %) und beobachteten (beo. %) Massenverluste der TGA dargestellt.

	5_HIm			6_HIm			7_HIm		
	TGA		NMR	TGA		NMR	TGA		NMR
	theo. %	beo. %	Verhält.	theo. %	beo. %	Verhält.	theo. %	beo. %	Verhält.
Imidazol	25,7	25,5	1,1	27,5	27,5	1,3	24,3	24,0	1,2
Linker	57,4	57,0	1,0	54,7	55,0	1,0	60,1	58,4	1,0
Al ₂ O ₃	15,8	15,5		16,8	17,5		15,6	17,6	

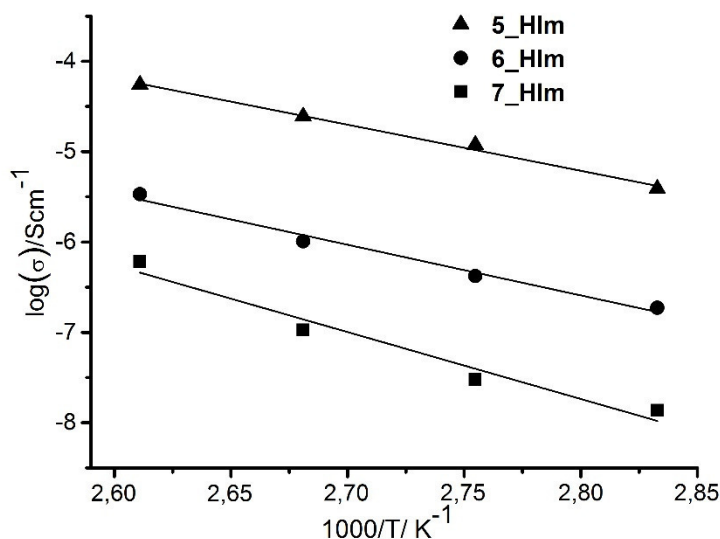


Abbildung 4-1: Darstellung des Arrhenius-Plots von **5_HIm** (MIL-53-NH₂_HIm, Dreiecke), **6_HIm** (MIL-53-OH_HIm, Kreise) und **7_HIm** (MIL-53-COOH_HIm, Quadrate). Die daraus resultierenden Aktivierungsenergien sind Tabelle 4-2 zu entnehmen.

unterschiedlichen, funktionellen Gruppen einen wesentlichen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeiten der beladenen CPs haben (Kapitel 1.3.4). Alle drei Verbindungen zeigen eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Die berechneten Aktivierungsenergien im untersuchten Temperaturbereich (80 – 110 °C) sind $E_{a, 7_HIm} = 0,63$ eV für **7_HIm**, sowie für $E_{a, 6_HIm} = 0,48$ eV für **6_HIm** und $E_{a, 5_HIm} = 0,44$ eV für **5_HIm**. Unter den, in dieser Studie, verglichenen Verbindungen zeigt **5_HIm** die höchste Protonenleitfähigkeit ($\sigma_{5_HIm} = 5,5 \times 10^{-5}$ S/cm bei 110 °C), gefolgt von **6_HIm** ($\sigma_{6_HIm} = 3,4 \times 10^{-6}$ S/cm bei 110 °C) und **7_HIm** ($\sigma_{7_HIm} = 6,1 \times 10^{-7}$ S/cm bei 110 °C).

Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen aller Wirt-Gast Verbindungen wurden aus Röntgenpulverdaten, durch Kombination von Kraftfeldmethoden und der Rietveld-Methode bestimmt. Allerdings ist es nicht möglich Wasserstoffatome durch diese Methode zu lokalisieren, daher wurden die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen beziehungsweise Stickstoffatomen des Wirts zu den Stickstoffatomen des Gastes berechnet, um die Länge der Donator-Akzeptor Abstände von Wirt und Gast zu evaluieren.

In der Kristallstruktur von **7_HIm** sind Donator-Akzeptor Abstände zwischen der hydrophilen Funktion (-CO₂H) des Wirts und dem Imidazolmolekül gefunden worden. Der kürzeste Abstand zwischen den Stickstoffatomen des Imidazolmoleküles und einem Sauerstoffatom der nicht koordinierenden Carbonsäurefunktion ist mit 2,64(1) Å relativ kurz, was auf verhältnismäßig starke Wechselwirkungen hindeutet (Abbildung 4-2).²²¹ Ein Blick auf das IR-Spektrum (Anhang Abbildung 7-17) deutet darauf hin, dass die hydrophilen Funktion in **7_HIm** noch immer protoniert ist und es sich daher nicht um eine ionische Bindung zwischen dem Imidazolmolekül und der Carbonsäurefunktion handelt. Nach den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ist pro Linkermolekül ein Imidazolmolekül vorhanden, was etwas niedriger ist als das mittels TGA und NMR-Spektroskopie etablierte molare Verhältnis. Dies könnte mit nicht ausgeordneten oder an der Partikeloberfläche adsorbierten Imidazolmolekülen erklärt werden. Im Zusammenhang mit der Protonenleitfähigkeit ist festzuhalten, dass die unmittelbare Nähe der Gastmoleküle zur funktionellen Gruppe in der niedrigsten Leitfähigkeit

resultiert. Es wird postuliert, dass die niedrige Leitfähigkeit mit einer verringerten Mobilität der Ladungsträger zusammenhängt.

Im IR-Spektrum von **5_HIm** und **6_HIm** (Anhang Abbildung 7-18 und 7-19) sind, im Bereich um 2850 cm^{-1} , Signale zu erkennen, welche auf Imidazol Oligomere²²² hinweisen und somit auf Wechselwirkungen der Imidazolmoleküle untereinander hindeuten. Das Fehlen dieser Signale in **7_HIm** wird als Abwesenheit solcher intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Imidazolmolekülen interpretiert.

Zwei unterschiedliche Anordnungen der Gastmoleküle wurden in der Kristallstruktur von **6_HIm** gefunden (Abbildung 4-2). Bei ungefähr 38 % der Moleküle wurde eine vermeintliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen der hydrophilen Hydroxygruppe des Linkermoleküles, mit dem Stickstoff des Imidazolmoleküles, mit dem kürzesten Abstand von Donator zu Akzeptor von $2,82(2)\text{ \AA}$ gefunden.²²¹ Die überwiegende Mehrheit der Moleküle (62 %) zeigen größere Abstände zum Wirt ($>3,2\text{ \AA}$), was auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen hindeutet.²²³⁻²²⁶

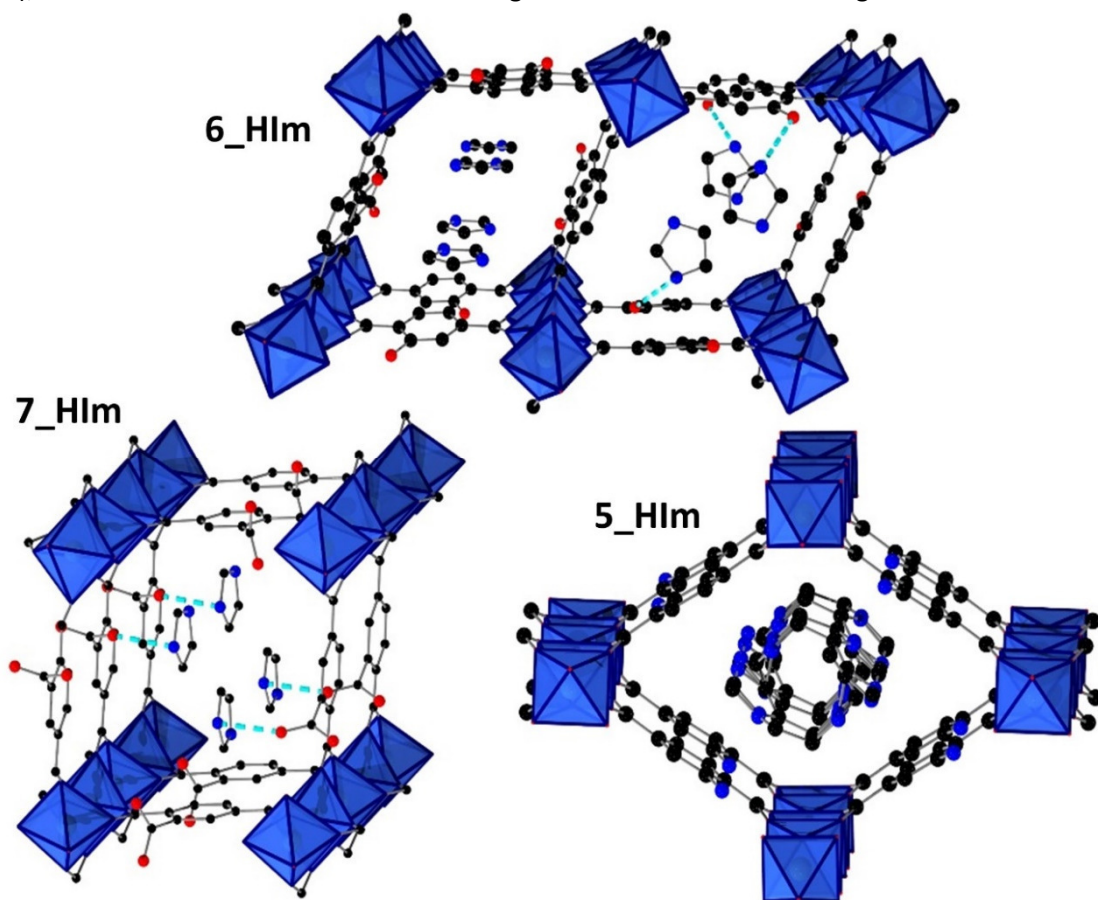


Abbildung 4-2: Oben: Kristallstruktur von **6_HIm** (Al-MIL-53-OH_HIm) entlang der Kanäle (*b*-Achse). Der linke Kanal zeigt die Anordnung von ca. 62 % der Gastmoleküle die wahrscheinlich durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgeordnet sind. Im rechten Kanal sind die verbliebenen 38 % der Imidazolmoleküle dargestellt, die über postulierte Wasserstoffbrückenbindungen mit der OH-Gruppe wechselwirken. Unten links: Kristallstruktur von **7_HIm** (Al-MIL-53-COOH_HIm) entlang der *c*-Achse. Unten rechts: Kristallstruktur von **5_HIm** (Al-MIL-53-NH₂_HIm) entlang der *b*-Achse. Die Gastmoleküle zeigen keine bevorzugte Wechselwirkung mit der Gerüststruktur in einem Abstand von $< 3,4\text{ \AA}$. Eigentlich sind die funktionellen Gruppen in **5_HIm** ungeordnet, aufgrund der Übersichtlichkeit ist allerdings nur eine Position dargestellt. Die AlO₆ Polyeder sind in blau, die Kohlenstoffatome in schwarz, die Sauerstoffatome in rot und die Stickstoffatome in blau dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen da.

Ähnlich wie bei **7_HIm**, ist auch für **6_HIm** die Menge an Gastmolekülen, die mittels der Rietveld-Methode (Plots siehe Anhang: Abbildung 7-14 – 7-16) bestimmt wurden (ein Imidazolmolekül pro Linkermolekül) etwas geringfügiger, als die mittels TGA und NMR-Spektroskopie etablierten molaren Verhältnisse, was vermutlich ähnliche Gründe hat. Die längeren Donator-Akzeptor Abstände in **6_HIm** decken sich mit der höheren Protonenleitfähigkeit und der niedrigeren Aktivierungsenergie im Vergleich zu **7_HIm**. Keine Ausordnung der Gastmoleküle konnte für **5_HIm** identifiziert werden d.h., dass die Imidazolmoleküle einen Mindestabstand von 3,4 Å zum Gerüst aufweisen (Abbildung 4-2). Dies kann als nicht geordnete Adsorption der Gastmoleküle interpretiert werden. Eine solche Deutung wird durch die höchste Protonenleitfähigkeit, sowie niedrigste Aktivierungsenergie für **5_HIm**, innerhalb der drei hier untersuchten CPs, gestützt. Die relative Nähe der Aminofunktion des Linkermoleküles zur Hydroxygruppe der anorganischen Baueinheit des Wirtes (N...O Abstand = 2,47(1) Å), kann eine Erklärung für die langen Donator-Akzeptor Abstände zwischen Wirt und Gast sein. Die im IR-Spektrum (Anhang Abbildung 7-19) vorhandenen Signale bei ca. 3660 cm⁻¹ sind deutlich stärker im Vergleich zu den **6_HIm** und **7_HIm** Verbindungen. Im Allgemeinen wird dieses Signal den verbrückenden μ-OH-Gruppen zugeschrieben und weist somit, in Kombination mit den Signalen bei ca. 3500 und 3390 cm⁻¹, in **5_HIm** auf eine Wechselwirkung zwischen der NH₂-Gruppe der Linkermoleküle und der μ-OH-Gruppe der IBU hin.²²⁰

Tabelle 4-2: Übersicht der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der Verbindungen. Außerdem ist der Abstand zwischen den Stickstoffen des Imidazolmoleküles (N) und der funktionellen Gruppe (O oder N) des Gerüsts angegeben. Mit **5_HIm** = MIL-53-NH₂_HIm, **6_HIm** = MIL-53-OH_HIm und **7_HIm** = MIL-53-COOH_HIm

	Leitfähigkeit [S/cm]	O...N Abstand [Å]	E _A [eV]
7_HIm	6,1 × 10 ⁻⁷	2,64(1)	0,63
6_HIm	3,4 × 10 ⁻⁶	2,82(2)	0,48
5_HIm	5,5 × 10 ⁻⁵	>3,4	0,44

Fazit

Die in dieser Studie untersuchten hydrophilen, funktionellen Gruppen innerhalb der Al-MIL-53-X (X = COOH, NH₂, OH) Verbindungen haben einen direkten Einfluss auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit. Bei einer Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit der wasservermittelten Protonenleitfähigkeit zeigt sich, dass zusätzliche, acide (Anilin pK_b = 9,43; Phenol pK_s = 9,99 und Benzoesäure pK_s = 4,22)²²⁷⁻²²⁹ Gruppen die Protonenleitfähigkeit nicht begünstigen, wenn Imidazolmoleküle als Ladungsträger verwendet werden. Der Einsatz acider Gruppen ist wahrscheinlich hinderlich für die Beweglichkeit der Imidazolmoleküle und somit letztlich auch zum Nachteil für die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit. Gerade hydrophile Gruppen scheinen einen kurzen Donator-Akzeptor Abstand zwischen Wirt und Gast zu fördern, wenn die hydrophile Gruppe nicht mit der IBU wechselwirken. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigt sich, dass die Hydrophobisierung der Poren einen positiven Einfluss auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit hat.

4.3 Magnesium doped Gallium Phosphonates $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{H}_{3+x}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($x = 0, 0.20$) and the influence on proton conductivity

Zusammenfassung:

Dieser Teil der Arbeit wurde im Dezember 2017 in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie veröffentlicht. Das Projekt befasst sich mit dem Einfluss der Oxidationszahl des Metallzentrums und den damit verbundenen Eintrag von Protonen auf die Protonenleitfähigkeit. Dafür wurde in einer isostrukturellen Verbindung Galliumkationen partiell gegen Magnesiumkationen ausgetauscht. Sowohl die Verbindung $\text{Ga}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($\text{GaH}_3\text{P3N}$) als auch die dotierte Verbindung $\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}[\text{H}_{3,20}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$) wurde vollständig mittels Synchrotronstrahlung, Festkörper-NMR-Spektroskopie, EDX, IR-Spektroskopie sowie EIS charakterisiert. Durch die Strukturverfeinerung mittels der Rietveld-Methode konnte der partielle Austausch der Galliumkationen gegen Magnesiumkationen nachgewiesen werden. Das gefundene atomare Verhältnis von Gallium zu Magnesium (0,80 : 0,20) ist in guter Übereinstimmung mit dem aus EDX Messungen etablierten atomaren Verhältnis (0,83 : 0,17). Um zu klären, an welchen Positionen sich die zum Ladungsausgleich nötigen zusätzlichen Protonen befinden wurden ^{15}N - beziehungsweise ^1H - Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Die Auswertung des ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektrums deutet sowohl für $\text{GaH}_3\text{P3N}$ als auch für $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ auf eine vollständige Protonierung der Aminofunktion hin. Bei der Gegenüberstellung des ^1H -Festkörper-NMR-Spektrums weisen schmalere Signale für $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ im Tieffeld auf eine geringere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen hin, was für eine erhöhte Anzahl an protonierten Hydrogenphosphonatgruppen in $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ spricht. Die darauf folgende Charakterisierung durch EIS bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit im Temperaturbereich von 70 – 130 °C zeigte allerdings, dass $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ eine, um eine Größenordnung, geringere Protonenleitfähigkeit ($\sigma = 1,2 \times 10^{-4}$ S/cm) hat, als die nicht dotierte Verbindung $\text{GaH}_3\text{P3N}$ ($\sigma = 1,0 \times 10^{-3}$ S/cm). Dies kann möglicherweise mit den zusätzlich protonierten Hydrogenphosphonatgruppen, welche nicht mehr als Protonenakzeptor zur Verfügung stehen, erklärt werden. Eine weitere Ursache könnte die verminderte Polarisierung der Linkermoleküle sein. Mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,15$ eV ($\text{GaH}_3\text{P3N}$) und $E_a = 0,17$ eV ($\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$), ist in beiden Fällen ein Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus wahrscheinlich.

Die Kristallstrukturen der CPs wurden von Helge Reinsch verfeinert, die Synchrotronröntgenbeugungsdaten von Daniel Többens und Stefan Zander aufgenommen. Für die Festkörper-NMR-Spektroskopie Messungen und deren Interpretation war Carsten Tschense verantwortlich. Einige Messpunkte der EIS-Daten wurden von Konrad Wolkersdoerfer aufgenommen. Die Synthesen der CPs und deren weitere Charakterisierung, Auswertung, Interpretation der Daten sowie die zugrundeliegende Idee waren Bestandteil dieser Dissertation.

Reproduced by permission of Wiley.

Magnesium doped Gallium Phosphonates $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{H}_{3+x}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($x = 0, 0.20$) and the Influence on Proton Conductivity

Thomas Homburg,^[a] Carsten B. L. Tschense,^[b] Konrad Walkersdoerfer,^[c] Helge Reinsch,^[a] Michael Wark,^[c]
 Daniel Töbrens,^[d] Stefan Zander,^[d] Jürgen Senker,^{*[b]} and Norbert Stock^{*[a]}

Abstract. In our contribution to the development of new proton conductive coordination polymers (CPs) we focus on the impact of a partial replacement of Ga^{3+} by Mg^{2+} . This approach should come along with the introduction of additional protons due to charge balances. In a first step we have synthesized an isostructural compound to the literature known compound $\text{AlH}_3\text{P3N}$ [$\text{H}_6\text{P3N}$ = nitrilotris(methylene)triphosphonic acid], where Al^{3+} is replaced by Ga^{3+} , since all attempts to incorporate Mg^{2+} ions directly into $\text{AlH}_3\text{P3N}$ were not successful. The relative amount of Mg^{2+} and Ga^{3+} was established by EDX analysis. Rietveld refinement of the synchrotron data located the Ga^{3+} and Mg^{2+} ions on a split position, proving the disordered incorporation of the Mg^{2+} ions. Solid-state NMR spec-

troscopy confirms a disordered protonation of the phosphonate groups as well and shows that all amine groups are protonated. In order to investigate the effect on the proton conductivity the compounds $\text{Ga}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$, denoted $\text{GaH}_3\text{P3N}$ as well as $\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}[\text{H}_{3.20}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$, denoted $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$, were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Arrhenius behavior in the investigated temperature range (70–130 °C) was found for both compounds (activation energies of $E_a = 0.15$ eV for $\text{GaH}_3\text{P3N}$ and 0.17 eV for $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$). The $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ sample shows a reduced proton mobility ($\sigma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) of about one order of magnitude in comparison to $\text{GaH}_3\text{P3N}$ ($\sigma = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Introduction

In an ongoing global process scientists are looking for renewable and competitive ways to produce our daily goods and ensure energy supply for future generations. One solution to ensure our energy supply could be the use of proton exchange membrane fuel cells employing hydrogen and oxygen to produce electricity.^[1] However, there are some shortcomings with this approach when we consider the state of the art material for proton exchange membranes (Nafion). The most crucial issue might be the dehydration and break down of the proton conduction path in Nafion at temperatures above 80 °C. In order to widen the possible temperature range, new classes of materials have been investigated regarding proton conduc-

tion.^[2] One of those classes are coordination polymers (CPs).^[3] It has been shown that CP membranes can meet the key challenges: no hydrogen leakage from anode to cathode and high proton conduction above 100 °C.^[2h,4] One advantage of CPs lies in their modular composition, which allows to change the central metal atom as well as the linking organic molecules (linker). In doing so, one is able to fine tune the material properties. Linker molecules are most often carboxylic acids,^[5] but other coordinating groups like nitrogen, hydroxyl-, sulfonic-, or phosphonic acid groups are known as well.^[3d,6] Especially the latter group resulted in CPs with good stability and similar proton conductivity as known for Nafion with a maximum of $1 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[2f] Considering the metal center of the CPs, there have been investigations of partial or complete replacement of the metal nodes of a CP while maintaining the structure of the IBU (inorganic-building-unit). Two different synthetic approaches, (i) transmetalation, i.e. substitution of one cation for another into an existing CP, and (ii) in-situ crystallization of the materials from starting solutions containing the two cations in the desired proportions can be distinguished.^[7] Usually both metals are present in the same oxidation state^[7,8] but mixed metal CPs with metal ions in different oxidation states have also been reported.^[9]

To the best of our knowledge, only few systematic studies on the influence of the central metal atom on the proton conductivity have been published.^[8e,10] *Bazaga-Garcia* et al. exchanged the metal atoms (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) in a *R,S*-hydroxyphosphonoacetate (HPAA^{2-}) based CP. The overall structure of $[\text{Na}_2(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Na-HPAA) can be described as a pillared structure. The 2D layers are formed by

* Prof. Dr. J. Senker
 E-Mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

* Prof. Dr. N. Stock
 E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

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

[b] Dept. of Inorganic Chemistry III
 University of Bayreuth
 Universitaetstrasse 30
 95447 Bayreuth, Germany

[c] Institut für Chemie
 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
 Carl-von-Ossietzky-Strasse 9–11
 26129 Oldenburg, Germany

[d] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
 Hahn-Meitner-Platz 1
 14109 Berlin, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700371> or from the author.

the coordination of HPAA²⁻ ligand with Na⁺ cations, which in turn are linked via bridging water molecules. Both, lattice and coordinating water molecules are structurally disordered. Na-HPAA exhibits the highest proton conductivity ($5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) within this study. Nevertheless, since some of the alkali metal ions have different coordination requirements, the compounds are not isostructural, making it challenging to attribute the precise influence of the metal node on the proton conduction. In another approach *X. Su et al.* tuned the metal cation nodes ($M = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Ga^{3+}) in three isostructural CPs $[\text{H}_2\text{Im}][\text{M}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (H_2Im^+ = imidazolium ion). The structures contain corrugated anionic metal phosphate layers constructed from alternating MO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra, which are separated by imidazolium ions. The coordination environment of the M^{3+} cations is completed by two water molecules and four O atoms from four phosphate groups. Their intrinsic proton conductivities increase with increasing size of the metal cations: Al^{3+} (67.5 pm) < Ga^{3+} (76.0 pm) < Fe^{3+} (high spin) (78.5 pm)^[11] and reaches a maximum value for the iron compound at $5.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 90 °C.^[10b]

Within this context, in the presented study we address the impact of the oxidation state of the central metal atom on the proton conductivity. For this purpose we used nitrilotris(methylene)triphosphonic acid $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N} = \text{H}_6\text{P}_3\text{N}]$, which was reported to form the Al-based CP $[\text{Al}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]\cdot\text{H}_2\text{O}]^{[6c]}$ and we synthesized the new CP $[\text{Ga}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]]$. In addition the partial replacement of Ga^{3+} by Mg^{2+} (diameter of 86.0 pm)^[11] was investigated, leaving protonated phosphonate groups in the framework.

Results and Discussion

In the presented investigation we want to address the impact of the oxidation state of the metal cation on the proton conductivity. Since all attempts to dope $[\text{Al}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]\cdot\text{H}_2\text{O}]$ with M^{2+} ions failed, we replaced Al^{3+} by Ga^{3+} ions in the synthesis of the CP.^[6c] This resulted in the formation of the new isostructural compound $[\text{Ga}[\text{H}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]]$ ($\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$). Using this CP, the synthesis conditions were modified in order to partially replace Ga^{3+} by Mg^{2+} ions. In the following the crystal structures and properties of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{H}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$ ($\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$) are discussed.

Crystal Structures

The crystal structures of the two compounds were determined from synchrotron powder X-ray diffraction data. They are isostructural to the known aluminum compound and therefore this crystallographic information was used as the starting point for the Rietveld refinements. Details of the refinements and the final Rietveld plots can be found in the Supporting Information (Table S1 and S2, Figures S1 and S2).

The three-dimensional framework structure of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ is formed from chains composed of GaO_6 octahedra, which are connected by bidentate bridging phosphonate groups (Figure 1 top). Each linker molecule interconnects three gallium-phos-

phonate chains (Figure 1, bottom). Thus, the framework can be considered as a three-dimensional derivative of layers with **kgd** topology (Figure 2), linked by bridging phosphonate groups. The arrangement of protons was investigated using solid-state NMR spectroscopy.

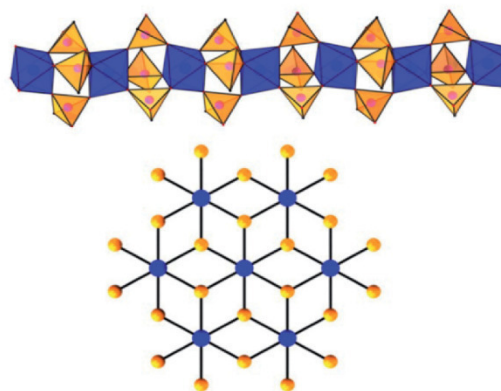


Figure 1. Top: Fragment of the inorganic chain running along the *b*-axis present in $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$. Bottom: A fragment of the layer with **kgd** topology on the bottom. GaO_6 polyhedra and sixfold connected nodes in blue, PO_3C polyhedra and threefold connected nodes in orange.

To assist and verify the shift assignments, a DFT calculation of chemical shifts was performed on a geometry optimized structure of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ (details in Table S3, Supporting Information). For this, all amine groups were protonated and the remaining protons were randomly attached to phosphonate groups.

¹H NMR measurements of both samples, shown in Figure 3 (top), are very similar. Three main shift regions can be distinguished at about 4.6, 9.0, and 16.5 ppm. The integral of the CH_2 region at 4.6 ppm exhibits about 2/3 of the total intensity, which is expected from the sum formula. The calculation suggests that the protons attached to the amine groups are observed around 8 ppm. ¹⁵N spectra (Figure 3 bottom) clearly show, that all amine groups are protonated, as there is only one signal at -334 ppm, which fits to the calculated DFT value (Table S3). In the ¹H shift region at around 8 ppm we also expect some phosphonate protons to occur, as their shift is very sensitive to the local environment. While some protons did not exhibit any hydrogen bonds and showed shifts as low as 5.5 ppm, some arrangements allowed a very strong hydrogen bond ($\text{DH}\cdots\text{A}$ distance = 1.4 Å) leading to a shift of 15.7 ppm. These findings fit very well to the experimental spectrum, as they predict the shift region of OH and NH protons.

The intensity of the peak at very high shifts of 16.5 ppm is slightly smaller in $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$, as more phosphonate groups are protonated and it is therefore less likely for a proton to have a partner for a strong hydrogen bond available. A quantitative comparison between the samples is difficult because of the small difference in the number of protons per formula unit. Intensity ratios are not exact because of the use of the DUMBO pulse sequence. A detailed investigation of the

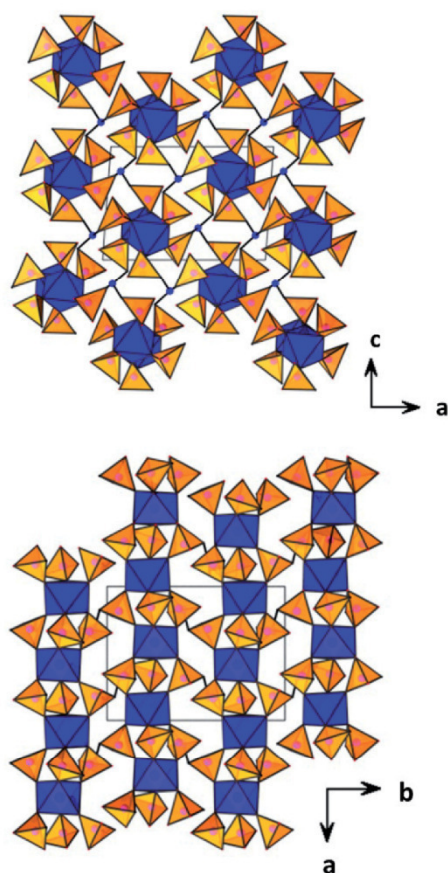


Figure 2. Crystal structure of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ (unit cell in grey) Top: As seen along the b axis and bottom: as seen along the c axis. GaO_6 polyhedra in blue, PO_3C polyhedra in orange, nitrogen atoms in blue.

^1H shifts and ^1H - ^1H correlation techniques^[12] might give further details about the occupancy of the different proton sites, but is beyond the scope of this article. The disorder in the protonation scheme is also apparent in the ^{13}C (Figure S3, Supporting Information) and ^{31}P (Figure S4, Supporting Information) spectra, which show a shift distribution that can be attributed to the occurrence of protonated and unprotonated phosphonate groups. We conclude that the amine groups are fully protonated in both samples. The remaining protons are randomly distributed at 2.0 (for $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$) or 2.20 (for $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$) of the 3.0 phosphonate groups.

The broad signal in the IR spectrum of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ (Figure 4) around 3300 cm^{-1} is attributed to OH stretching vibrations of the water molecules as supported by TG measurements. In addition, one can observe C-H stretching vibrations of the CH_2 groups around 3035 cm^{-1} and deformation vibrations around 1445 cm^{-1} , which corresponds to values reported for the isostructural Al compound.^[6e] The solid-state NMR spectroscopy results suggesting protonated amines are supported by the signals in the IR spectra in the range of 2250 to 2700 cm^{-1} , and

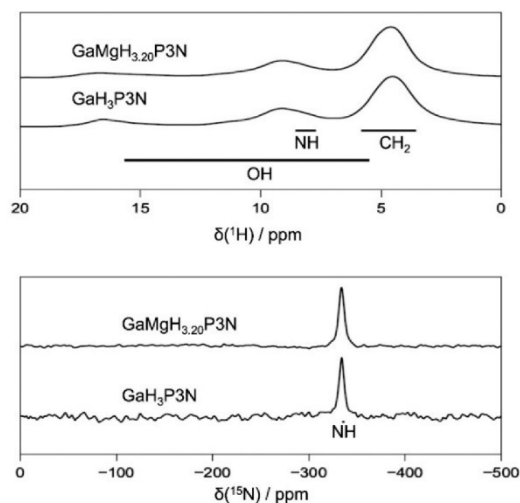


Figure 3. Top: ^1H MAS spectra of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$ acquired using the windowed DUMBO pulse sequence. Below, shift ranges taken from a DFT calculation are shown. Bottom: ^{15}N CP MAS spectra and the calculated shift values.

an additional sharp signal at 1400 cm^{-1} (marked with *).^[13] According to literature, broad bands for the protonated phosphonate groups involved in hydrogen bonding are observed around 2650 cm^{-1} .^[14] Intense bands around 1130 and 990 cm^{-1} are assigned to stretching vibrations of the $-\text{PO}_3^{2-}$ groups.

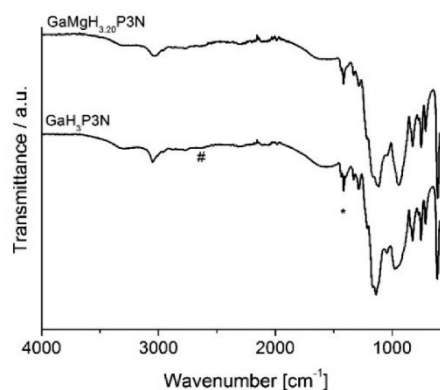


Figure 4. IR spectra of $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$ and $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$. The sharp signal at 1400 cm^{-1} for protonated tertiary amine group is marked with (*). The broad signal of the protonated phosphonate groups is marked with (#).

$\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ is stable in air up to $300\text{ }^\circ\text{C}$. A closer look at the results of the thermogravimetric (TG) analysis reveals three weight loss steps (Figure S5, Supporting Information). The first step up to $180\text{ }^\circ\text{C}$ (2.9%) is most likely attributed to water molecules, which, as reported for the corresponding Al compound, could not be localized in the crystal structure. The second step (12.8% between 350 – $500\text{ }^\circ\text{C}$) and the third step

(13.9% at 750 °C) are attributed to the decomposition of the framework. The residual (70.4%) was identified as mainly $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ [PDF no. 38–108] (see Figure S7, Supporting Information).

In order to further quantify the amount of water per formula unit, H_2O sorption experiments were performed. After thermal activation (180 °C / 12 h) under reduced pressure a maximum water uptake of 2.8% (0.002 mol·g⁻¹) was observed (Figure S8, Supporting Information), which corresponds well to the results of the TG measurement.

Quantification of Gallium Replacement

In case of a successful replacement of Ga^{3+} by Mg^{2+} ions, one would expect increasing unit cell volume and lattice parameters depending on the amount of Mg^{2+} incorporated in the CP, due to the larger ionic radius of Mg^{2+} (86 pm) compared to Ga^{3+} (76 pm).^[11] The ratio of Ga^{3+} to Mg^{2+} was established by EDX analysis and a relative amount of 17 atom% Mg^{2+} was found (Table S4, Supporting Information). This finding is supported by the evaluation of the synchrotron data of the $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ sample, resulting in an amount of 20 atom% Mg^{2+} . In the final refinement step, the position of the Ga^{3+} and Mg^{2+} cations was freely refined, respectively, while the absolute occupancy for the metal ions was fixed to a value of 1. Since these data leaves no doubt about a successful but disordered replacement one can anticipate a differing proton arrangement within the structure of $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ to achieve charge compensation. In addition, if one compares the P–O bond length of the non-coordinating O atom (P4–O12) in $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ [1.515(8) Å] and in $\text{GaH}_3\text{P3N}$ [1.477(8) Å] it is most likely that O12 in $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ is protonated (Table S2). For both compounds NMR spectroscopy clearly shows that the tertiary amine is fully protonated.

Comparing the H_2O sorption experiments no major difference in the relative amount of adsorbed water (both around 2.8% \approx 0.002 mol·g⁻¹) was found for $\text{GaH}_3\text{P3N}$ and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$. Based on scanning electron microscopy micrographs both compounds seem to contain particles of similar sizes (Figure S9, Supporting Information). The TGA results of $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ show a thermal stability up to 300 °C. As observed for $\text{GaH}_3\text{P3N}$ again three weight loss steps (Figure S6) were found with almost equal loss (first step 3.3%, second step (13.6%) and the third step 13.4%). However, the residual (69.7%) was identified as mainly $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ [PDF no. 87–800] (Figure S7, Supporting Information).

Proton Conductivity

The proton conductivity of the two CPs was determined under hydrous conditions (100% relative humidity) at temperatures up to 130 °C by impedance spectroscopy. All compounds show Arrhenius behavior (Figure 5) in the investigated temperature range (70–130 °C). Evaluating the Arrhenius equation, $\text{GaH}_3\text{P3N}$ shows an activation energy (E_a) of 0.15 eV, whereas for $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ activation energy of 0.17 eV was observed. The determined E_a values are similar to those of

Nafion (0.22 eV), which suggests proton transport by a Grotthuss-type mechanism. A closer look reveals that $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ ($\sigma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) shows a lowered proton conductivity compared to $\text{GaH}_3\text{P3N}$ ($\sigma = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) (Figures S10 and S11, Supporting Information). Nevertheless, grain and bulk boundary contribution to the resistivity could not be resolved (Figure S12, Supporting Information). The low frequency tail represents the diffusion of ionic species that have been blocked partially at the electrode interface, as expected for this kind of experimental set-up.^[15] Since the Mg^{2+} doped compound does show an inferior conductivity it can be speculated that the electron-withdrawing inductive effect of the metal (Mg^{2+} compared to Ga^{3+}) at the linker has a significant influence on the mobility of the protons within the CPs. The same effect could occur at the interface of hydrated metal ions, resulting in less polarized water molecules and therefore decreased proton mobility. Furthermore, the additional protonated phosphonate groups in $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ might hamper the charge transfer since more proton acceptor sites are occupied (2.2 out of 3, compared to 2 for $\text{GaH}_3\text{P3N}$). Additionally, the unoccupied phosphonate groups can act as a hydrogen-bond acceptor to weaken the O–H bond and therefore increase proton mobility.

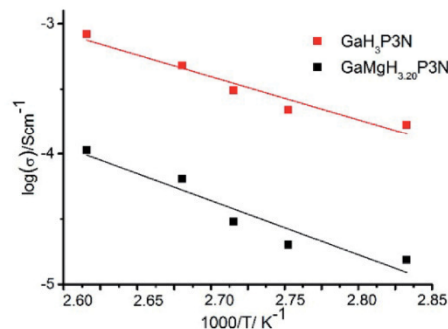


Figure 5. Presentation of the Arrhenius plots of $\text{GaH}_3\text{P3N}$ ($E_{\text{act}} = 0.15 \text{ eV}$) and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ ($E_{\text{act}} = 0.17 \text{ eV}$).

Conclusions

Herein, we have synthesized one new gallium phosphonate and partially replaced Ga^{3+} by Mg^{2+} , while retaining the structure, leaving more protonated phosphonate groups in the framework. Thereby, we have shown that by controlled partial exchange of Ga^{3+} by Mg^{2+} , the level of proton conductivity decreased by about one order of magnitude. Since both compounds are isostructural it is suggested that the electronic and ionic properties of the Mg^{2+} ions have a determining impact on the movements of the charge carriers within the $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ CP. Since the implementation of Mg^{2+} comes along with a decrease of the number of acceptor groups, proton transfer within the structure might be compromised as well. In ongoing experiments we are trying to implement M^{4+} ions into the structure in order to see whether the suggested effect of the metal can also be used to increase the conductivity.

Experimental Section

Materials: All employed chemicals are commercially available and were used without further purification.

Methods: Powder X-ray diffraction experiments were performed at the Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie on beamline KMC-2. X-rays with wavelength of 1.5406 Å (GaP3N) and 1.5606 Å (GaMgH_{3.20}P3N), a 0.2 × 0.2 mm beam and a 2D General Area Detector Diffraction System (GADDS) VÅNTEC 2000 from Bruker, positioned with 620 mm distance from the sample were used for all diffraction experiments. All processing steps of PXRD data were carried out using TOPAS.^[16] Water physisorption isotherms of the CPs were recorded after activation at 180 °C for 12 h under reduced pressure (0.1 mbar) using a BELSorpMax instrument. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) experiments were carried out with a Thermo Scientific Noran System 7 equipped with a 60 mm² SDD Dedektor (Ultra Dry) and evaluated by NSS Version 4.1. Thermogravimetric experiments were carried out in a flow of air (4 K·min⁻¹, 25 mL·min⁻¹) with a Netzsch STA 409 CD analyzer. A Zahner Zennium electrochemical workstation was used to determine the proton conductivity.^[17] Thereby a custom-made cell,^[18] a frequency range of 1 to 10⁶ Hz and an oscillating voltage of 100 mV were employed. The powders were homogenized and incorporated into a stack comprising the sample sandwiched between two slices of graphite felt. The stack was placed in a sample holder (PTFE), where two porous stainless steel electrodes (diameter 8 mm) served as counter and working electrode. The sample holder was placed in a stainless steel chamber and pressed with an angular moment of 30 cNm to obtain pellets (thickness between 0.6 and 1.0 mm).^[18] Before each series of temperature-dependent measurements, the samples were equilibrated overnight and between each temperature step for 2–4 h at the desired temperature (70, 90, 100, 110, and 130 °C), until equilibrium was reached. Every measurement was carried out three times to ensure reproducibility. The proton conductivity ($\sigma = L / A \times R$; with σ = proton conductivity, A = sample cross-section area, R = Ohmic resistance, L = sample thickness) was obtained by using the Ohmic resistance of the samples determined by EIS. The impedance was determined by using a Nyquist plot (see Figures S8–S10). In a typical Nyquist plot extrapolation of a semi-circle arc to the x axis gives the ionic resistance. Alternatively, an equivalent circuit is fit to the data to resolve the ionic resistance. The program EIS spectrum analyser was used for the fitting and simulating of the circuit.^[19] The semicircle in the high-frequency region represents the bulk and grain boundary resistances, whereas the low frequency tail represents the diffusion of ionic species that have been blocked partially at the electrode interface.^[15b]

DFT: DFT calculations were performed using CASTEP 17.2^[20] using the PBE functional^[21] and the semi-empirical dispersion correction scheme of Tkatchenko and Scheffler.^[22] A basis set energy cut off of 800 eV and 4 Monkhorst-Pack grid k -points were used. No symmetry was imposed on the structures and calculations were performed with fixed cell constants taken from the Rietveld refinement. The calculation of chemical shifts^[23] was preceded by a geometry optimization.

NMR Measurement: ¹H and ³¹P solid state NMR measurements were performed with a Bruker Avance-III HD spectrometer operating at a B₀ field of 9.4 T. Spectra were recorded at a spinning frequency of 10 kHz in a commercial 4 mm MAS double resonance probe. ¹⁵N and ¹³C spectra were recorded with a Bruker Avance-II spectrometer at 7.1 T using a commercial 4 mm triple resonance probe. The windowed DUMBO pulse sequence^[24] was used for ¹H with a nutation frequency of 90 kHz. Referencing of the DUMBO scaling was done using gly-

cine. Other spectra were acquired using ¹H-¹⁵N/¹³C/³¹P cross-polarization^[25] with a contact time of 8 ms. ¹H nutation frequency during polarization transfer was set to 60 kHz. During acquisition, 45 kHz proton decoupling with the SPINAL-64 sequence^[26] was applied.

Synthesis: For the synthesis Pyrex glass reaction tubes ($V_{\max} = 14$ mL) were equipped with a magnetic stirrer. The solutions were added as following: nitrilotris(methylene)triphosphonic acid (H₆P3N) (200 μL, 1 M), HCl (200 μL, 5 M), H₂O (600 μL), butanediol (1200 μL), and metal solution [pure Ga(NO₃)₃ or mixtures of Ga(NO₃)₃ and MgSO₄] (200 μL, 1 M). The variation of the Ga/Mg ratio is possible by varying the molar ratio of the starting materials (Ga_{0.80}Mg_{0.20}H_{3.20}P3N = 100 μL Ga(NO₃)₃ + 100 μL MgSO₄). After all starting materials were added the glass reactors were sealed and heated using a preheated (120 °C) aluminium block whilst stirring. After 6 h the reaction was quenched in an ice bath. The white precipitate was filtered off and washed multiple times in water. The resulting white solid was dried in air at 80 °C.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-1577607 and CCDC-1577608 (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Details of the crystal structure determination, results of solid state NMR spectroscopy, TG analysis, water sorption measurements, EDX analysis, scanning electron micrographs and impedance spectroscopy.

Acknowledgements

We thank Helmholtz Zentrum Berlin for the allocation of synchrotron radiation beamtime. This project was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (STO 643/10–1 and 11–1, WA 1116/30–1 and SE 1417/7–1). Thomas Homburg thanks Deutsche-Bundesstiftung-Umwelt und Deutscher Akademischer Austauschdienst for financial support.

Keywords: Metal phosphonate; Proton conductivity; Structure elucidation; Gallium; NMR crystallography; Proton dynamic

References

- [1] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2014**, *32*, 810–853.
- [2] a) X. Chen, H. Tang, T. Putzeys, J. Sniekers, M. Wubbenhorst, K. Binnemans, J. Fransaer, D. E. De Vos, Q. Li, J. Luo, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12241–12252; b) J. Luo, A. H. Jensen, N. R. Brooks, J. Sniekers, M. Knipper, D. Aili, Q. Li, B. Vanroy, M. Wubbenhorst, F. Yan, L. Van Meervelt, Z. Shao, J. Fang, Z.-H. Luo, D. E. De Vos, K. Binnemans, J. Fransaer, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1276–1291; c) M. Liu, L. Chen, S. Lewis, S. Y. Chong, M. A. Little, T. Hasell, I. M. Aldous, C. M. Brown, M. W. Smith, C. A. Morrison, L. J. Hardwick, A. I. Cooper, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12750; d) X.-Y. Dong, X. Li, B. Li, Y.-Y. Zhu, S.-Q. Zang, M.-S. Tang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18142–18146; e) F. Yang, H. Huang, X. Wang, F. Li, Y. Gong, C. Zhong, J.-R. Li, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5827–5833; f) P. Ramaswamy, N. E. Wong, B. S. Gelfand, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2015, 137, 7640–7643; g) A. Klaiber, S. Landsmann, T. Löffler, S. Polarz, *New J. Chem.* **2016**, 40, 919–922; h) X. Meng, H.-N. Wang, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 464–480; i) W. Yuan, Y. Tang, X. Yang, Z. Wan, *Appl. Energy* **2012**, 94, 309–329; j) M. Sharifi, C. Köhler, P. Tölle, T. Frauenheim, M. Wark, *Small* **2011**, 8, 1086–1097.
- [3] a) S. Biswas, H. S. Jena, S. Sanda, S. Konar, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13793–13801; b) L.-J. Zhou, W.-H. Deng, Y.-L. Wang, G. Xu, S.-G. Yin, Q.-Y. Liu, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6271–6277; c) B.-L. Liu, H.-Y. Zang, H.-Q. Tan, Y.-H. Wang, Y.-G. Li, *CrystEngComm* **2016**, 18, 3300–3305; d) N. T. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, C. A. Trickett, H. M. Jeong, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15394–15397; e) X.-Y. Dong, X.-P. Hu, H.-C. Yao, S.-Q. Zang, H.-W. Hou, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12050–12057; f) M. Feyand, Ch. F. Seidler, C. Deiter, A. Rothkirch, A. Lieb, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8761–8770; g) T. Homburg, C. Hartwig, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15041–15047; h) S. Begum, Z. Wang, A. Donnadio, F. Costantino, M. Casciola, R. Valiullin, C. Chmelik, M. Bertmer, J. Kaerger, J. Haase, H. Krautscheid, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8862–8866.
- [4] a) J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 705–710; b) G. K. H. Shimizu, J. M. Taylor, S. Kim, *Science* **2013**, 341, 354–355.
- [5] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673–674.
- [6] a) Y.-P. Zhu, T.-Y. Ma, Y.-L. Liu, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 360–383; b) S. Halis, A. K. Inge, N. Dehning, T. Weyrich, H. Reinsch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 7425–7431; c) N. Wong, J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *Can. J. Chem.* **2015**, 93, 988–991; d) V. Georgantas, N. Kotsakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, L. Jordanidis, M. Zervou, T. Jakusch, T. Kiss, A. Salifoglou, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 1530–1541; e) A. Cabeza, S. Bruque, A. Guagliardi, M. A. Aranda, *J. Solid State Chem.* **2001**, 160, 278–286; f) M. Taddei, A. Donnadio, F. Costantino, R. Vivani, M. Casciola, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12131–12139; g) C. V. K. Sharma, A. Clearfield, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Bruque, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2885–2886; h) C. Solís, D. Palaci, F. X. Llabrés i. Xamena, J. M. Serra, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 21663–21670; i) O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Lüning, *New J. Chem.* **2017**, 41, 8870–8876.
- [7] A. K. Cheetham, T. D. Bennett, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 4113–4126.
- [8] a) F. Trouselet, A. Archereau, A. Boutin, F.-X. Coudert, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 24885–24894; b) B. Tu, Q. Pang, E. Ning, W. Yan, Y. Qi, D. Wu, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13456–13459; c) M. Lammert, N. Stock, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2425–2429; d) L. J. Wang, H. Deng, H. Furukawa, F. Gándara, K. E. Cordova, D. Peri, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5881–5883; e) H. Okawa, M. Sadakiyo, K. Otsubo, K. Yoneda, T. Yamada, M. Ohba, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8529–8535; f) C. Mao, X. Zhao, Q. Lin, F. Bu, X. Chen, X. Bu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7886–7890; g) J. Qian, F. Jiang, K. Su, J. Pan, L. Liang, F. Mao, M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1440–1445; h) Y. Mu, Y. Wang, Y. Li, J. Li, J. Yu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2149–2151; i) S. Yuan, Y.-P. Chen, J. Qin, W. Lu, X. Wang, Q. Zhang, M. Bosch, T.-F. Liu, X. Lian, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14696–14700; j) E. A. Dolgoplova, A. J. Brandt, O. A. Ejegbavwo, A. S. Duke, T. D. Maddumapatabandi, R. P. Galhenage, B. W. Larson, O. G. Reid, S. C. Ammal, A. Heyden, M. Chandrashekar, V. Stavila, D. A. Chen, N. B. Shustova, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5201–5209; k) T. Kundu, S. C. Sahoo, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4998–5000.
- [9] a) J. Qian, F. Jiang, K. Su, J. Pan, Z. Xue, L. Liang, P. P. Bag, M. Hong, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15224–15227; b) H. Wang, C. Huang, Y. Han, Z. Shao, H. Hou, Y. Fan, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 7776–7785; c) C. K. Brozek, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12886–12891; d) A. S. Jayasinghe, S. Salzman, T. Z. Forbes, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 7058–7066.
- [10] a) M. Bazaga-García, M. Papadaki, R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, B. Nieto-Ortega, M. Á. G. Aranda, D. Choquesillo-Lazarte, A. Cabeza, K. D. Demadis, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 424–435; b) X. Su, Z. Yao, Y. Ye, H. Zeng, G. Xu, L. Wu, X. Ma, Q.-H. Chen, L. Wang, Z. Zhang, S. Xiang, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 983–986; c) M. Bazaga, G. Angeli, K. Papathanasiou, I. Salcedo, P. Olivera, E. Losilla, D. Choquesillo, G. Hix, A. Cabeza, K. Demadis, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 7414–7424; d) N. Wong, P. Ramaswamy, A. Lee, B. Gelfand, K. Bladdek, J. Taylor, D. Spasyuk, G. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14676–14683.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [12] H. Grüninger, K. Armstrong, D. Greim, T. Boffa-Ballaran, D. J. Frost, J. Senker, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10499–10505.
- [13] D. Cook, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 2292–2299.
- [14] a) H. Silvia Martínez-Tapia, A. Cabeza, S. Bruque, P. Pertierra, S. García-Granda, M. A. G. Aranda, *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 122–129; b) A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Bruque, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 571–578.
- [15] a) P. Bruce, *Solid State Electrochemistry*, vol. 1, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**; b) P. S. Fedkiw, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, 340–346.
- [16] *Topas Academics 4.2*, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2007**.
- [17] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy*, Second Edition ed., John Wiley & Sons, Hoboken, **2005**.
- [18] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 73–81.
- [19] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, in *Electrochemistry: New Research*, 1 ed. (Ed.: M. Nunez), Nova Science Publishers, New York, **2005**.
- [20] J. S. Clark, D. M. Segall, J. C. Pickard, J. P. Harnip, I. J. M. Probert, K. Refson, C. M. Payne, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.* **2005**, 220, 567–572.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [22] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 73005–73009.
- [23] a) C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 245101–245108; b) J.-N. Dumez, C. J. Pickard, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 104701.
- [24] D. Sakellariou, A. Lesage, P. Hodgkinson, L. Emsley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 253–260.
- [25] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 569–590.
- [26] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.* **2000**, 142, 97–101.

Received: October 3, 2017

Published online: ■

4.4 Isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate und deren Protonenleitfähigkeiten

Zusammenfassung:

In der Literatur wurden bereits zahlreiche Metallphosphonate beschrieben.^{67, 68, 148} Davon wurden einige hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit charakterisiert (z. B. PCMOF-5, $[\text{La}(\text{H}_5\text{O}_4\text{P}_4\text{C}_{10}\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{O})_4]^{147}$) und weisen ähnliche Leitfähigkeiten wie kommerziell genutzte Verbindungen auf (z. B. Nafion = 0,1 S/cm).¹⁸ Des Weiteren sind Koordinationspolymere (CPs) synthetisiert worden, die über freie Sulfonsäurefunktionen ($\text{UiO-66}-(\text{SO}_3\text{H})_2$, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{SO}_3\text{H})_6]$) verfügen und ebenfalls hohe Leitfähigkeiten zeigen.^{114, 147} Es konnte sowohl für Metallphosphonate als auch für Metallsulfonate gezeigt werden, dass diese hohe Protonenleitfähigkeiten erreichen können. Trotzdem gibt es wenige Beispiele für die Kombination beider funktioneller Gruppen in einem Koordinationspolymer was unter anderem mit der geringen Anzahl an literaturbekannten Phosphosulfonsäure-Linkern zusammenhängt (Abbildung 4-3).

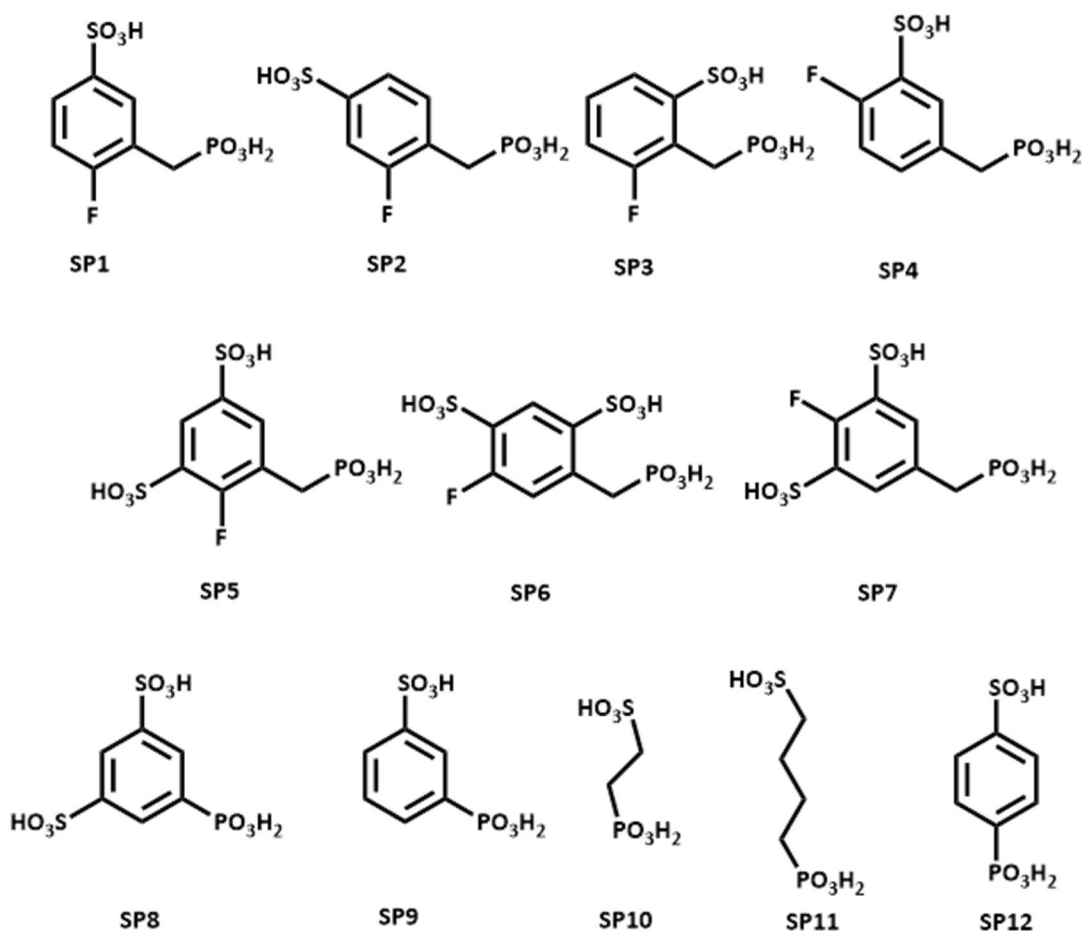


Abbildung 4-3: Molekülstruktur literaturbekannter Phosphonosulfonsäuren. SP1 = 4-Fluoro-(3-phosphomethyl)-benzolsulfonsäure,²³⁰ SP2 = 3-Fluoro-(4-phosphomethyl)-benzolsulfonsäure,²³⁰ SP3 = 3-Fluoro-(2-phosphomethyl)-benzolsulfonsäure,²³⁰ SP4 = 2-Fluoro-(5-phosphomethyl)-benzolsulfonsäure,²³¹ SP5 = 4-Fluoro-(5-phosphomethyl)benzol-1,3-disulfonsäure,²³² SP6 = 4-Fluoro-(6-phosphomethyl)benzol-1,3-disulfonsäure,²³² SP7 = 2-Fluoro(5-phosphomethyl)-benzol-1,3-disulfonsäure,²³² SP8 = 5-Phosphonobenzol-1,3-disulfonsäure,²³³ SP9 = m-Phosphonobenzolsulfonsäure,^{140, 143} SP10 = 2-Phosphonoethansulfonsäure,^{234, 235} SP11 = 4-Phosphonobutansulfonsäure²³⁶ und SP12 = 4-Phosphonobenzolsulfonsäure.^{138, 237}

Daher sollten in diesem Projekt von O. Beyer bereitgestellte Phosphonosulfonsäure mit Lanthankation umgesetzt werden und im Anschluss die Produkte hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit charakterisiert werden. Es war möglich drei neue Lanthan-Phosphonosulfonate darzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen. Die kürzlich im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichte Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L11} = [2,5\text{-Bis(Phosphonomethyl)-benzol-1,4-diy]}] \text{bis(methylsulfonsäure)}$) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$.²³⁸ Eine Ausordnung der Hydrogenphosphonat- und Sulfonatgruppen wurde nicht beobachtet, die funktionellen Gruppen sind daher statistisch eingebaut. Eine weitere Charakterisierung der Verbindung war aufgrund der geringen Mengen der Linkermoleküle nicht möglich. Durch den Umsatz des Linkers [2,4,5-Tris(Phosphonomethyl)phenyl]methylsulfonsäure ($\text{H}_7\text{L12}$) und Lanthankationen konnte eine zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ isostrukturelle Verbindung synthetisiert werden ($[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und mittels EDX-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie elektrochemischer impedanzspektroskopischer (EIS) Messung charakterisiert werden. Die dritte Verbindung $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L13} = [4,5\text{-Bis(Phosphonomethyl)-benzol-1,2-diy]}] \text{bis(methylsulfonsäure)}$) wurde auch vollständig charakterisiert und zeigt ebenfalls keine Ausordnung der Hydrogenphosphonat- und Sulfonatgruppen.

Die Protonenleitfähigkeit von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ wurden an Pulvern mittels EIS bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Kristalle in einem Mörser verrieben und im Anschluss bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit und Temperaturen zwischen 30 und 70 °C gemessen. Die sich daraus ergebenden Leitfähigkeitswerte für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ liegen zwischen $\sigma = 3,6 \times 10^{-7}$ S/cm bei 30 °C (95 % rh) und $\sigma = 4,0 \times 10^{-6}$ S/cm bei 70 °C (95 % rh) mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,43$ eV, was einen Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus wahrscheinlich macht. Für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ wurde eine etwas geringere Aktivierungsenergie von $E_a = 0,30$ eV bestimmt was auch in diesem Fall für einen Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus spricht. Die resultierenden Protonenleitfähigkeiten für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sind um zwei Größenordnungen höher als für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\sigma = 4,2 \times 10^{-4}$ S/cm bei 70 °C (95 % rh) sowie $\sigma = 1,3 \times 10^{-4}$ S/cm bei 30 °C (95 % rh)). Trotz einer geringeren Anzahl acider Protonen pro Formeleinheit zeigt $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ eine höhere Leitfähigkeit als $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Dies könnte möglicherweise mit der ausgeglichenen Anzahl an Protonendonatoren (Hydrogenphosphonatgruppen) und -akzeptoren (Sulfonatgruppen) zusammenhängen da beide für einen effektiven Protonentransport über einen Grotthuss-Mechanismus benötigt werden.

Die Synthese und Charakterisierung der drei Phosphonosulfonsäure-Linker war Bestandteil der Dissertation von Ole Beyer. Die Kristallstrukturen der CPs wurden von Martin Albat gelöst und verfeinert, die EIS-Daten von Kamila Bladek in Calgary gemessen. Die Synthese der CPs und deren weitere Charakterisierung, Auswertung und Interpretation der Daten sowie die zugrundeliegende Idee waren Bestandteil dieser Dissertation.

Isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate und deren Protonenleitfähigkeiten

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass der Einsatz von Metallphosphonaten und -sulfonaten in Koordinationspolymeren zu einer hohen Protonenleitfähigkeit führen kann (siehe 1.3.2).^{123, 239-243} Allerdings sind kaum Arbeiten bekannt in denen Phosphonat- und Sulfonatgruppen in einem CP kombiniert eingesetzt wurden.^{139, 244} Die Metallphosphonatosulfonate, welche in der Literatur beschrieben sind wurden durch nachträgliche Sulfonierung der entsprechenden Metallphenylphosphonate oder durch den direkten Einsatz von Phosphonosulfonsäuren dargestellt.^{140, 143, 245-250} In einigen Fällen war der Einsatz zusätzlicher Coliganden für die Kristallisation (N,N'-Piperazinbis-(methylene-phosphonsäure) (H_4L8) (Abbildung 4-4) und Phenanthrolin (phen)) notwendig.¹⁴⁰ Die Kombination dieser Coliganden mit *m*-Phosphonobenzolsulfonsäure (H_3L9) und Lanthanoidkationen führte zur Bildung vierkerniger Cluster mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern. In den Verbindungen $[Ln_2(L9)_2(phen)_2(H_2O)_5] \cdot 3H_2O$, $[Ln_2(HL9)(H_2L8)_2(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ und $[Ln_2(L9)_2(phen)_4(H_2O)] \cdot 4,5H_2O$ sind die Coliganden von entscheidender Bedeutung für die Kristallstruktur der CPs. In letztgenannter Verbindung sind die vierkernigen Metall-Sauerstoff-Cluster über die Sulfonatgruppen zu eindimensionalen Ketten verknüpft. Im Gegensatz dazu sind in $[Ln_2(L9)_2(phen)_2(H_2O)_5] \cdot 3H_2O$ vierkernige Metall-Sauerstoff-Cluster zu beobachten, die über die Phosphonatgruppen verknüpft werden. Ein Grund für das Vorliegen isolierter Metall-Sauerstoff-Cluster ist der Einsatz von phen als Coligand, welcher zu einer chelatartigen Komplexierung des Metallzentrums führt. Dies sorgt für eine Limitierung an möglichen freien Koordinationsstellen für die Phosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen. Der Austausch der Coliganden in der Synthese (phen gegen H_4L8) führt zur Ausbildung verknüpfter Metall-Sauerstoff-Clustereinheiten in $[Ln_2(HL9)(H_2L8)_2(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ und eines dreidimensionalen Gerüsts. Innerhalb der Kristallstruktur von $[Ln_2(HL9)(H_2L8)_2(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ koordinieren keine Sulfonatgruppen an das Metallzentrum.¹⁴⁰

In den beschriebenen Verbindungen ist durch die ähnliche Anzahl an Elektronen eine direkte Unterscheidung von Schwefel- und Phosphoratomen auf Basis von Röntgenbeugungsdaten äußerst schwierig. Eine Zuordnung der Elemente innerhalb der Kristallstruktur ist durch S-O und P-O Bindungslängen möglich. So sind experimentell bestimmte P-O Bindungslängen in der Regel zwischen 1,489 – 1,571 Å, wohingegen S-O Bindungslängen deutlich kürzer sind (1,420 – 1,456 Å).^{136-140, 143}

Ein weiteres Lanthan-Phosphonatosulfonat wurde kürzlich von C. Hartwig synthetisiert und charakterisiert.²⁵¹ Als Linker wurde 3,5-Bis((bis(phosphonomethyl)-amino)-methyl)-benzolsulfonsäure (H_9L10) eingesetzt (Abbildung 4-5). Die Kristallstruktur von $[La(H_6L10)(H_2O)_2]$ wurde durch

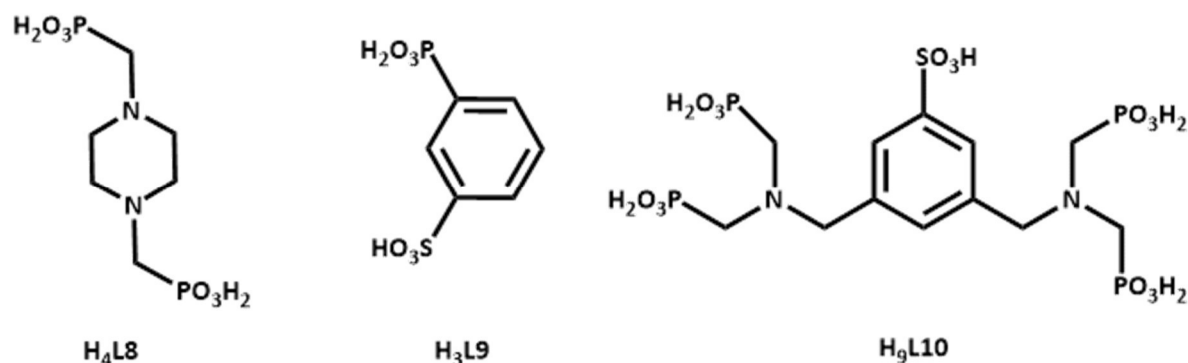


Abbildung 4-4: Molekülstruktur von N,N'-Piperazinbis-(methylene-phosphonsäure) (H_4L8); *m*-Phosphonobenzolsulfonsäure (H_3L9) und 3,5-Bis((bis(phosphonomethyl)-amino)-methyl)-benzolsulfonsäure (H_9L10).

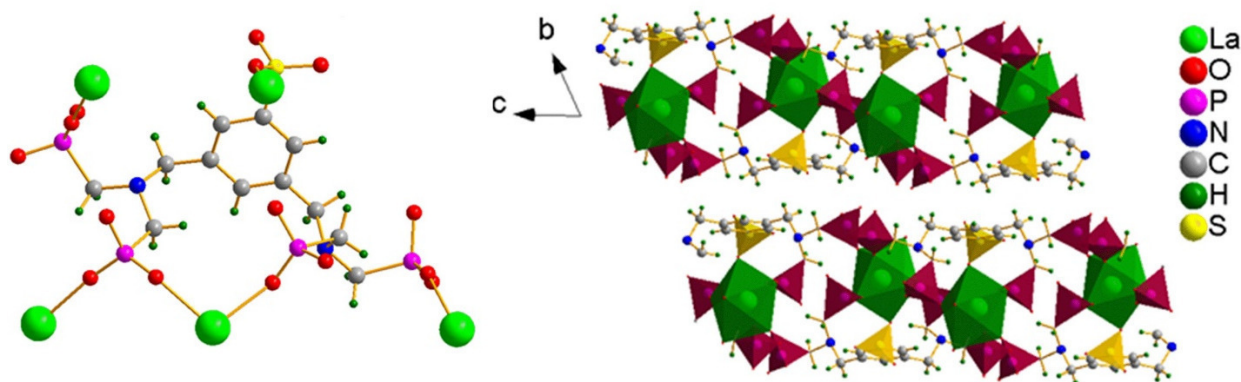


Abbildung 4-5: Links: Darstellung des Linkers, koordinierend an fünf Lanthankationen. Rechts: Ausschnitt aus der Struktur $[\text{La}(\text{H}_6\text{L10})(\text{H}_2\text{O})_2]$ entlang der a -Achse. Abgeändert übernommen aus der Masterarbeit von C. Hartwig.²⁵¹

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Sulfonatgruppe (S-O = 1,447(2), 1,449(1) und 1,454(4) Å) koordiniert an das Metallzentrum. Der Vergleich der P-O Bindungslängen (1,508(2), 1,501(1) und 1,561(1) Å) zeigt, dass eine der drei Bindungen im Durchschnitt um 0,05 Å länger ist, was für das Vorliegen einer P-OH Gruppe spricht. Eine Protonierung der tertiären Amingruppe zum Ammoniumion wurde erwartet und konnte durch die größere Bindungslänge der C-N Bindung von 1,509(6) Å (Literatur: $(\text{C})_3\text{-N} = 1,469(10)$ Å, $(\text{C})_3\text{-NH}^+ = 1,502(15)$ Å)²⁵² bestätigt werden. Das Lanthankation ist durch fünf Sauerstoffatome der Phosphonatgruppen, einem Sauerstoffatom der Sulfonatgruppe und zwei Sauerstoffatomen der Wassermoleküle insgesamt achtfach koordiniert (Abbildung 4-5). In der Kristallstruktur von $[\text{La}(\text{H}_6\text{L10})(\text{H}_2\text{O})_2]$ werden Schichten in der ac -Ebene beobachtet, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen entlang der b -Achse verknüpft sind (Abbildung 4-5 rechts).

Durch die Synthese literaturunbekannter Phosphonosulfonsäuren von O. Beyer,²³⁸ war es im Rahmen dieser Arbeit möglich drei neue Lanthan-Phosphonosulfonate darzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen. Die kürzlich veröffentlichte Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_6\text{L11} = [2,5\text{-Bis}(\text{phosphonomethyl})\text{-benzol-1,4-diyl}]\text{bis}(\text{methylsulfonsäure})$), Abbildung 4-6) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$.²³⁸ Die asymmetrische Einheit enthält zwei Lanthankationen, zwei Linkermoleküle auf speziellen Positionen sowie vier Wassermoleküle (Abbildung 4-7 links). Das Metallzentrum ist quadratisch antiprismatisch koordiniert und jede Phosphonat-/Sulfonatgruppe (P/S) koordiniert über

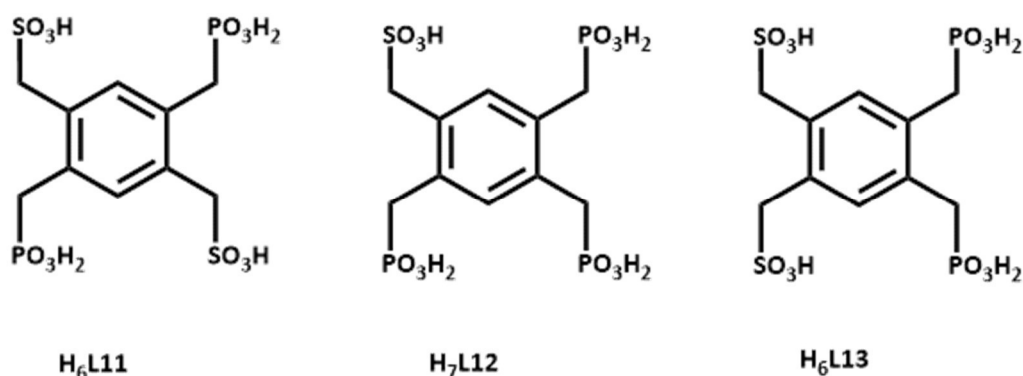


Abbildung 4-6: Molekülstruktur von $\text{H}_6\text{L11} = [2,5\text{-Bis}(\text{phosphonomethyl})\text{-benzol-1,4-diyl}]\text{bis}(\text{methylsulfonsäure})$; $[2,4,5\text{-Tris}(\text{phosphonomethyl})\text{phenyl}]\text{methylsulfonsäure}$ ($\text{H}_7\text{L12}$) und $[4,5\text{-Bis}(\text{phosphonomethyl})\text{-benzol-1,2-diyl}]\text{bis}(\text{methylsulfonsäure})$ ($\text{H}_6\text{L13}$).

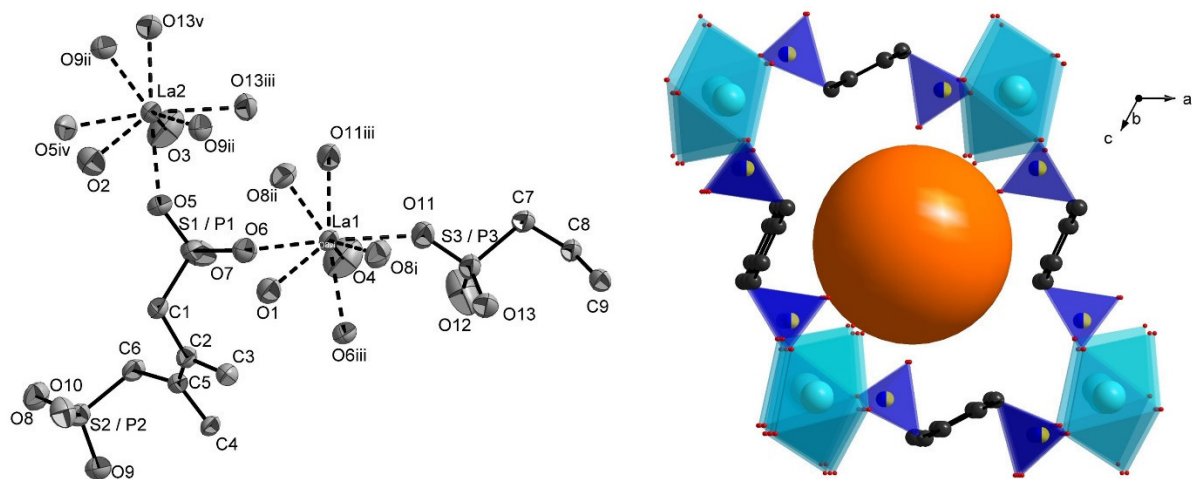


Abbildung 4-7: Links: Erweiterte asymmetrische Einheit der $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur. Darstellung der Atome durch ihre anisotropen Auslenkungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. La-O Bindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die H-Atome weggelassen. [Symmetrie Kennzahl: (i) $x + 0.5, y + 0.5, z$; (ii) $x + 0.5, y - 0.5, z$; (iii) $x, 1 - y, z$; (iv) $x, -y, z$; (v) $x, y - 1, z$]. Rechts: Ausschnitt aus der $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur mit Blick entlang der b -Achse. Die rautenförmige Pore entlang der b -Achse hat einen Durchmesser von $6,8 \text{ \AA}$, was durch die orange Kugel visualisiert wird. Die LaO_8 Polyeder sind in hellblau, die $-\text{CPO}_3$ beziehungsweise $-\text{CSO}_3$ in dunkelblau dargestellt.

Sauerstoffatome an zwei Lanthankationen. Es konnte keine Ausordnung der Hydrogenphosphonat- und Sulfonatgruppen beobachtet werden, was einem statistischen Einbau selbiger entspricht. Die Linkermoleküle koordinieren über die Sauerstoffe der P/S-Atome an insgesamt sechs Kationen, zwei zweizählig und vier einzählig. Jedes Lanthankation ist durch jeweils drei Sauerstoffatome der P/S-Gruppen mit zwei weiteren Lanthankationen verbunden und bildet Ketten entlang der b -Achse. Die Verknüpfung der Ketten untereinander durch das Linkermolekül resultiert in einer Doppelschicht in der a - b Ebene mit rautenförmigen Poren entlang der b -Achse. Diese Poren haben einen Radius von $3,4 \text{ \AA}$ und sind wahrscheinlich mit nicht ausgeordneten Wassermolekülen besetzt (Abbildung 4-7 rechts). Zusätzlich zu den postulierten Wassermolekülen in den Poren ist die Koordinationssphäre des Kations ebenfalls mit Wassermolekülen abgesättigt. Aufgrund der beobachteten Donator-Akzeptor Abstände ($\text{O} \cdots \text{O}$) im Bereich von $2,976(14) - 3,082(8) \text{ \AA}$ kann davon ausgegangen werden, dass die Doppelschichten über Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle miteinander verbunden werden (Tabelle 4-4 sowie Tabelle 7-2 bis Tabelle 7-4 im Anhang). Aufgrund des Ladungsausgleiches müssen zwei Protonen innerhalb der Formeleinheit vorhanden sein. Da diese nicht lokalisiert werden konnten, wird postuliert, dass die Phosphonatgruppen einfach protoniert sind und es sich somit um Hydrogenphosphonatgruppen handelt.²³⁸ Diese Hypothese wird durch IR-spektroskopische Daten, durch Signale im Wellenzahlenbereich ~ 2650 und $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$, unterstützt.^{253, 254}

Kristallstrukturbeschreibungen

Aufbauend auf den beschriebenen Ergebnissen zu der Verbindung $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnte unter Einsatz des Linkers [2,4,5-Tris(phosphonomethyl)phenyl]methylsulfonsäure ($\text{H}_7\text{L12}$) und Lanthankationen eine zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ isostrukturelle Verbindung synthetisiert werden. Die asymmetrische Einheit von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Diese ist analog zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus zwei Lanthankationen, zwei Linkermolekülen auf speziellen

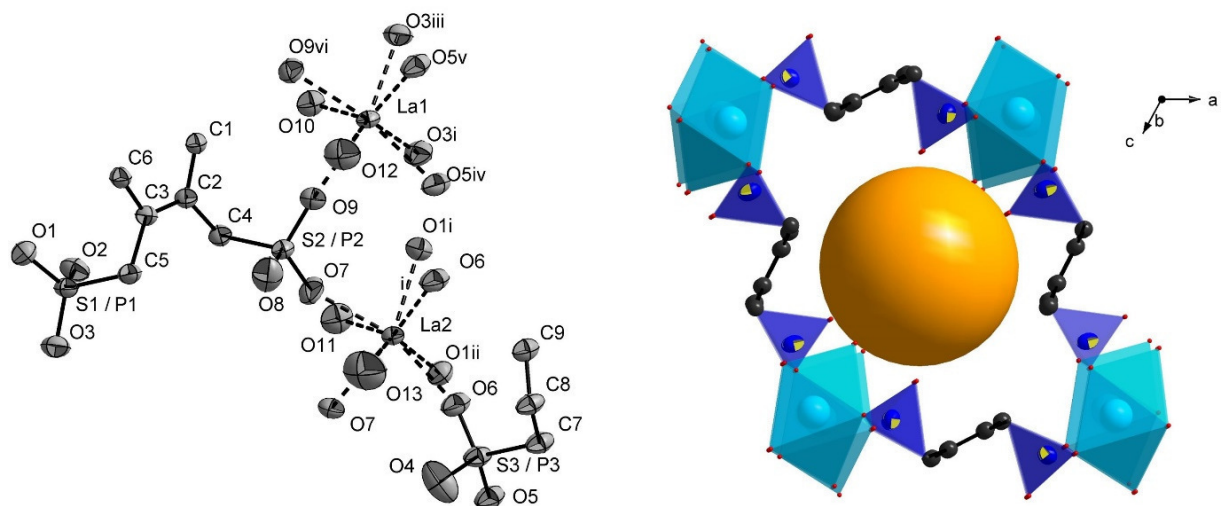


Abbildung 4-8: Links: Erweiterte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Darstellung der Atome durch ihre anisotropen Auslenkungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. La-O Bindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die H-Atome weggelassen. [Symmetrie Kennzahl: (i) $-0,5 + x, 0,5 - y, z$; (ii) $-0,5 + x, 0,5 + y, z$; (iii) $-0,5 + x, -0,5 + y, z$; (iv) $x, 1 - y, z$; (v) $x, -1 + y, z$; (vi) $x, -y, z$]. Rechts: Ausschnitt aus der $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur mit Blick entlang der b -Achse. Die rautenförmige Pore entlang der b -Achse hat einen Durchmesser von $6,6 \text{ \AA}$, was durch die orange Kugel visualisiert wird. Die LaO_8 Polyeder sind in hellblau, die $-\text{CPO}_3$ beziehungsweise $-\text{CSO}_3$ Tetraeder in dunkelblau dargestellt.

Positionen sowie vier Wassermolekülen aufgebaut. Eine Ausordnung der Sulfonat- beziehungsweise Hydrogenphosphonatgruppen konnte auch hier nicht beobachtet werden. Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Kristalldaten und Strukturverfeinerungs-Parameter von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 4-3 gegenübergestellt. Wie ersichtlich kristallisieren $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in derselben Raumgruppe und haben ähnliche Gitterparameter. Eine genauere Betrachtung der Gitterparameter (Tabelle 4-3) zeigt für den Vergleich der c -Achse von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sowie des Winkels β eine Differenz von $1,1 \text{ \AA}$ beziehungsweise $5,9^\circ$. Daraus resultiert eine Abnahme des Radius der Poren von $3,4$ auf $3,3 \text{ \AA}$ für die $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur (Abbildung 4-8) im Vergleich zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Möglicherweise wird dies durch den höheren Protonierungsgrad der Linkermoleküle in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und die dadurch stärkere Wechselwirkung mit den Gastmolekülen verursacht.

Analog zu Kristallstruktur $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sind in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ die Schichten in der a - b Ebene durch Wechselwirkungen miteinander verbunden (Abbildung 4-9). Dabei handelt es sich aufgrund der beobachteten Donator-Akzeptor Abstände ($\text{D} \cdots \text{A}$ Abstände beziehungsweise $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstände) wahrscheinlich um Wasserstoffbrückenbindungen. Konkret sind es Wechselwirkung der Sauerstoffatome der Hydrogenphosphonat- oder Sulfonatgruppen (O10 für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise O2 für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und denen an das Metallzentrum koordinierenden Wassermolekülen (O1/O2 in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und O10/O11 in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Die $\text{D} \cdots \text{A}$ Abstände sind im Durchschnitt um $0,04 \text{ \AA}$ kürzer in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 4-4), was durch die stärkere Polarisierung erklärt werden könnte, da in dieser Kristallstruktur eine Sulfonat- gegen eine Hydrogenphosphonatgruppe mit einem zusätzlichen Proton ersetzt wurde (siehe auch Anhang Tabelle 7-5 bis Tabelle 7-7).

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Kristalldaten und Strukturverfeinerungs-Parameter von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Parameter	$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
a/Å	20,047(4)	20,119(4)	20,041(4)
b/Å	11,357(2)	11,344(2)	11,353(2)
c/Å	18,677(4)	19,785(4)	18,712(4)
$\beta/^\circ$	118,51(3)	124,36(3)	118,44(3)
$V/\text{Å}^3$	3736,3(16)	3727,4(17)	3743,80(16)
Z	4	2	4
Abs. coeff. (mm^{-1})	2,626	2,613	2,621
Anzahl der Parameter	217	244	217
Gesammelte Reflexe	19490 / 4470	28249 / 4474	28358 / 4484
Symmetrie unabhängig			
R_{int}	0,069	0,045	0,028
R1 [$I > 2\sigma(I)$],	0,067;	0,048;	0,027;
R1 (all data)	0,072	0,052	0,032
wR2 [$I > 2\sigma(I)$],	0,165;	0,138;	0,073;
wR2 (all data)	0,169	0,142	0,075

Um die verriebeenen und mittels PXRD gemessene Probe auf ihre Phasenreinheit zu untersuchen, wurde ein Pawley Fit angefertigt. Wie in Abbildung 7-20 (Anhang) zu sehen, werden alle Reflexe berücksichtigt, somit können kristalline Nebenphasen ausgeschlossen werden.

Zusätzlich erfolgte eine Charakterisierung von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy = EDX-Spektroskopie) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) um etwaige amorphe Anteile zuzuordnen sowie Hinweise auf die Temperaturbeständigkeit zu erhalten.

Tabelle 4-4: Donator-Akzeptor Abstände (mögliche Wasserstoffbrückenbindungen) innerhalb der Kristallstrukturen von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atome	$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Atome	$[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Atomabstände (O...O)		Atomabstände (O...O)
La1...O1...O10-S/P	3,082(8) [Å]	La1...O10...O2-S/P	3,023(6) [Å]
La2...O2...O10-S/P	2,976(14) [Å]	La2...O11...O2-S/P	2,956(4) [Å]

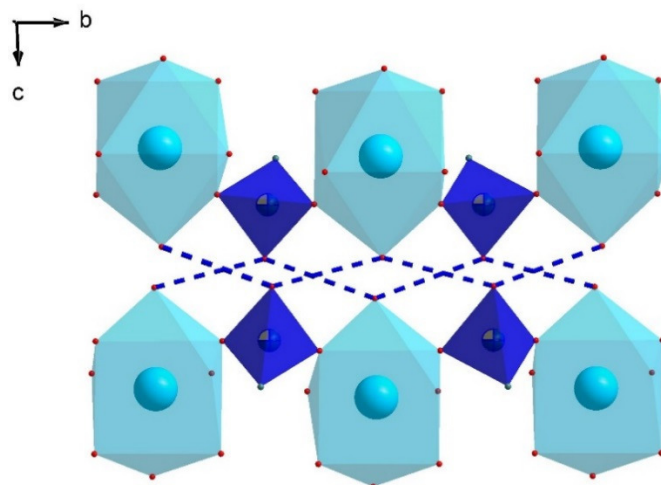


Abbildung 4-9: Ausschnitt aus der $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur in der *b-c* Ebene. Die LaO_8 Polyeder sind in hell blau, die $-\text{CPO}_3$ beziehungsweise $-\text{CSO}_3$ Tetraeder in dunkel blau dargestellt. Die Donator-Akzeptor Abstände (3,023(10) und 2,956(8) Å) zwischen den Sauerstoffatomen der Hydrogenphosphonat- / Sulfonatgruppen und den an das Metallzentrum koordinierenden Wassermolekülen sind als gestrichelte blaue Linien abgebildet.

Die TGA-Kurve von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4-10) zeigt insgesamt vier Massenverluste. Im ersten Schritt (50 – 150 °C) wird der Verlust von 8 Massenprozent (%) beobachtet (theo. 8,3 % = 10 H_2O). Es ist davon auszugehen, dass es sich um die Abgabe von Wassermolekülen aus den Poren handelt. Beim nächsten Schritt (150 – 350 °C) wird postuliert, dass es sich um den Verlust der koordinierenden Wassermoleküle (theo.: 8 H_2O = 6,9 %; beob.: 6,7 %) handelt (Tabelle 4-5). Es wird angenommen, dass über 400 °C die Zersetzung der organischen Einheit beginnt. Am Ende der Messung bei 1000 °C konnte kein Plateau erreicht werden. Allerdings wurde von diesem Rest ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Der Rückstand enthält verschiedene Phasen, die als LaP_3O_9 [33-7171] und LaPO_4 [46-1326] identifiziert wurden. Die Diversität des Rückstandes macht es nicht möglich den theoretischen Rest massenspezifisch zu korrelieren.

Die aus den EDX Messungen erhaltenen Atomverhältnisse zwischen Schwefel, Phosphor und Lanthan für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sind der Tabelle 4-6 zu entnehmen. Bei dem Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Ergebnissen wird eine relativ gute Übereinstimmung gefunden.

In Abbildung 7-22 (Anhang) ist das IR-Spektrum von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die stark ausgeprägte Bande zwischen ca. 3600 – 2700 cm^{-1} zeigt die Streckschwingung und bei $\sim 1636 \text{ cm}^{-1}$ die Deformationsschwingung der Wassermoleküle. Das breite Signal im Bereich $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf die

Tabelle 4-5: Ergebnisse der TGA von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Es sind die theoretischen (theo. %) und beobachteten (beo. %) Massenverluste der TGA dargestellt.

	$[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	
	theo.(%)	beo.(%)	theo.(%)	beo.(%)
Wasser in den Poren	8,3	8,0	11,9	12,0
Kristallwasser	6,6	6,7	6,4	7,1
Restmasse	-	57,8	-	54,2

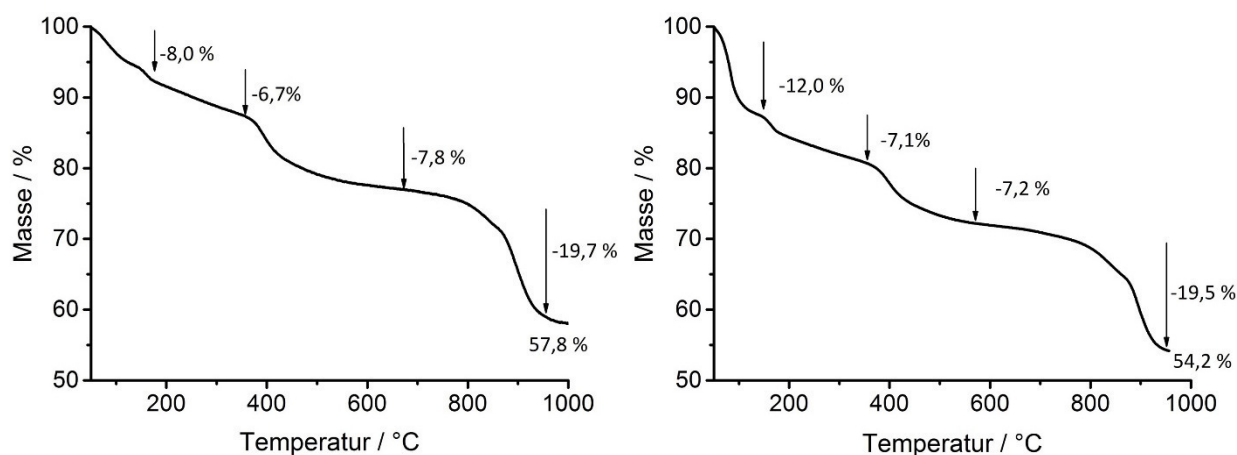


Abbildung 4-10: Die TGA Kurven von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (links) und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (rechts).

Anwesenheit von Hydrogenphosphonatgruppen hin, wobei die zusätzlich zu erwartende Bande, bei $\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$ durch die Streckschwingung der Wassermoleküle, teilweise überlagert wird.^{253, 254} Eine weitere schwache aber charakteristische Bande ist die $-\text{CH}_2-$ Deformationsschwingungen bei ca. 1410 cm^{-1} der $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}$ Gruppe.²⁵⁵ Ebenfalls der CH_2 -Gruppe (Valenzschwingung) zugeordnet ist die Bande bei ca. 2950 cm^{-1} . Die Bande bei $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ kann der $\text{S}-\text{O}$ Streckschwingung der Sulfonatgruppe zugeordnet werden.

Bei dem Einsatz von [4,5-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,2-diyl]bis(methylsulfonsäure) ($\text{H}_6\text{L13}$) und Lanthankationen wurde die Verbindung $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ strukturverwandt ist. Eine Gegenüberstellung der Strukturverfeinerungs-Parameter von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ in Tabelle 4-3 zeigt eine große Übereinstimmung der Gitterparameter. Die asymmetrische Einheit von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Diese ist analog zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ aus zwei Lanthankationen, zwei Linkermolekülen auf speziellen Positionen sowie vier Wassermolekülen aufgebaut. Eine Ausordnung der Sulfonat- beziehungsweise Hydrogenphosphonatgruppen konnte auch hier nicht beobachtet werden. Die Hydrogenphosphonat-/Sulfonatgruppen koordinieren jeweils über zwei Sauerstoffatome an zwei Lanthankationen (Abbildung 4-11). Die bestimmten $\text{S}/\text{P}-\text{O}$ Bindungslängen in der Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ liegen zwischen $1,469(2)$ und $1,515(2) \text{ \AA}$ (siehe Anhang Tabelle 7-8 bis Tabelle 7-10) und somit im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für $\text{S}-\text{O}$ ($1,420 - 1,456 \text{ \AA}$) beziehungsweise $\text{P}-\text{O}$ ($1,489 - 1,571 \text{ \AA}$) Bindungslängen.^{140, 143, 235, 236}

Tabelle 4-6: Gegenüberstellung der in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mittels EDX gefundenen Atomverhältnissen von Lanthan zu Phosphor, Lanthan zu Schwefel so wie Schwefel zu Phosphor, welche in Relation zu den theoretischen Werten gestellt werden. Die EDX Ergebnisse wurden über zehn Messungen gemittelt.

	La : P (Atom%)	La : S (Atom%)	P : S (Atom%)
EDX	0,47	1,46	3,26
Theoretisch	0,44	1,33	3,00

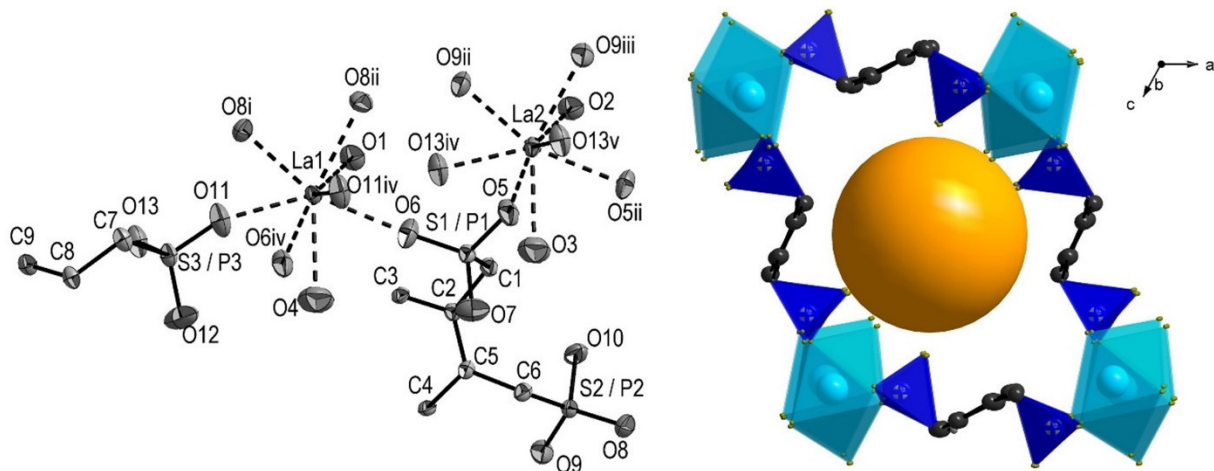


Abbildung 4-11: Links: Erweiterte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Darstellung der Atome durch ihre anisotropen Auslenkungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. La-O Bindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die H-Atome weggelassen. [Symmetrie Kennzahl: (i) $0,5+x, 0,5+y, z$; (ii) $-0,5 + x, 0,5 - y, z$; (iii) $0,5 + x, -0,5 + y, z$; (iv) $x, 1- y, z$; (v) $x, -1 + y, z$]. Rechts: Ausschnitt aus der $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur entlang der *b*-Achse. Die rautenförmige Pore entlang der *b*-Achse hat einen Durchmesser von $6,8 \text{ \AA}$, was durch die orange Kugel visualisiert wird. Die LaO_8 Polyeder sind in hellblau, die $-\text{CPO}_3$ beziehungsweise die $-\text{CSO}_3$ Tetraeder in dunkelblau dargestellt.

Bei einem Vergleich der Porenradien zeigt sich, dass für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ der gleiche Radius von $3,4 \text{ \AA}$ beobachtet wird.

In der Kristallstruktur von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ liegen insgesamt zwei unterschiedlich lange Donator-Akzeptor Abstände beziehungsweise mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten vor (Abbildung 4-12, Tabelle 4-7). Um diese Donator-Akzeptor Abstände mit denen der in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sowie $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beobachteten zu vergleichen wird der Mittelwert ($= 3,037(3) \text{ \AA}$) der gefundenen Donator-Akzeptor Abstände in der $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur gebildet. Da dieser fast identisch mit dem gemittelten Wert der Donator-Akzeptor Abstände in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist ($3,029(11) \text{ \AA}$) und signifikante Abweichung von dem in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gefundenen Bindungslänge zeigt ($2,989(5) \text{ \AA}$), bestätigt dies den bereits gefundenen Einfluss einer höheren Polarisierung beziehungsweise eines zusätzlichen Protons auf die Kristallstruktur.

Der Pawley Fit des Pulverdiffraktogrammes einer verriebebenen Probe von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 7-23 (Anhang) gezeigt. Alle beobachteten Reflexe werden angepasst, was die Anwesenheit einer zusätzlichen kristallinen Phase ausschließt.

Tabelle 4-7: Donator-Akzeptor Abstände (mögliche Wasserstoffbrückenbindungen) innerhalb der Kristallstrukturen von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	
Atome	Atomabstände (O...O)
La1...O1...O10-S/P	$3,099(3) \text{ \AA}$
La2...O2...O10-S/P	$2,975(2) \text{ \AA}$

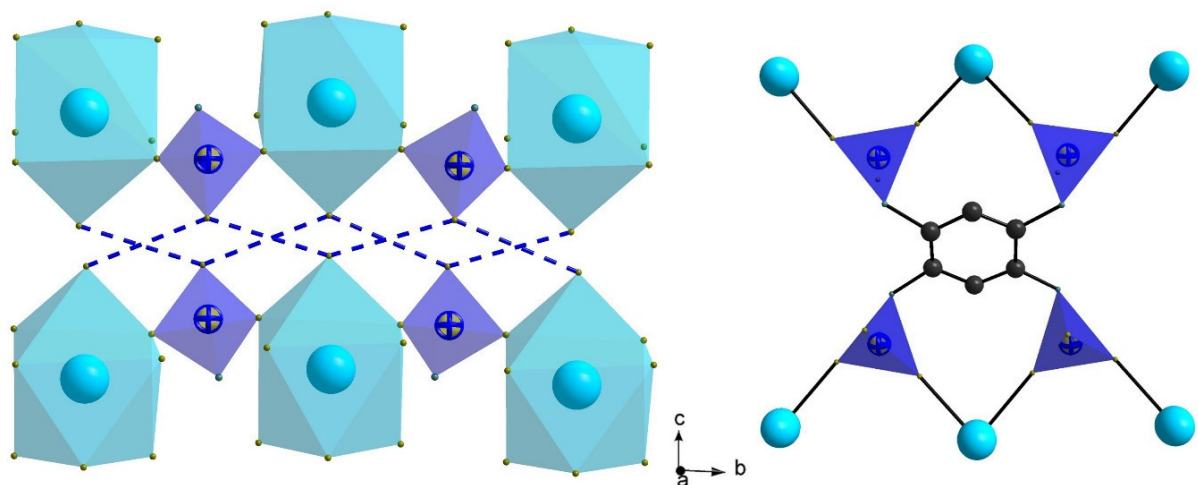


Abbildung 4-12: Links: Ausschnitt aus der $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur in der b - c Ebene. Die LaO_8 Polyeder sind in hellblau, die $-\text{CPO}_3 / -\text{CSO}_3$ Tetraeder in dunkelblau dargestellt. Die Donator-Akzeptor Abstände (Tabelle 4-7) zwischen den Sauerstoffatomen der Phosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen und dem an das Metallzentrum koordinierenden Wassermolekülen sind als gestrichelte blaue Linien abgebildet. Rechts: Darstellung eines Linkermoleküles, welches sechs Lanthankationen durch je zwei Phosphonat- und zwei Sulfonatgruppen verknüpft. Lanthanatome in hellblau, Sauerstoffatome in rot, Schwefelatome beziehungsweise Phosphoratome in blau-gelb, Kohlenstoff in schwarz, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die aus den EDX-spektroskopischen Messungen erhaltenen atomaren Verhältnisse zwischen Schwefel, Phosphor und Lanthan für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sind der Tabelle 4-8 zu entnehmen und zeigen eine nahezu vollkommene Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Ein Vergleich der TGA-Kurven der beiden zuvor verriebenen Verbindungen $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4-10) zeigt einen ähnlichen Verlauf, mit einer höheren Massenabnahme für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ in der ersten Stufe (50 - 150 °C) von 12 %. Dies lässt sich mit fast genau 15 Wassermolekülen korrelieren (theo.: 11,9 %), die wahrscheinlich in den Poren zu lokalisieren sind. Die nächste Stufe (150 – 350 °C) der TGA Kurve von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mit einem Verlust von 7,1 Masseprozent lässt sich ungefähr den acht koordinierenden Wassermolekülen der Gerüststruktur zuordnen (theo.: 6,9 % = 8 H_2O). Unter Berücksichtigung der höheren Menge an Wassermolekülen pro Formeleinheit in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lässt sich der Unterschied der Restmassen ($[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O} = 54,2 \%$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 57,8 \%$) erklären. Am Ende der Messung konnte ebenfalls kein Plateau beobachtet werden.

Das Endprodukt der TGA wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, die gefundenen Reflexe zeigen Übereinstimmungen mit den Reflexen von LaP_3O_9 [33-7171] und LaPO_4 [46-1326], siehe Abbildung 4-10 und Tabelle 4-5).

Bei der Betrachtung des IR-Spektrums in Abbildung 7-22 (Anhang) von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wird deutlich, dass die Banden sowohl bei ähnlichen Wellenzahlen liegen als auch ähnliche Intensitäten aufweisen und daher analog zu $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können.

Tabelle 4-8: Gegenüberstellung der in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mittels EDX gefundenen atomaren Verhältnisse von Lanthan zu Phosphor, Lanthan zu Schwefel so wie Schwefel zu Phosphor, welche in Relation zu den theoretischen Werten gestellt werden. Die EDX Messungen wurden über zehn Aufnahmen gemittelt.

	La : P	La : S	P : S
EDX	0,65	0,68	1,04
Theoretisch	0,67	0,67	1,00

Protonenleitfähigkeitsmessungen

Die Protonenleitfähigkeiten von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ wurden an mikrokristallinen Pulvern mittels EIS bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Kristalle in einem Mörser verrieben und im Anschluss bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit und Temperaturen zwischen 30 und 70 °C vermessen. Die Equilibrierungszeit zwischen zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen betrug in etwa 24 Stunden. Bei jeder Messung wurden die Frequenzen von 1 MHz bis auf 1 Hz abgefahren. Für die Auswertung der EIS Messung wurde der Nyquist Plot verwendet (Abbildung 4-13) und die Impedanz an dem Punkt der geringsten Phasenverschiebung (dort, wo der Halbkreis die x-Achse berührt) abgelesen und als Ohm'scher Widerstand gleichgesetzt, da dort die Impedanz als näherungsweise real approximiert werden kann ($Z = R$) (siehe Abschnitt 2.1). Durch Einsetzen des Widerstandes, der Dicke und der Fläche des Presslings in die Gleichung (siehe Kapitel 2.1.4, Gl. 2.12) kann die Protonenleitfähigkeit (σ) berechnet werden. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Das Ersatzschaltbild in Abbildung 4-13 oben rechts beinhaltet den Widerstand der Kabel und Elektroden (R_0) sowie die näherungsweise angepassten Polarisationsseffekte (CPE_1). Das CPE_E Element im Schaltbild berücksichtigt die auftretende Elektrodenpolarisation. Die auftretende Diskrepanz zwischen Messung und simulierten Schaltbild im oberen Bereich des Halbkreises kann unterschiedliche Gründe haben. So können nicht klar separierte kapazitative Beiträge zu dieser Abweichung führen. Allerdings gibt es keine weiteren Indizien, die für unterschiedliche Zeitkonstanten und somit für zusätzliche Beiträge von Volumenkapazität beziehungsweise Korngrenzen der Probe sprechen. Daher ist die zusätzliche Simulation parallel geschalteter R- und CPE- Elemente spekulativ und es wurde darauf verzichtet. Dementsprechend lässt sich die Zusammensetzung des Elektrolytwiderstandes (R_1) nicht zwischen Volumenwiderstand beziehungsweise dem Widerstand an Korngrenzen differenzieren. Dies ändert nichts daran, dass der projizierte Schnittpunkt mit der x-Achse als Grundlage zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit benutzt werden kann.^{67, 173-177} Die resultierenden Leitfähigkeitswerte für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ liegen zwischen $3,6 \times 10^{-7}$ S/cm bei 30 °C und $4,0 \times 10^{-6}$ S/cm bei 70 °C (95 % rh).

Die für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ gemessenen Leitfähigkeiten von $4,2 \times 10^{-4}$ S/cm bei 70 °C (95 % rh) sowie $1,3 \times 10^{-4}$ S/cm bei 30 °C liegen um zwei Größenordnungen über denen von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Das angepasste und simulierte Schaltbild (Abbildung 4-13 unten rechts) zu der 60 °C Messung von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist analog zu dem von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Um die Aktivierungsenergie für die Proben zu bestimmen wird der natürliche Logarithmus der Leitfähigkeit (σ) gegen die inverse Temperatur (T^{-1}) aufgetragen (Arrhenius-Auftragung). Aus der sich ergebenden Gerade und der Steigung lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen (Abbildung 4-14).

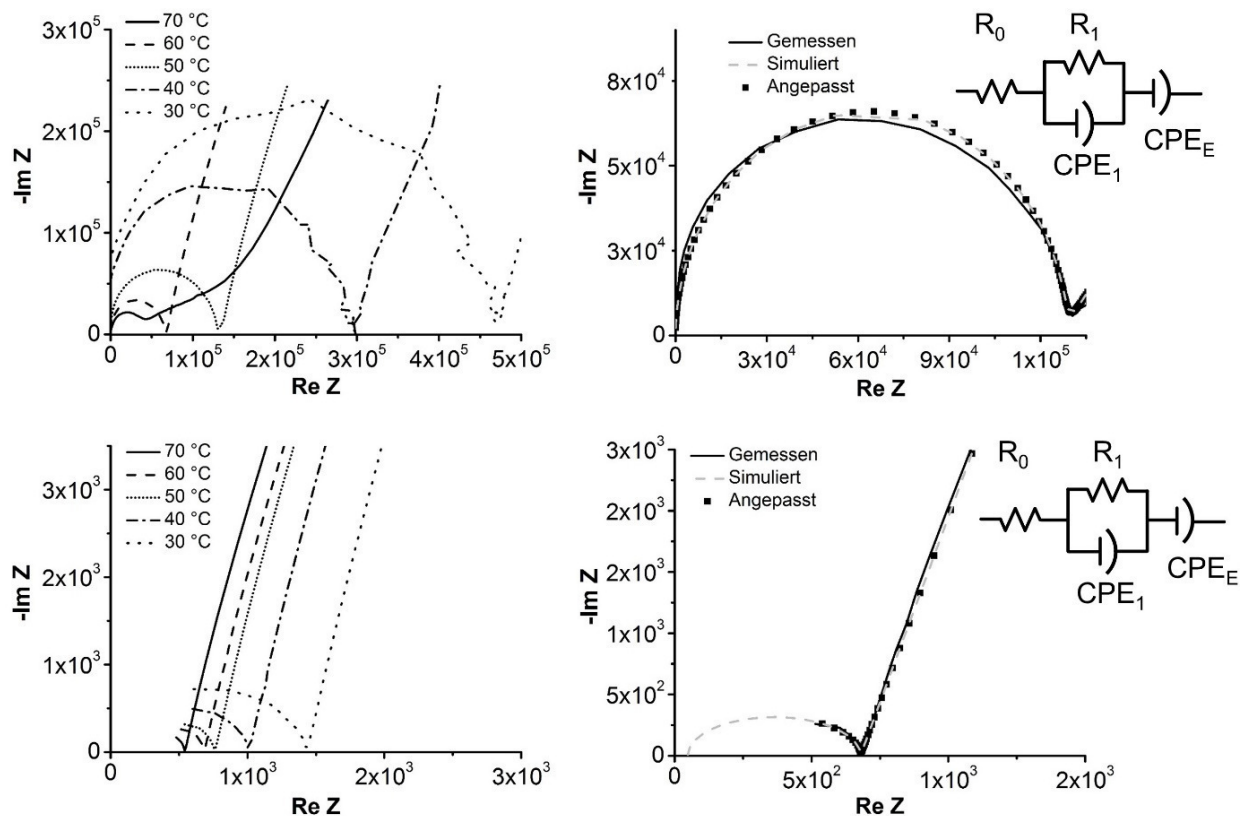


Abbildung 4-13: Oben links: Impedanz-Spektren von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, gemessen im Temperaturbereich von 30-70 °C bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit. Oben rechts: Impedanz-Spektren von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 60 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das an die Messung angepasste und simulierte Schaltbild ist oben rechts dargestellt. Unten links: Impedanz-Spektren von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, gemessen im Temperaturbereich von 30-70 °C bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit. Unten rechts: Impedanz-Spektren von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ bei 60 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das an die Messung angepasste und simulierte Schaltbild ist oben rechts dargestellt.

Für gewöhnlich zeigen protonenleitfähige CPs in einem gewissen Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich Arrhenius-Verhalten.^{71, 184} Das bedeutet, dass die Impedanz mit steigender Temperatur abnimmt und die Leitfähigkeit folglich zunimmt. Aus diesem Arrhenius-Verhalten lässt sich die Aktivierungsenergie für die Protonenleitung berechnen. Die Aktivierungsenergie für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beträgt $E_a = 0,43$ eV und für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist diese $E_a = 0,30$ eV und deutet somit in beiden Fällen auf eine Protonenleitung nach dem Grotthuss-Mechanismus hin.

Diskussion

Ein ähnlicher Linker (Benzol-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(methylphosphonsäure) ($\text{H}_8\text{L5}$) (Abbildung 1-7) wie die hier beschriebenen wurde von J. Taylor et al. für die Synthese von PCMOF-5 $[\text{La}(\text{H}_5\text{L5})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verwendet, welche in einer porösen Gerüststruktur kristallisiert (Abbildung 1-8).¹⁴⁷ Innerhalb der Kanäle dieser Kristallstruktur konnten nicht koordinierende Hydrogenphosphonatgruppen nachgewiesen werden, welche zusammen mit den ebenfalls nicht koordinierenden Wassermolekülen ein postuliertes Wasserstoffbrückennetzwerk bilden und so wahrscheinlich für die relativ hohe Protonenleitfähigkeit von $\sigma = 2,5 \times 10^{-3}$ S/cm (60°C, 98 % rh, $E_a = 0,16$ eV) sorgen. Mit Donator-Akzeptor Atomabständen von P-O zu O_w zu O-P von 2,43 – 2,85(1) Å sind die Abstände im PCMOF-5 deutlich geringer als die in dieser Arbeit gefundenen Distanzen in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, welche zwischen 2,96 und 3,08(1) Å liegen

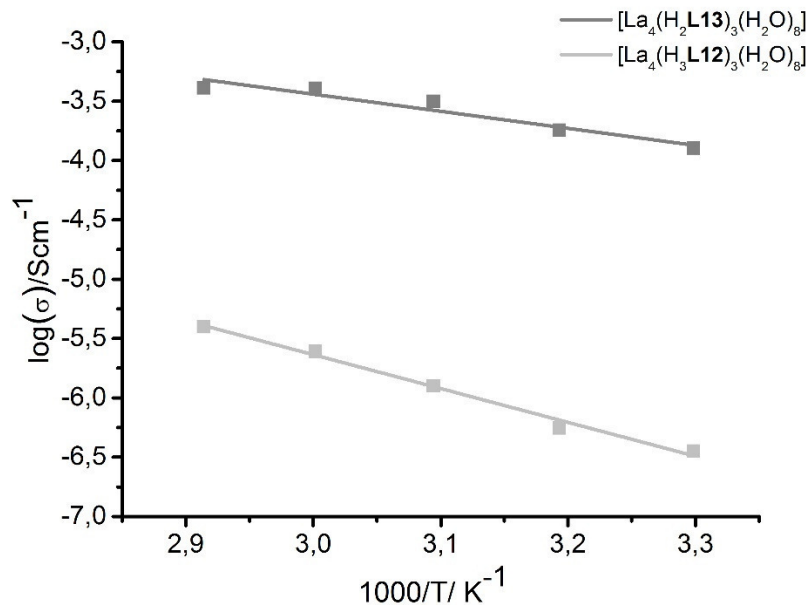


Abbildung 4-14: Arrhenius-Plot von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie beträgt 0,43 eV für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 0,30 eV für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

(siehe Tabelle 4-4 und Tabelle 4-7). Diese Tatsache, in Kombination mit der größeren Anzahl an Protonen, kann eine Erklärung für die höhere Leitfähigkeit von PCMOF-5 im Vergleich zu $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sein. Kritischer als die Anzahl acider Protonen scheint aber die relative Anzahl von Protonendonator- und Protonenakzeptorgruppen zu sein. So wird für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trotz eines zusätzlichen aciden Protons in der Formeleinheit, eine um zwei Größenordnungen kleinere Protonenleitfähigkeit im Vergleich zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ gemessen. Möglicherweise ist die Anwesenheit von Protonenakzeptorgruppen (Sulfonatgruppen) genauso relevant für die Protonenleitung wie die Anwesenheit von Protonendonatorgruppen (Hydrogenphosphonatgruppen) und in dieser Studie der entscheidende Einflussfaktor auf die Protonenleitfähigkeit. Über die nicht koordinierenden und koordinierenden Wassermolekülen kann sich so leichter ein mögliches durchgängiges Netzwerk von Protonendonator und Protonenakzeptor ausbilden, was für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls eine Erklärung für die niedrigere Aktivierungsenergie ($[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit $E_a = 0,43$ eV und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mit $E_a = 0,30$ eV) sein könnte.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Diese aus systematischer Perspektive zweigeteilte Arbeit, befasst sich zum einen mit den Einflüssen hydrophober und hydrophiler funktionalisierter Gerüststrukturen auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit und zum anderen mit dem Einfluss zusätzlicher acider Protonen auf die wasservermittelte Protonenleitfähigkeit.

1. Der erste Ansatz dieser Arbeit behandelt die systematische Untersuchung von Wirt-Gast Verbindungen bezüglich ihrer Protonenleitung. Dafür wurden in die Gerüststrukturen von aluminiumhaltigen MOFs (Wirte) Imidazolmoleküle (Gäste) eingelagert.
 - a. Zusätzliche Methylgruppen in Verbindungen mit Al-MIL-53 Struktur ($[Al(OH)(BDC-X)]$, $H_2BDC = 1,4$ -Benzoldicarbonsäure, $X = H, CH_3, (CH_3)_2$) haben einen direkten Einfluss auf die Ausrichtung der μ -OH-Gruppe innerhalb der Poren. Eine zunehmende Anzahl an Methylgruppen führt zu einem verringerten Donator-Akzeptor Abstand zwischen dem Gast (den N-Atomen des Imidazolmoleküles) und der μ -OH-Gruppe des Wirtes ($N\cdots O$, $d(x_H) = 3,04(1) \text{ \AA}$ für ca. 42 % und $\geq 3,40 \text{ \AA}$ für ca. 58 %; $d(x_{CH_3}) = 3,06(5) \text{ \AA}$ und $d(x_{(CH_3)_2}) = 2,71(2) \text{ \AA}$). Die anschließende Charakterisierung mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) unter Ausschluss von Wasser zeigte, dass die Protonenleitfähigkeit mit zunehmendem Abstand zwischen Wirt und Gast zunimmt ($\sigma(x_H) = 1,7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, $\sigma(x_{CH_3}) = 1,9 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ und $\sigma(x_{(CH_3)_2}) = 1,7 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$), was sich teilweise auch in den resultierenden Aktivierungsenergien ($E_a(x_H) = 0,42 \text{ eV}$; $E_a(x_{CH_3}) = 0,41 \text{ eV}$ und $E_a(x_{(CH_3)_2}) = 0,46 \text{ eV}$) widerspiegelt.
 - b. Aufbauend auf diesen Ergebnissen beschäftigt sich das darauf folgende Projekt mit dem Einfluss polarer Gruppen auf die Wirt-Gast-Beziehung. Dafür wurden drei hydrophile Verbindungen mit Al-MIL-53 Struktur ($[Al(OH)(BDC-X)]$, $X = OH, NH_2, COOH$) mit Imidazolmolekülen beladen und charakterisiert. Die in der Kristallstruktur Al-MIL-53-COOH_HIm gefundene Ausordnung der Imidazolmoleküle in der Nähe der Carbonsäure wird mit einem Donator-Akzeptor Abstand von $N\cdots O = 2,64(1) \text{ \AA}$ als Wasserstoffbrückenbindung interpretiert. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung wurde in der Verbindung Al-MIL-53-OH_HIm postuliert ($N\cdots O = 2,82(2) \text{ \AA}$) welche sich allerdings nur ca. 38 % der Gastmoleküle zuordnen lässt. Die restlichen Imidazolmoleküle sind zwar ebenfalls ausgeordnet, aber nur durch schwächere Van-der-Waals-Wechselwirkung ($> 3,20 \text{ \AA}$). Im Gegensatz zu Al-MIL-53-COOH_HIm und Al-MIL-53-OH_HIm wurde keine Ausordnung der Gäste in Al-MIL-53-NH₂_HIm gefunden, was als Abwesenheit stärkerer Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gast interpretiert wird. Dies könnte mit der Nähe der Aminogruppe ($-NH_2$) des Linkermoleküles zur Hydroxygruppe (μ -OH) der anorganischen Baueinheit des Wirtes zusammenhängen ($N\cdots O$ Abstand = $2,47(1) \text{ \AA}$) und die vorhandene Wechselwirkung innerhalb des Gerüsts beeinflussen. Auch in dieser Studie korreliert die Zunahme der Protonenleitfähigkeit mit der Zunahme der Donator-Akzeptor Abstände zwischen Gast und Wirt, was in Zahlen ausgedrückt wie folgt aussieht: $\sigma_{COOH_HIm} = 6,1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ für Al-MIL-53-COOH_HIm, $\sigma_{OH_HIm} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ für Al-MIL-53-OH_HIm und $\sigma_{NH_2_HIm} = 5,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ für Al-MIL-53-NH₂_HIm. Die ermittelten Aktivierungsenergien (E_a) zeigen einen ähnlichen Trend ($E_{a, COOH_HIm} = 0,63 \text{ eV}$; $E_{a, OH_HIm} = 0,48 \text{ eV}$ und

- $E_{a, \text{NH}_2\text{-HIm}} = 0,44 \text{ eV}$). Aus diesen Ergebnissen lässt sich der positive Einfluss eines hydrophoben Wirtes auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit ableiten.
- c. Um die Hypothese des positiven Einflusses eines hydrophoben Wirtes zu validieren, wurde der hydrophobe MOF CAU-11 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{SDBS})]$, $\text{H}_2\text{SDBS} = 4,4'$ -Sulfonyldibenzoesäure) mit Imidazolmolekülen beladen und ebenfalls vollständig charakterisiert. Bei dieser Verbindung sind die $\mu\text{-OH}$ -Gruppen des Gerüsts durch Wechselwirkungen mit den Linkermolekülen abgeschirmt. Infolgedessen liegen zwischen dem Wirt und dem Gast nur sehr geringe Wechselwirkungen vor, so dass keine Ausordnung des Gastes beobachtet werden konnte (Abstand Wirt-Gast $\geq 3,4 \text{ \AA}$). Eine Aktivierungsenergie von $E_{a, \text{CAU-11-HIm}} = 0,19 \text{ eV}$ deutet auch in dieser Verbindung auf eine Protonenleitung nach einem Grotthuss-Mechanismus hin und die Leitfähigkeit ist mit $\sigma_{\text{CAU-11-HIm}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchste innerhalb aller sieben Verbindungen. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Protonenleitfähigkeit mit zunehmendem Abstand von Wirt und Gast steigt, wahrscheinlich liegt dies an der erhöhten Mobilität der Imidazolmoleküle.
2. Durch partiellen Austausch von Galliumkationen gegen Magnesiumkationen innerhalb eines Koordinationspolymers sowie der Variation der Anzahl von Phosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppe in isostrukturellen Verbindungen wurde der Einfluss zusätzlicher acider Protonen auf die wasservermittelte Protonenleitfähigkeit untersucht.
 - a. Ein Galliumphosphonat wurde mit Magnesiumkationen dotiert was aus Gründen des Ladungsausgleiches mit dem Eintrag zusätzlicher Protonen einhergeht. Durch die Strukturverfeinerung mittels der Rietveld-Methode an Synchrotronstrahlung konnte der Austausch der Galliumkationen im $\text{GaH}_3[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($\text{GaH}_3\text{P3N}$) gegen Magnesiumkationen $\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{H}_{3,20}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$) innerhalb der Gerüststruktur nachgewiesen werden. Die ^{15}N - beziehungsweise ^1H -Festkörper-NMR-Spektren deuten in beiden Verbindungen auf vollständig protonierte Aminofunktionen hin. Ein weiterer Vergleich der charakteristischen Signale für die Hydrogenphosphonatgruppen in $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ lässt eine teilweise zweifach Protonierung selbiger als wahrscheinlich erscheinen. Allerdings zeigte die Verbindung $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ eine um eine Größenordnung geringere Protonenleitfähigkeit ($\sigma = 1,2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) als die Referenz Verbindung $\text{GaH}_3\text{P3N}$ ($\sigma = 1,0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$). Mögliche Erklärungen können die verminderte Polarisierung des Linkermoleküles durch den weniger elektropositiven und somit weniger elektronenziehenden Einfluss des Magnesiumkations im Vergleich zum Galliumkation oder das Fehlen von Protonenakzeptorgruppen durch die zusätzlichen Hydrogenphosphonatgruppen sein.
 - b. Abschließend wurden drei isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate dargestellt und deren Kristallstruktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Aufgrund des Ladungsausgleiches wird postuliert, dass die Verbindung $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ ($(\text{H}_7\text{L12}) = [2,4,5\text{-Tris(phosphonomethyl)phenyl]methylsulfonsäure}$) dreifach protoniert ist, wohingegen die isostrukturellen Verbindungen $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ ($\text{H}_6\text{L11} = [2,5\text{-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,4-diyl]bis(methylsulfonsäure)}$) und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ ($\text{H}_6\text{L13} = [4,5\text{-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,2-diyl]bis(methyl-sulfonsäure)}$) nur zweifach protoniert sind. In keiner der Verbindungen konnte eine Ausordnung der Hydrogenphosphonat- und Sulfonatgruppen beobachtet werden. Bei der Charakterisierung von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ durch EIS ergaben sich Protonenleitfähigkeitswerte für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ von $\sigma = 4,0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (95 % rh) wohingegen für

[La₄(H₂**L13**)₃(H₂O)₈] eine um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit von $\sigma = 4,2 \times 10^{-4}$ S/cm bei 70 °C (95 % rh) gemessen wurde. Aufgrund der geringen Probenmenge waren keine EIS Messungen von [La₄(H₂**L11**)₃(H₂O)₈] möglich. Mit Aktivierungsenergien von $E_a = 0,43$ eV für [La₄(H₃**L12**)₃(H₂O)₈] und $E_a = 0,30$ eV für [La₄(H₂**L13**)₃(H₂O)₈] ist in beiden Fällen eine Protonenleitung nach dem Grotthuss-Mechanismus wahrscheinlich. Trotz einer geringeren Anzahl acider Protonen pro Formeleinheit in der Verbindung [La₄(H₂**L13**)₃(H₂O)₈] weist diese eine höhere Protonenleitfähigkeit auf. Dies könnte mit der identischen Anzahl an Protonendonatoren (Hydrogenphosphonatgruppen) und -akzeptoren (Sulfonatgruppen) zusammenhängen die für einen effektiveren Protonenleitungs pfad sorgen.

6 AUSBLICK

Unter anderem wurde in der hier vorliegenden Arbeit der Einfluss des Wirtes auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit untersucht. Die Frage, wie die Protonenleitfähigkeit mit der Mobilität der Imidazolmoleküle zusammenhängt, konnte postuliert, aber nicht abschließend beantwortet werden. In einem nächsten Schritt wäre es daher interessant anhand temperaturabhängiger NMR-spektroskopischer Untersuchungen die Moleküldynamiken in den Verbindungen Al-MIL-53-COOH_HIm, Al-MIL-53-OH_HIm und Al-MIL-53-NH₂_HIm näher zu untersuchen. Die Proben sind dafür sowohl mit Imidazol als auch mit deuterierten Imidazolmolekülen imprägniert und für die Festkörper-NMR-spektroskopische Charakterisierung nach Bayreuth verschickt worden. Die Variation der hydrophilen Eigenschaften von Imidazolderivaten könnte ebenfalls einen kritischen Einfluss auf die Leitfähigkeit und die Mobilität der Gäste haben. Hierfür würden sich die Untersuchung von Imidazol-1-sulfonsäure und 1H-Imidazol-2-carbonsäure als Gastmoleküle anbieten.²⁵⁶ Des Weiteren lässt sich über die Variation der Imidazolderivate sowohl der pK_s-Wert als auch der Schmelzpunkt der potentiellen Gastmoleküle variieren (Abbildung 6-1) und daher systematisch untersuchen.

Wie am Beispiel von Nafion bereits gezeigt wurde, ist das Auftreten einer Volumenphase vorteilhaft für die Protonenleitung, wohingegen die Leitung an der Oberfläche durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung mit den Sulfonatgruppen im Nafion verlangsamt wird.⁷⁶ Um den Einfluss der Volumenphase auf die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit in CPs zu untersuchen müssten die Porengröße systematisch modifiziert werden. Dabei könnte analysiert werden ob es eine kritische Porengröße für die imidazolvermittelte Protonenleitfähigkeit gibt.

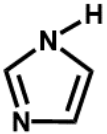
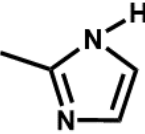
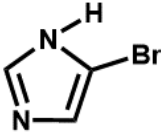
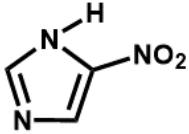
				
pK_s	6,99	7,86	3,80	0,05
Schmelzpunkt [°C]	91	143	131	305

Abbildung 6-1: Übersicht einiger Imidazolderivate und deren pK_s-Werte. Die pK_s-Werte sind dabei auf die Acidität des Protons am Imidazol bezogen. Von links nach rechts: Imidazol, 2-Methylimidazol, 4-Bromimidazol, 4-Fluorimidazol, 4-Nitroimidazol.

Um die Oxidationszahl des Metallzentrums und der damit verbundenen Variation der Protonenanzahl sowie deren Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit weiter zu thematisieren, sollte an der Dotierung einer Mⁿ⁺-Verbindung mit Mⁿ⁺¹-Ionen gearbeitet werden. Erste Versuche die Verbindung GaH₃[(O₃PCH₂)₃N] (GaH₃P3N) u.a. mit Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺ und Hf⁴⁺ zu dotieren waren nicht erfolgreich. Vielleicht wäre es sinnvoll in diesem Zusammenhang M²⁺-basierte CPs mit dreiwertigen Kationen zu dotieren. Als Startpunkt wäre es denkbar die bekannten Verbindungen [Cu(HP3N)] zu nutzen.

Um das Linkermolekül systematisch zu modifizieren ist in Kooperation mit O. Beyer getestet worden, ob im H₆P3N Linkermolekül (Abbildung 6-2) Phosphonatgruppen partiell gegen Sulfonatgruppen ausgetauscht werden können. Dies ist möglich, allerdings ist das Produkt nicht hydrolysestabil. Für die weiteren in Betracht gezogenen Linkermoleküle (Abbildung 6-2) sind keine Versuche durchgeführt

worden. Allerdings wäre es denkbar, dass deren Kristallstruktur und die Anzahl an hydrophilen Gruppen weitere Modifizierungen hinsichtlich der Dotierung mit M^{x+1} -Ionen zulassen.

Wie bereits erwähnt, kann ein Grund für die Abnahme der Protonenleitfähigkeit in $\text{GaMgH}_{3,20}\text{P3N}$ die postulierte Protonierung der Protonenakzeptoren sein, sodass ein effektiver Protonenleitungspfad blockiert wird. Dies könnte zu einer Störung des Wasserstoffbrückennetzwerkes zwischen Protonendonator und -akzeptor führen. Ein ähnlicher Erklärungsansatz erscheint für die erniedrigte Protonenleitfähigkeit der Verbindungen $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ im Vergleich zu $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ möglich. Was in diesem Fall mit der identischen Anzahl der Hydrogenphosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ begründet wurde. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob es eine Syntheseroute gibt, bei der die Ausordnung der Phosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen gezielt beeinflusst werden kann. Die Synthesen der Verbindungen $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$, $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ waren über einen großen Temperaturbereich (120 – 180 °C) möglich. Allerdings wurden die Einkristallstrukturdaten nur für die Kristalle bei 160 °C gemessen. Somit wäre der erste Ansatzpunkt um die Ausordnung der Hydrogenphosphonat- beziehungsweise Sulfonatgruppen zu beeinflussen die Variation der Synthesetemperatur.

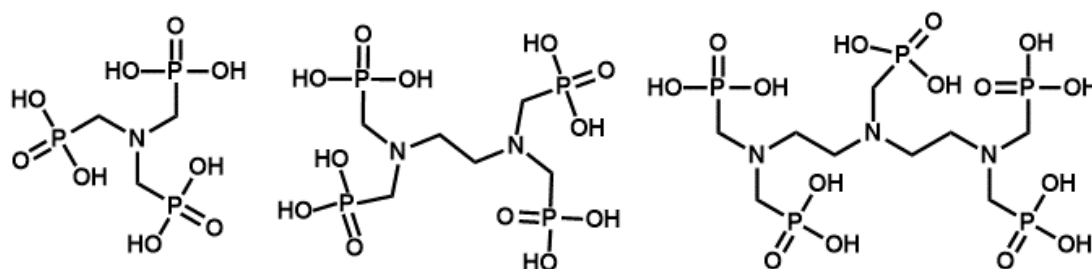


Abbildung 6-2: Links: das in dieser Arbeit verwendete Linkermolekül Nitrilotris(methylen)-triphosphonsäure ($\text{H}_6\text{P3N}$). Mitte: N,N,N',N' -Ethylendiamintetrakis(methylphosphonsäure), rechts: Diethylentriamin-pentakis(methylphosphonsäure).

7 ANHANG

7.1 Supporting Information for: Structure property relationships affecting the proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs

Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Supporting Information for

Structure property relationships affecting the proton conductivity in imidazole loaded Al-MOFs

Thomas Homburg¹, Caroline Hartwig¹, Helge Reinsch¹, Michael Wark², Norbert Stock¹

1. Preparation of imidazole loaded frameworks	2
2. Thermogravimetric analyses	2
3. NMR spectroscopy	5
4. Impedance spectroscopy	9
5. IR-spectroscopy	11
6. Crystal structure determinations	13

1. Preparation of imidazole-loaded frameworks

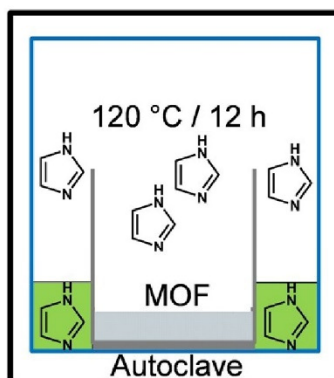


Figure S1: The MOFs (~ 30 mg) were placed in a 2 mL Teflon insert (gray). Another 30 mL Teflon insert (blue) was filled with 500 mg imidazole (HIm). The smaller insert was placed into the larger Teflon sleeve and placed in a steel autoclave (black) at 120 °C for 12 h, with 1 h heating up and 1 h cooling down to yield **1_HIm**, **2_HIm**, and **3_HIm**, respectively. **4_HIm** was obtained within 4 h at 120 °C.

2. Thermogravimetric analyses

The amount of imidazole molecules in **1_**, **2_**, **3_** and **4_HIm** was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA).

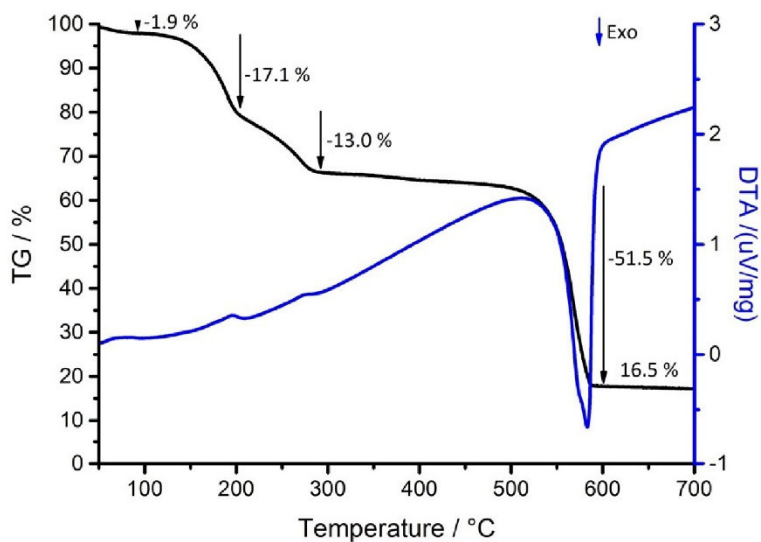


Figure S2: TG curve of MIL-53_HIm, [Al(OH)(BDC)]·1.3HIm, measured in air.

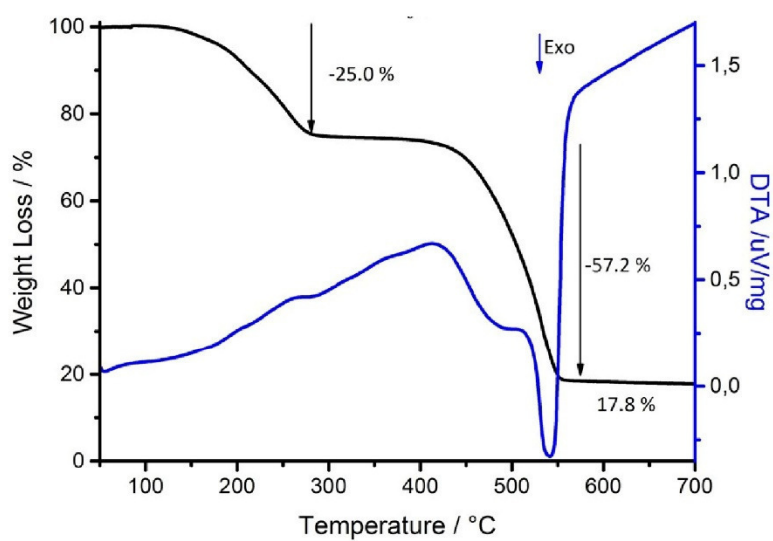


Figure S3: TG curve of MIL-53-CH₃_H1m, [Al(OH)(BDC-(CH₃))]·1.2H₂O, measured in air.

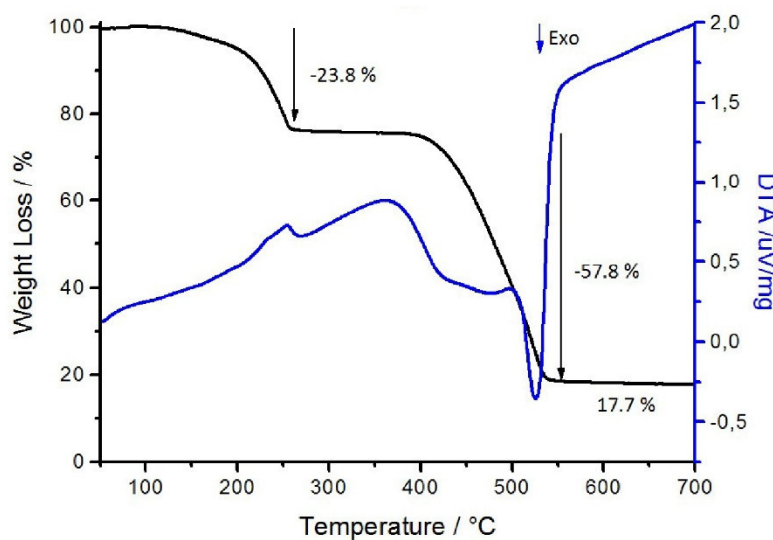


Figure S4: TG curve of MIL-53-(CH₃)₂_H1m, [Al(OH)(BDC-(CH₃)₂)]·1.1H₂O, measured in air.

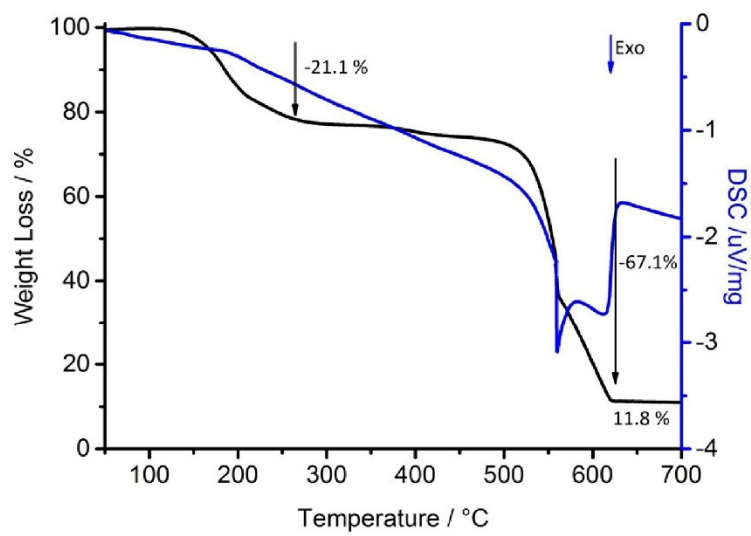


Figure S5: TG curve of CAU-11_HIm, [Al(OH)(SDBS)]·1.3HIm, measured in air.

3. $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy

The amount of imidazole molecules in **1_**, **2_**, **3_** and **4_HIm** was evaluated by dissolving the host-guest compounds in 5wt% NaOD/D₂O and measuring $^1\text{H-NMR}$ spectra. Integration of the signals yields the molar ratios of imidazole : linker molecules.

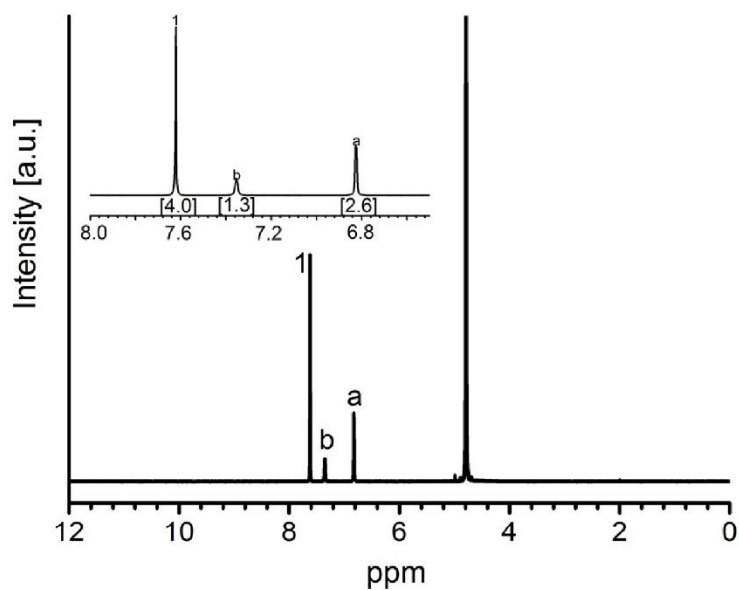
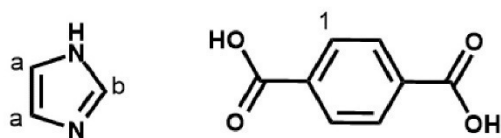


Figure S 6: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dissolved MIL-53_HIm.



$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D₂O, 300K): $\delta=7.62$ (s, 4H, H-1), 7.35 (s, 1.3H, H-b), 6.82 (s, 2.6H, H-a) ppm.

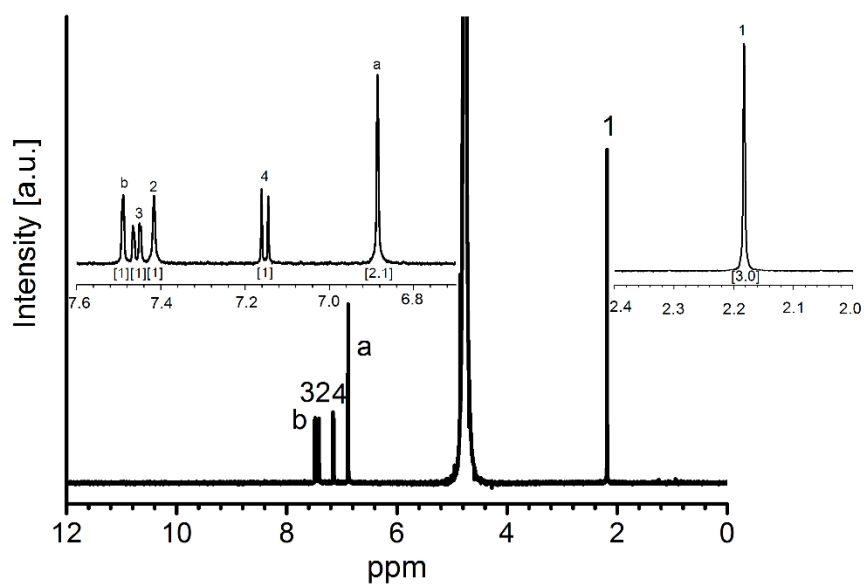
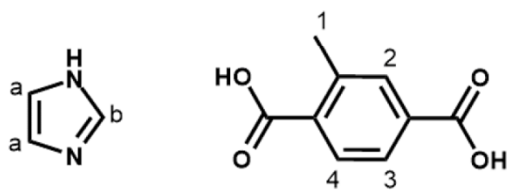


Figure S7: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dissolved MIL-53-CH₃_Him.



$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D₂O, 300K): δ =7.49 (s, 1.2H, H-b), 7.46 (d, 1H, H-3, 3J =8 MHz), 7.41 (s, 1H, H-2), 7.15 (d, 1H, H-4, 3J =8 MHz), 6.89 (s, 2.4H, H-a), 2.18 (s, 3H, H-1) ppm.

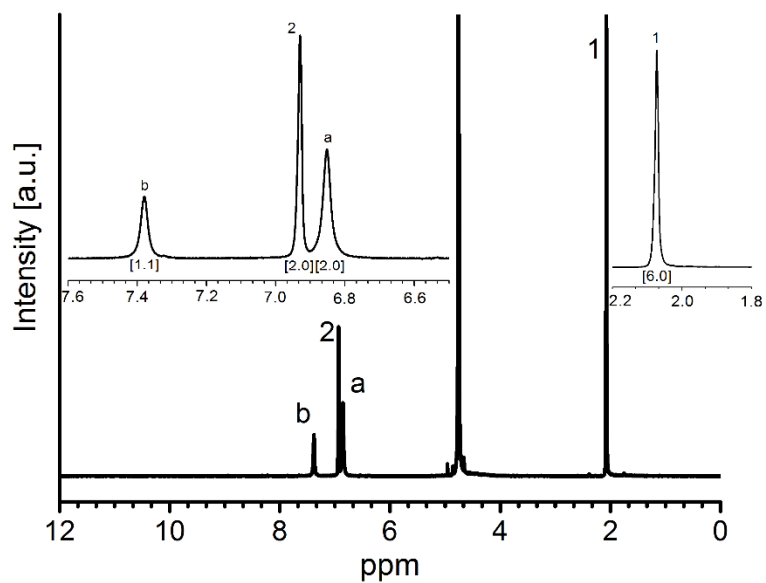
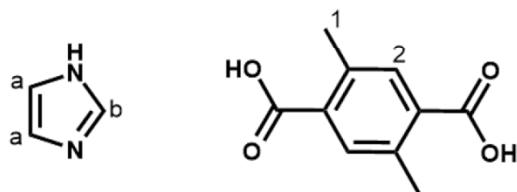


Figure S8: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dissolved MIL-53-(CH_3) $_2$ _Him.



$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , 300K): $\delta=7.37$ (s, 1.1H, H-b), 6.92 (s, 2H, H-2), 6.84 (s, 2.2H, H-a), 2.07 (s, 6H, H-1) ppm.

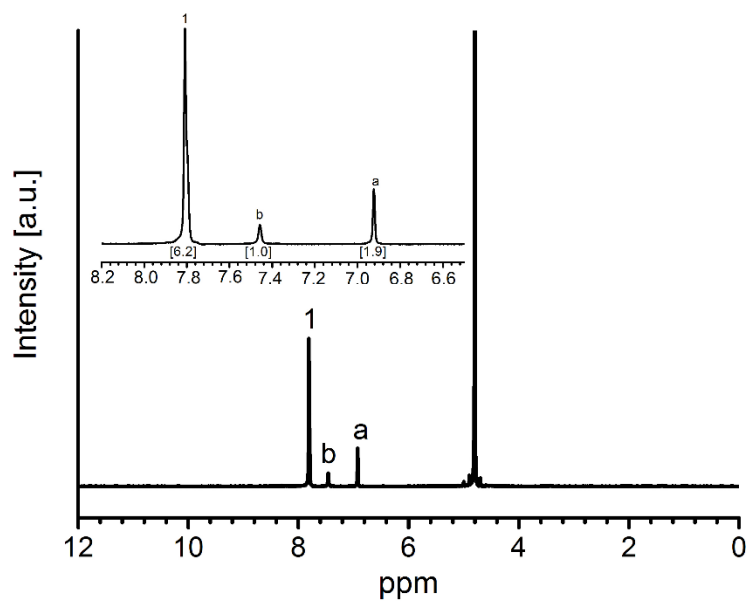
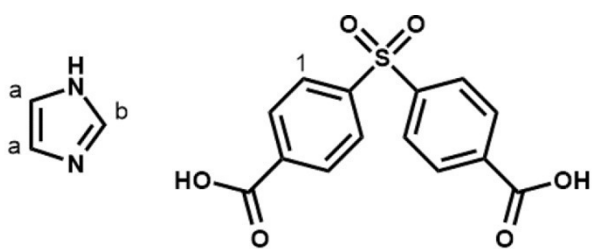


Figure S9: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dissolved CAU-11_Him.



$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , 300K): $\delta=7.81$ (s, 6.2H, H-1), 7.42 (s, 1H, H-b), 6.94 (s, 1.9H, H-a) ppm.

4. Impedance spectroscopy

Measurements were carried out at 80, 90, 100, and 110 °C. In the following figures, only the data obtained at 110 °C is presented.

A Bode phase plot of the impedance was used to determine the Ohmic resistance. In a Bode plot, the impedance corresponding to the phase shift (red curve) closest to zero is approximately equal to the Ohmic resistance (black curve) of the sample.

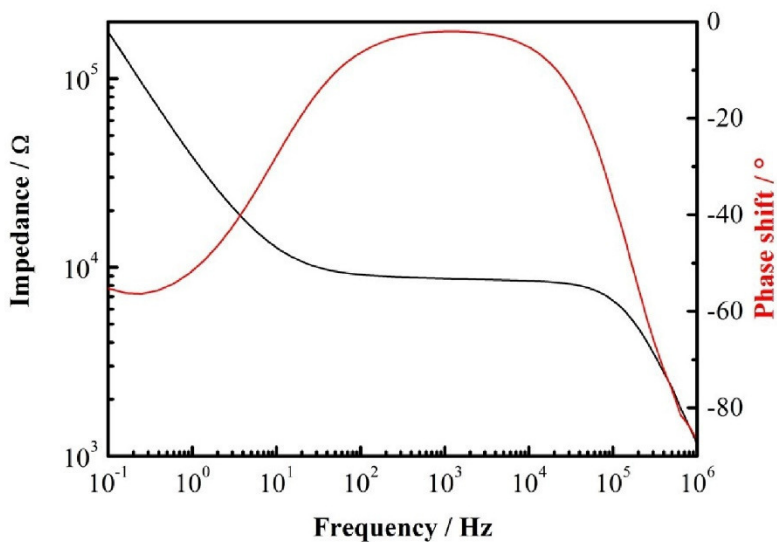


Figure S10: Bode-plot of powder impedance data of MIL-53_HIm at 110 °C.

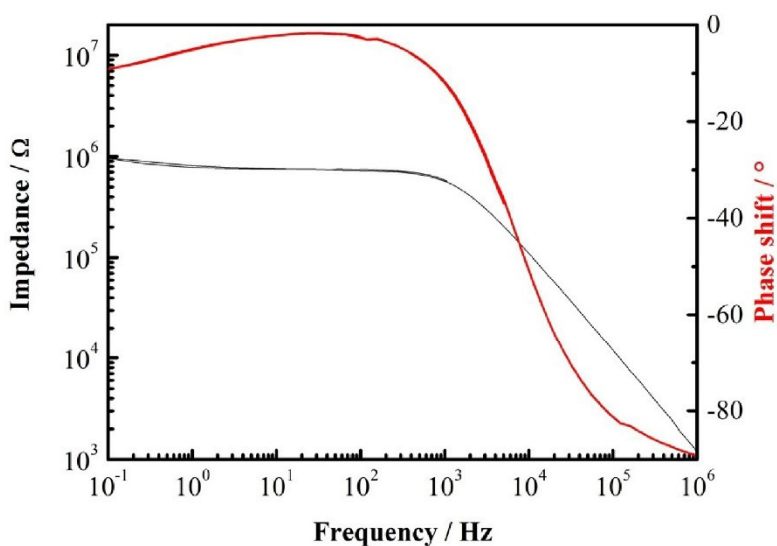


Figure S11: Bode-plot of powder impedance data of MIL-53-CH₃_HIm at 110 °C.

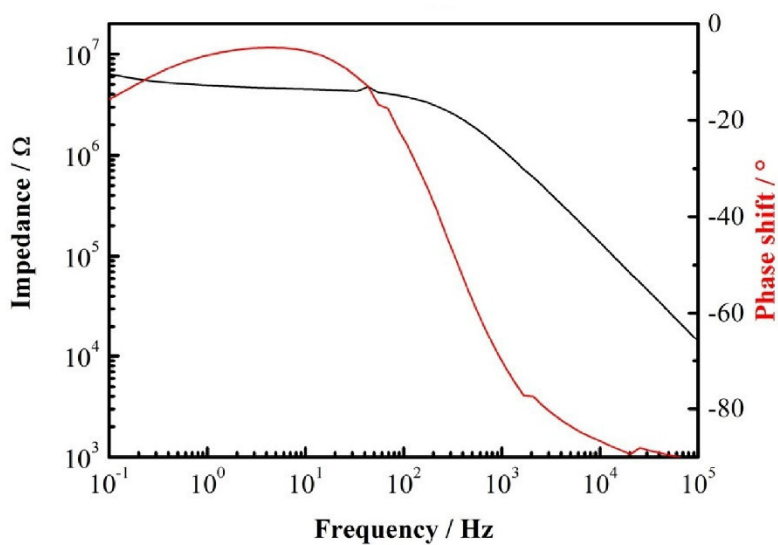


Figure S12: Bode-plot of powder impedance data of MIL-53-(CH₃)₂_H1m at 110 °C.

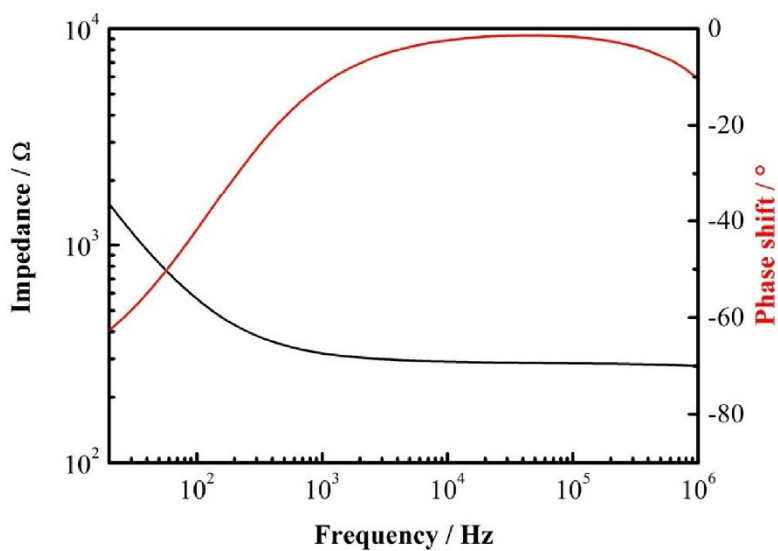


Figure S13: Bode-plot of powder impedance data of CAU-11_H1m at 110 °C.

5. IR-spectroscopy

The anti-symmetric ($1590\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) and symmetric ($1390\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$) C-O stretching vibrations of the carboxylate groups are present in the spectra of all eight compounds. The methyl-functionalized compounds show very weak C-H stretching modes ($2985\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$) and a band associated with the deformation vibration of the methyl group (1395 cm^{-1}). The signal at $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ is characteristic for hydrogen bonded imidazole oligomers and is marked with an asterisk (*).^[1]

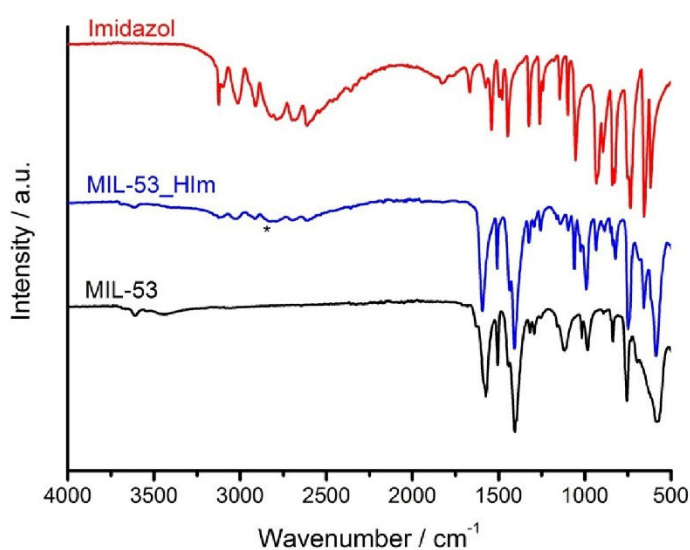


Figure S14: IR-spectra of MIL-53 (black), MIL-53_HIm (blue) and imidazole (red). In MIL-53 and MIL-53_HIm, the signals around 3600 cm^{-1} are in both cases clearly observable. In addition, a signal at 2850 cm^{-1} is observed (marked with *), which is characteristic for hydrogen bonded imidazole oligomers.

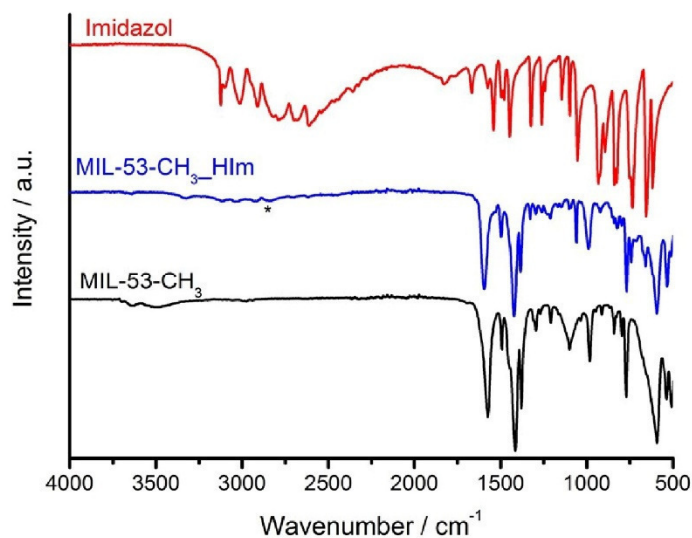


Figure S15: IR-spectra of MIL-53-CH₃ (black), MIL-53-CH₃_HIm (blue) and imidazole (red). If one compares MIL-53-CH₃ to MIL-53-CH₃_HIm, a decrease of the signal intensity around 3600 cm⁻¹ is observed. However, comparing pure imidazole and MIL-53-CH₃_HIm only a weak signal at 2850 cm⁻¹ (marked with a *) for the host-guest compound is noticeable.

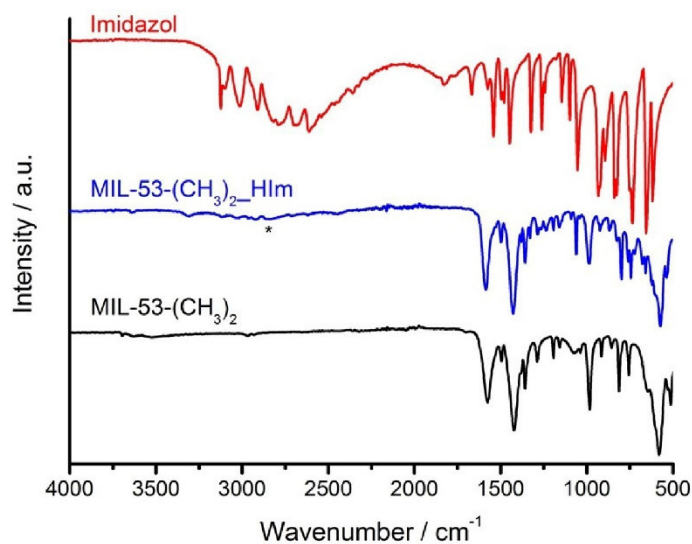


Figure S16: IR-spectra of MIL-53-(CH₃)₂ (black), MIL-53-(CH₃)₂_HIm (blue) and imidazole (red). If one compares MIL-53-(CH₃)₂ and MIL-53-(CH₃)₂_HIm, a decrease of the signal intensity around 3600 cm⁻¹ is observed. However, comparing pure imidazole and MIL-53-(CH₃)₂_HIm only a weak signal at 2850 cm⁻¹ (marked with a *) are noticeable in MIL-53-(CH₃)₂_HIm.

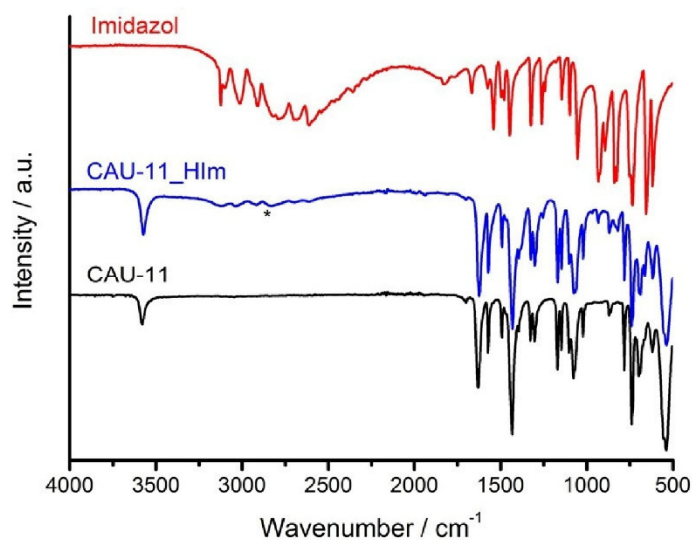


Figure S17: IR-spectra of CAU-11 (black), CAU-11_HIm (blue) and imidazole (red). In CAU-11 and CAU-11_HIm a strong signal at 3580 cm^{-1} is observed. In addition, a distinct band at 2850 cm^{-1} is found (marked with an asterisk, *) for CAU-11_HIm.

6. Crystal structure determinations

The crystal structures of the imidazole loaded MOFs were determined by Rietveld refinement of PXRD data. The reader should therefore take into account that the distinction between nitrogen and carbon atoms in the imidazole rings is rather tentative since the difference in electron density of these elements is too small to reliably distinguish these two species.

In order to set up a starting model for Al-MIL-53_HIm, the pattern was indexed, suggesting a primitive orthorhombic unit cell which is similar to the unit cell of Al-MIL-53-*as*.^[2] Al-MIL-53-*as*, which contains disordered linker molecules in the channels, was therefore used as a starting model for force-field optimizations. The universal force field as implemented in Materials Studio, was used after setting the cell parameters to the indexed values and removing the original guest molecules. Subsequently, imidazole molecules were generated and structurally optimized using the same program. The molecules were placed inside the channels using Materials Studio and this structural model was employed for further Rietveld

refinement with TOPAS academics. The two observed imidazole molecules were refined as rigid bodies with varying occupancies. The framework atoms were freely refined, except for the lateral atoms of the benzene rings which had to be fixed at their position. The refinement converged to sufficient figures of merit with two independent imidazole molecules. However, the observed loading in Rietveld refinement is slightly higher (1.3 molecules per Al^{3+} ion), than in the TG experiment (1 imidazole per Al^{3+} ion).

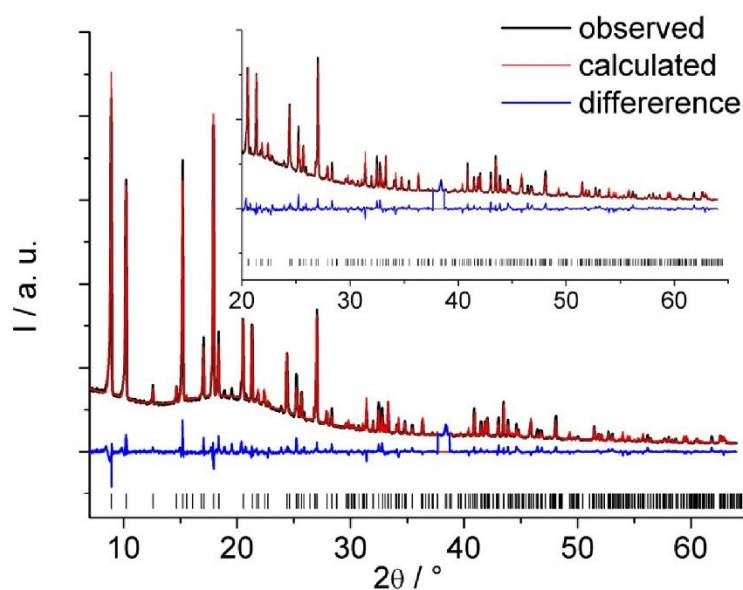


Figure S18: Rietveld plot for the refinement of Al-MIL-53-HIm. Black line gives the experimental data, red line gives the calculated curve, and the blue line the difference. Vertical bars mark the allowed Bragg positions. The section around 38° was excluded due to a peak of the sample holder.

The PXRD pattern of Al-MIL-53- CH_3 _HIm was successfully indexed in a *C*-entered monoclinic unit cell, which is similar to the unit cell of Al-MIL-53-*t*.^[2] Al-MIL-53-*t*, which contains water molecules in the channels, was thus used as a starting model for the force-field optimization, using Materials Studio after setting the cell parameters to the indexed values and adding the methyl group. Subsequently, one imidazole molecule was generated and structurally optimized using the same program. The molecule was placed inside the channel using Materials Studio and this structural model was used for further Rietveld refinement with TOPAS academics. The imidazole molecule and the carbon backbone of the linker molecule were refined as rigid bodies, also refining the occupancy of imidazole. All other framework atoms were freely refined. The Rietveld refinement converged to sufficient figures of merit

and the determined loading (1.00 molecule per Al^{3+} ion) compares well to the one obtained from the TG experiment (1 imidazole per Al^{3+} ion). Based on the distances between different imidazole rings, there could also be interactions between adjacent guest molecules, and not only between OH-groups of the host framework and the nitrogen atoms of the imidazole ring. However, the refinement using PXRD data is not sufficient to reliably distinguish between nitrogen and carbon atoms.

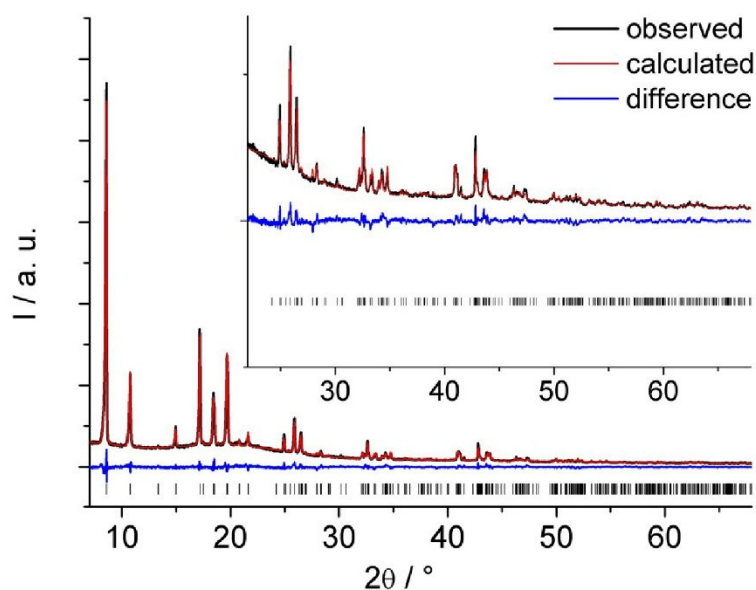


Figure S19: Rietveld plot for the refinement of Al-MIL-53-CH₃-HIm. Black line gives the experimental data, red line gives the calculated curve, and the blue line the difference. Vertical bars mark the allowed Bragg positions. The section around 38 ° was excluded due to a peak of the sample holder.

The PXRD pattern of Al-MIL-53-(CH₃)₂-HIm was successfully indexed, suggesting a primitive monoclinic unit cell with space group $P2_1/c$. Due to the indexed unit cell dimensions and the angle of this cell being close to 90°, we anticipated a similarity with the primitive orthorhombic unit cell of Al-MIL-53_HIm. Thus the orthorhombic unit cell of Al-MIL-53_HIm was converted into a monoclinic cell using a subgroup-supergroup relationship with the program Powdercell (sequence $Pnma \rightarrow P112_1/a = P2_1/c$).^[3] This monoclinic model was used as a starting model for force-field optimization, using the universal force field implemented in Materials Studio after setting the cell parameters to the indexed values and adding the functional methyl groups. Subsequently, one imidazole molecule was generated and structurally optimized using the same program. The molecule was placed inside the channel

using Materials Studio and this structural model was used for further Rietveld refinement with TOPAS academics. The imidazole molecule and the carbon backbone of the linker molecule were both refined as rigid bodies, also refining the occupancy of imidazole. All other framework atoms were freely refined. The observed loading in Rietveld refinement is comparable (1.00 molecule per Al^{3+} ion) to the TG experiment (1 imidazole per Al^{3+} ion).

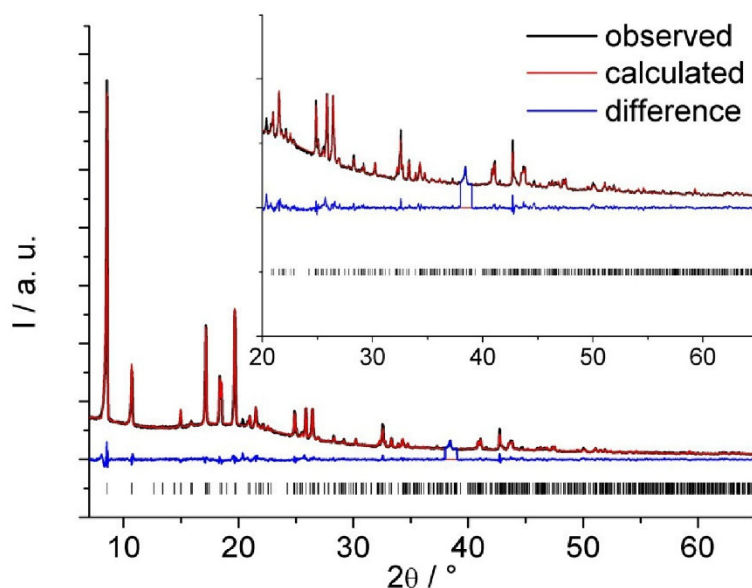


Figure S20: Rietveld plot for the refinement of Al-MIL-53-(CH_3)₂-HIm. Black line gives the experimental data, red line gives the calculated curve, and the blue line the difference. Vertical bars mark the allowed Bragg positions. The section around 38° was excluded due to a peak of the sample holder.

The PXRD pattern of CAU-11_HIm was successfully indexed suggesting a primitive orthorhombic unit cell with cell dimensions and symmetry comparable to those determined for the host compound CAU-11. The crystal structure of CAU-11 was therefore used as a starting model for force-field optimization, using the universal force field implemented in Materials Studio after setting the cell parameters to the indexed values. Subsequently, one imidazole molecule was generated and structurally optimized using the same program. The molecule was placed inside the MOF's channel using Materials Studio and this structural model was used for further Rietveld refinement with TOPAS academics. The imidazole molecule was refined as a rigid body, and the occupancy was also refined. All other framework atoms were freely refined. In order to match all observed reflections, crystalline imidazole was refined as a minor phase with a mass fraction of $\approx 8(4)\%$. The observed loading

in Rietveld refinement is comparable (0.74 molecules per Al^{3+} ion) to the TG experiment (0.8 imidazole per Al^{3+} ion). However, while the rigid body guest molecules in the MIL-53 structures arrange in positions that allow the deduction of reasonably strong interactions with OH-groups or aromatic moieties, the guest molecules in CAU-11 are found in the center of the channels, indicating only very weak interactions with the host framework. Moreover, the guest molecules are located too close to each other to give a chemically sensible arrangement. Thus, the refined structure of CAU-11_HIm should be rather interpreted as randomly confined guest molecules in a crystalline framework.

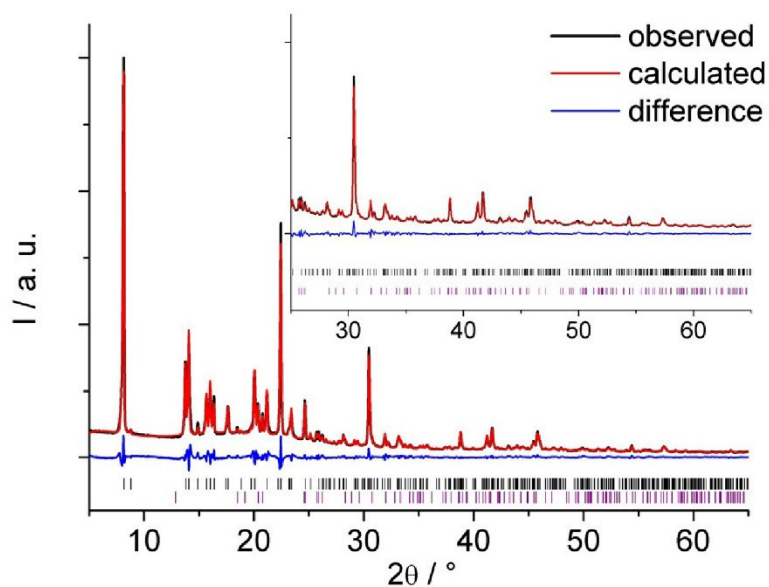


Figure S21: Rietveld plot for the refinement of CAU-11-HIm. Black line gives the experimental data, red line gives the calculated curve, and the blue line the difference. Vertical bars mark the allowed peak positions for CAU-11-HIm, while purple bars mark the peak positions for imidazole.

Table S1: Summary of the crystallographic parameters of the Rietveld refinements of MIL-53_imi, MIL-53-CH₃_imi, MIL-53-(CH₃)₂_imi and CAU-11_imi.

	MIL-53_HIm	MIL-53-CH ₃ _HIm	MIL-53-(CH ₃) ₂ _HIm	CAU-11_HIm
formula sum	C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N ₂ Al	C ₁₂ H ₁₃ O ₅ N ₂ Al	C ₁₃ H ₁₅ O ₅ N ₂ Al	C ₁₄ H ₁₅ O ₇ N ₂ S ₁ Al
wavelength	CuKα ₁	CuKα ₁	CuKα ₁	CuKα ₁
a [Å]	17.2406(4)	17.6626(7)	6.6052(2)	6.6149(3)
b [Å]	6.6342(2)	13.2531(5)	13.2296(5)	12.8493(5)
c [Å]	12.0503(2)	6.6111(3)	16.4981(5)	20.0971(6)
β [°]	90	111.585(3)	89.472(2)	90
volume /Å ³	1378.28(5)	1439(2)	1441.6(1)	1708.2(1)
space group	<i>Pnma</i>	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>
R _{WP} / %	4.8	4.9	3.6	5.4
R _{Bragg} / %	4.3	1.6	1.5	1.2
GoF	2.98	2.61	2.12	1.92

```

data_
_chemical_name_mineral Al-MIL-53_HIm
_cell_length_a 17.24056(38)
_cell_length_b 6.63418(15)
_cell_length_c 12.05029(24)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1378.276(51)
_symmetry_space_group_name_H-M PNMA
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -y, -z'
'-x, y+1/2, -z'
'-x+1/2, -y, z+1/2'
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
'x, -y+1/2, z'
'x, y, z'
'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
'x+1/2, y, -z+1/2'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al10 Al 0 0 0 1 0.50(17)
O1 O 0.00477(93) -0.25 -0.07626(67) 1 0.50(17)
C1 C 0.09173(49) -0.25 0.13375(68) 1 0.50(17)
C2 C 0.11554(67) 0.25 -0.1214(10) 1 0.50(17)
O2 O 0.07348(35) -0.0723(11) 0.11753(40) 1 0.50(17)
O3 O 0.08461(41) 0.0874(12) -0.09289(58) 1 0.50(17)
C3 C 0.20284 -0.06752 0.23385 1 0.50(17)
C4 C 0.22724 0.0678 -0.2087 1 0.50(17)
C5 C 0.16726 -0.25 0.20206 1 0.50(17)
C6 C 0.19107 0.25 -0.18119 1 0.50(17)
C10b C 0.345269 -0.167447 0.005316017 0.3755(32) 0.50(17)
N11b N 0.3920416 -0.2850262 0.07201559 0.3755(32) 0.50(17)
C12b C 0.4507302 -0.1644795 0.1129526 0.3755(32) 0.50(17)
C13b C 0.4402195 0.02760296 0.07155078 0.3755(32) 0.50(17)
N14b N 0.375046 0.02577358 0.005034245 0.3755(32) 0.50(17)
C10 C 0.3863983 0.142242 0.05348799 0.2845(32) 0.50(17)
N11 N 0.410855 -0.03268242 0.1047281 0.2845(32) 0.50(17)
C12 C 0.4690954 0.01711468 0.1783936 0.2845(32) 0.50(17)
N13 N 0.4806246 0.2228247 0.1726767 0.2845(32) 0.50(17)
C14 C 0.4295191 0.3001551 0.09548887 0.2845(32) 0.50(17)

```



```

data_
_chemical_name_mineral Al-MIL-53-CH3_HIm
_cell_length_a 17.66262(66)
_cell_length_b 13.25314(51)
_cell_length_c 6.61113(31)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 111.5853(33)
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1439.04(11)
_symmetry_space_group_name_H-M CC
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, -y, z+1/2'
  'x, y, z'
  '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_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al1 Al -0.00573(78) 0.0000(10) 0.0378(19) 1 0.87(12)
O2 O -0.0109(14) 0.05832(93) 0.2836(24) 1 0.87(12)
O3 O 0.08470(55) -0.0849(11) 0.5562(16) 1 0.87(12)
O4 O 0.41928(93) -0.3948(15) 0.5482(28) 1 0.87(12)
O5 O 0.07463(88) -0.09948(95) 0.2023(22) 1 0.87(12)
O6 O 0.41739(96) -0.4095(13) 0.8649(17) 1 0.87(12)
C7 C 0.104696 -0.1119959 0.4054688 1 0.87(12)
C8 C 0.3866968 -0.3721744 0.6780604 1 0.87(12)
C9 C 0.1955641 -0.2377796 0.6563478 1 0.87(12)
C10 C 0.3006738 -0.2411429 0.4281324 1 0.87(12)
C11 C 0.2644692 -0.2996659 0.7267245 1 0.87(12)
C12 C 0.2337067 -0.1771553 0.357736 1 0.87(12)
C13 C 0.1786841 -0.176596 0.4708565 1 0.87(12)
C14 C 0.3165842 -0.3033664 0.611633 1 0.87(12)
C15 C 0.225607 -0.1078468 0.1708659 1 0.87(12)
C20 C -0.5743166 0.1375109 -0.2200492 1.0000(91) 0.87(12)
C16 C -0.5502936 0.05314906 -0.2926193 1.0000(91) 0.87(12)
N17 N -0.4970559 0.07962464 -0.3925781 1.0000(91) 0.87(12)
C18 C -0.4879105 0.1804837 -0.3822903 1.0000(91) 0.87(12)
N19 N -0.5354858 0.2134167 -0.2768283 1.0000(91) 0.87(12)

```

data_

```
_chemical_name_mineralAl-MIL-53-(CH3)2_HIm
_cell_length_a 6.60517(21)
_cell_length_b 13.22955(46)
_cell_length_c 16.49809(48)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 89.4717(24)
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1441.599(80)
_symmetry_space_group_name_H-M P21/C
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  '-x, -y, -z'
  '-x, y+1/2, -z+1/2'
  'x, -y+1/2, z+1/2'
  'x, y, z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al1 Al 0 0 0 1 1.02(13)
Al2 Al 0.5 0 0 1 1.02(13)
O1 O 0.2495(25) 0.06933(87) -0.0022(13) 1 1.02(13)
O2 O 0.0912(12) -0.4141(12) 0.41231(60) 1 1.02(13)
O3 O 0.4198(12) -0.4093(10) 0.41831(51) 1 1.02(13)
O4 O 0.0907(12) -0.10170(96) 0.07524(59) 1 1.02(13)
O5 O 0.4174(12) -0.09528(99) 0.08129(61) 1 1.02(13)
C6 C 0.25242 -0.12547 0.10846 1 1.02(13)
C7 C 0.25805 -0.39909 0.38118 1 1.02(13)
C8 C 0.24747 -0.19502 0.17844 1 1.02(13)
C9 C 0.26299 -0.32954 0.31119 1 1.02(13)
C10 C 0.10109 -0.26243 0.30266 1 1.02(13)
C11 C 0.42030 -0.32950 0.25191 1 1.02(13)
C12 C 0.09016 -0.19506 0.23772 1 1.02(13)
C13 C 0.40937 -0.26213 0.18698 1 1.02(13)
C14 C 0.59749 -0.40113 0.25353 1 1.02(13)
C15 C -0.08703 -0.12345 0.23610 1 1.02(13)
C16a C -0.3446312 -0.07074141 -0.5613716 1.0000(66) 1.02(13)
C17a C -0.4132599 -0.1692548 -0.5621427 1.0000(66) 1.02(13)
N18a N -0.2782303 -0.2276112 -0.5191621 1.0000(66) 1.02(13)
C19a C -0.1261566 -0.1651657 -0.4918328 1.0000(66) 1.02(13)
N20a N -0.1671936 -0.06820943 -0.517919 1.0000(66) 1.02(13)
```

```

data_
_chemical_name_mineral CAU-11_Hlm
_cell_length_a 6.61491(26)
_cell_length_b 12.84934(47)
_cell_length_c 20.09706(59)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1708.19(10)
_symmetry_space_group_name_H-M PNMA
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -y, -z'
'-x, y+1/2, -z'
'-x+1/2, -y, z+1/2'
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
'x, -y+1/2, z'
'x, y, z'
'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
'x+1/2, y, -z+1/2'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al1 Al 0.0782(10) 0.75 0.24811(43) 1 0.50(12)
O1 O -0.1780(16) 0.75 0.20714(62) 1 0.50(12)
O2 O 0.4983(11) 0.64506(64) 0.19018(42) 1 0.50(12)
O3 O 0.1633(11) 0.64267(64) 0.18579(45) 1 0.50(12)
C1 C 0.1632(13) 0.48825(62) 0.08905(48) 1 0.50(12)
C2 C 0.1733(13) 0.40256(65) 0.04718(51) 1 0.50(12)
C3 C 0.3557(12) 0.35543(60) 0.03561(51) 1 0.50(12)
C4 C 0.5361(12) 0.38843(64) 0.06293(54) 1 0.50(12)
C5 C 0.5215(11) 0.47199(59) 0.10554(43) 1 0.50(12)
C6 C 0.3407(13) 0.52117(59) 0.11965(42) 1 0.50(12)
C7 C 0.3334(15) 0.60895(66) 0.17078(48) 1 0.50(12)
S1 S 0.3814(16) 0.25 -0.01844(42) 1 0.50(12)
O4 O 0.2053(33) 0.25 -0.05928(93) 1 0.50(12)
O5 O 0.5987(29) 0.25 -0.04879(95) 1 0.50(12)
C10 C 0.1383963 0.3430715 0.2411933 0.3727(34) 0.50(12)
N11 N 0.1107114 0.2366656 0.2454196 0.3727(34) 0.50(12)
C12 C -0.0929692 0.2171692 0.2392993 0.3727(34) 0.50(12)
C13 C -0.1911723 0.3115343 0.2312919 0.3727(34) 0.50(12)
N14 N -0.04817612 0.3893373 0.2324614 0.3727(34) 0.50(12)

```

- [1] H. Wolff, H. Müller, H. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, **78**, 1241-1244.
- [2] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, **10**, 1373-1382.
- [3] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell 2.4, 2000.

7.2 Synthesen und weiter Charakterisierungsdetails der polaren Al-MIL-53 Verbindungen sowie Einlagerung der Gastmoleküle.

Die Synthese von Al-MIL-53-OH ist ebenfalls Literatur bekannt und wurde analog zu der publizierten Vorschrift durchgeführt.²¹⁹ Dies beinhaltete das Erhitzen unter Rückfluss (140 °C) über 40 h von 7,81 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1,87 g Hydroxyterephthalsäure in einem Gemisch aus 30 mL DMF und 30 mL dest. Wasser. Das Produkt wurde anschließend dreimal mit DMF und dest. Wasser in der Mikrowellenofen bei 150 beziehungsweise 90 °C für 10 min. behandelt und über 4 h bei 140 °C im Ofen getrocknet (Al-MIL-53-OH_getrocknet).

Für die Synthese von Al-MIL-53-NH₂ wurden 493,6 mg $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 375,6 mg Aminoterephthalsäure und 5 mL dest. Wasser in einen Teflonbehälter gegeben. Der Teflonbehälter wurde in einen Stahlautoklaven überführt und dieser bei 150 °C (1 h aufheizen, 5 h halten und 1 h abkühlen) erhitzt.²²⁰ Der entstandene Rückstand (as- beziehungsweise Ip-Form) wurde jeweils dreimal mit DMF und dest. Wasser in dem Mikrowellenofen bei 150 beziehungsweise 90 °C für 10 min. gewaschen. Über Nacht wurde das Produkt bei 90 °C getrocknet.

Eine weitere Hydrothermalesynthese wurde für die Darstellung von Al-MIL-53-COOH durchgeführt.¹⁰¹ Zu diesem Zweck wurden 34,4 mg $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30,2 mg 1,2,4-Benzoltricarbonsäure in kleine Glasfläschchen überführt und mit 2 mL Wasser aufgefüllt. Anschließen wurden diese bei 170 °C für 5 h und mit einem Anton Paar Synthos 3000 Mikrowellenofen erhitzt. Das Produkt wurde jeweils dreimal mit DMF und dest. Wasser in dem Mikrowellenofen bei 150 beziehungsweise 90 °C für 10 min. behandelt und über Nacht bei 90 °C getrocknet.

Für die anschließende Einlagerung der Imidazolmoleküle wurden die MOFs in ein 2 mL Teflongefäß überführt (Abbildung 3-1), welches dann in ein größeres (23 mL), mit Imidazol (HIm) gefülltes Teflongefäß gestellt wurde. Nachdem diese dann im Stahlautoklaven platziert und dieser verschraubt war konnte das Temperaturprogramm im Ofen gestartet werden. Die Temperaturprogramme für Al-MIL-53-COOH und Al-MIL-53-NH₂ waren identisch (1 Stunde aufheizen, 12 Stunden halten bei 120 °C, 1 Stunde abkühlen auf Raumtemperatur) um die Produkte Al-MIL-53-COOH_HIm und Al-MIL-53-NH₂_HIm zu synthetisieren. Für Al-MIL-53-OH war eine Modifizierung der Temperatur notwendig (1 Stunde aufheizen, 12 Stunden halten bei 140 °C, 1 Stunde abkühlen auf Raumtemperatur) um das vollständig imprägnierte Produkt Al-MIL-53-OH_HIm zu erhalten.

Tabelle 7-1: Zusammenfassung der kristallographischen Parameter der Pawley-Fits von Al-MIL-53-X_H₂O und der Rietveld-Verfeinerungen von Al-MIL-53-X_HIm.

	MIL-53-CO ₂ H _H ₂ O	MIL-53-CO ₂ H _HIm	MIL-53-NH ₂ _H ₂ O	MIL-53-NH ₂ _HIm	MIL-53-OH _H ₂ O	MIL-53-OH _HIm
<i>a</i> [Å]	18,103(3)	15,7739(8)	19,732(14)	17,1178(6)	17,260(4)	17,2587(16)
<i>b</i> [Å]	12,576(3)	13,9848(7)	7,704(6)	6,6314(2)	12,080(3)	6,6711(6)
<i>c</i> [Å]	6,634(4)	6,6649(3)	6,577(5)	12,2442(5)	6,631(2)	12,0504(12)
β [°]	111,45(2)	90	105,57(2)	90	90	90
Raum- gruppe	<i>Cc</i>	<i>Ima2</i>	<i>C2</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>

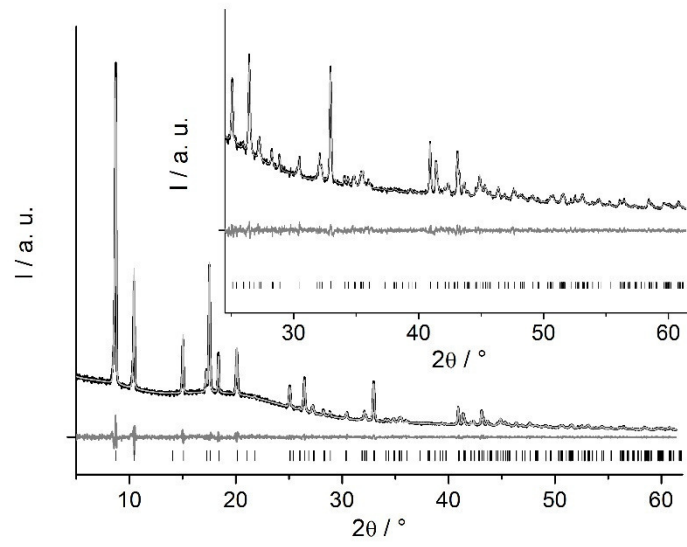


Abbildung 7-1: Pawley-Fit von Al-MIL-53-COOH_H₂O.

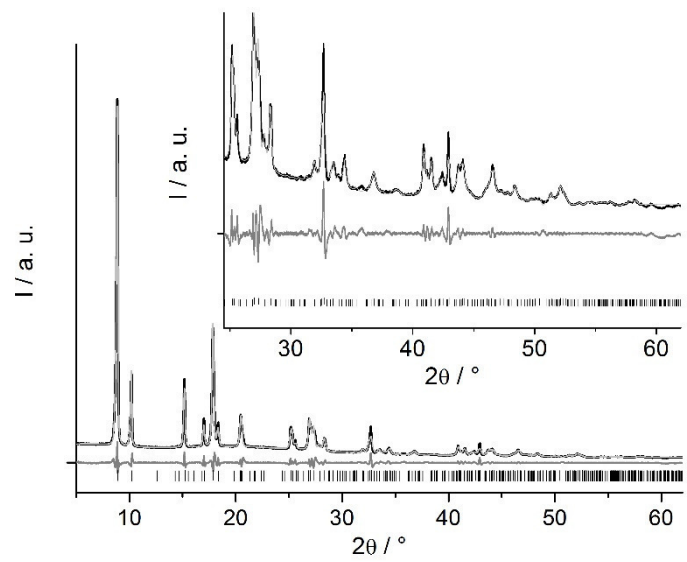


Abbildung 7-2: Pawley-Fit von Al-MIL-53-OH_H₂O.

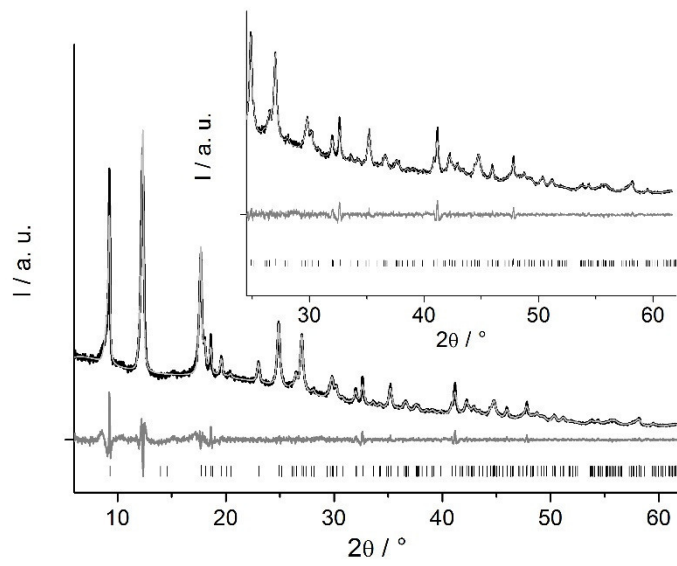


Abbildung 7-3: Pawley-Fit von Al-MIL-53-NH₂·H₂O.

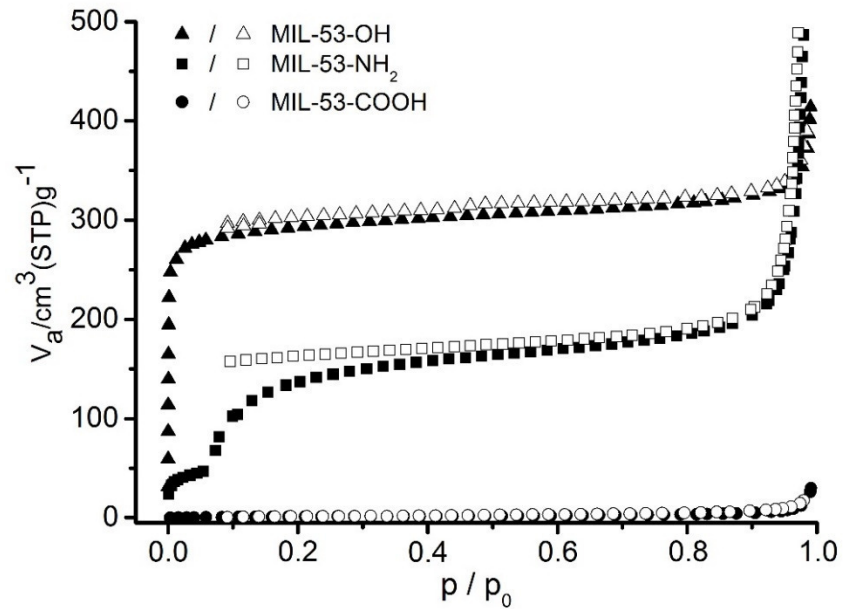


Abbildung 7-4: N₂-Sorptionisotherme (77 K) der Verbindungen Al-MIL-53-OH, Al-MIL-53-NH₂ und Al-MIL-53-COOH.

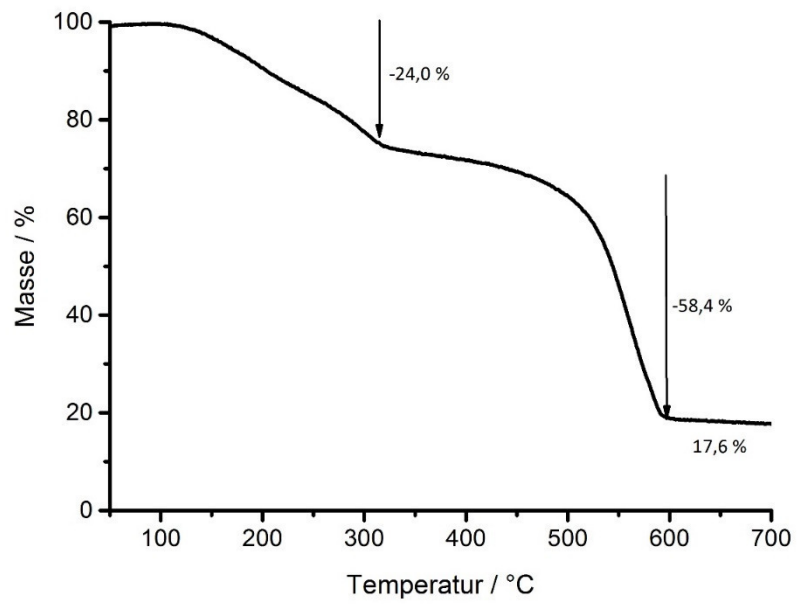


Abbildung 7-5: TGA-Kurve von MIL-53-COOH_HIm

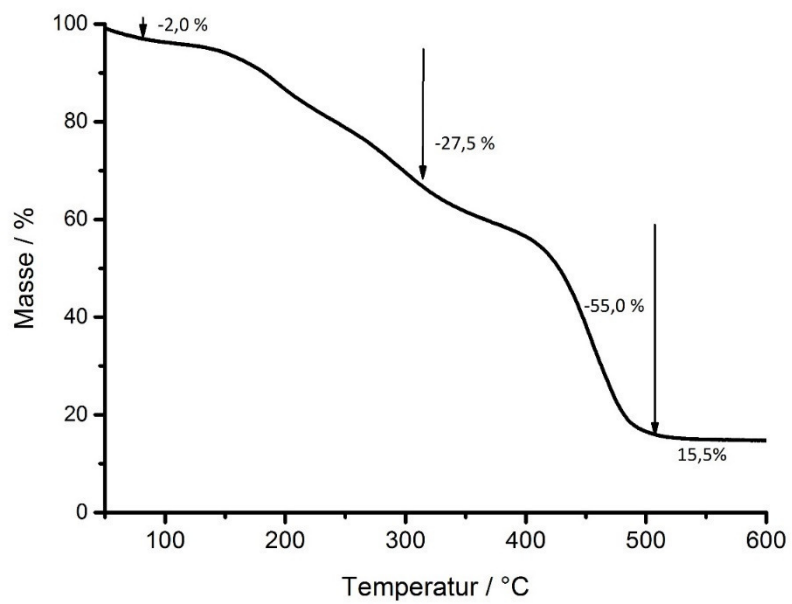


Abbildung 7-6: TGA-Kurve von MIL-53-OH_HIm.

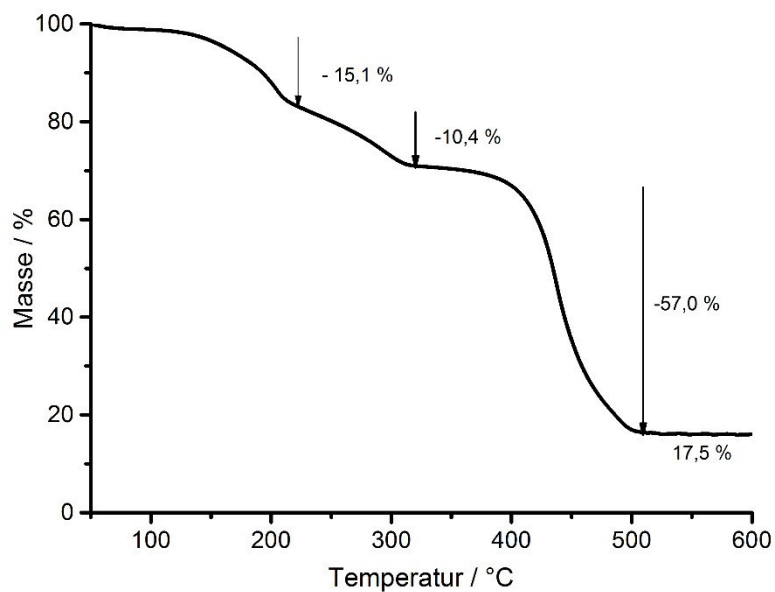


Abbildung 7-7: TGA-Kurve von MIL-53-NH₂_HIm

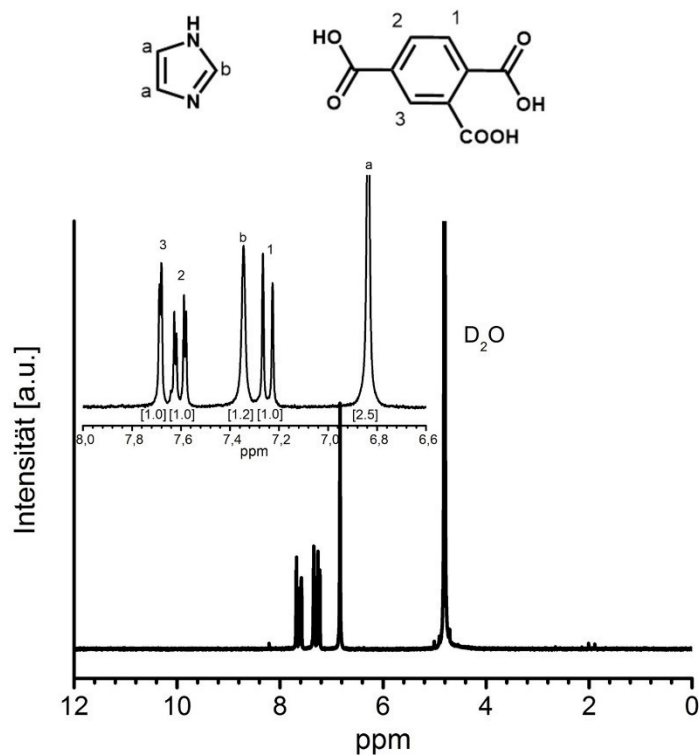


Abbildung 7-8: ¹H-NMR Spektrum des in 5% NaOD/D₂O aufgelösten MIL-53-COOH_HIm.

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, 300K): δ= 7,39 (s, 1 H, H-b), 7,03 (d, 1 H, H-1, ³J=7,8 Hz), 6,86 (s, 2 H, H-a), 6,80 (d, 1 H, H-3, ⁴J=1,5 Hz), 6,70 (dd, 1 H, H-2, ³J=7,8 Hz, ⁴J=1,5 Hz) ppm. Daraus ergibt sich ein Linkermolekül zu Imidazolmolekül Verhältnis von 1,0 zu 1,2.

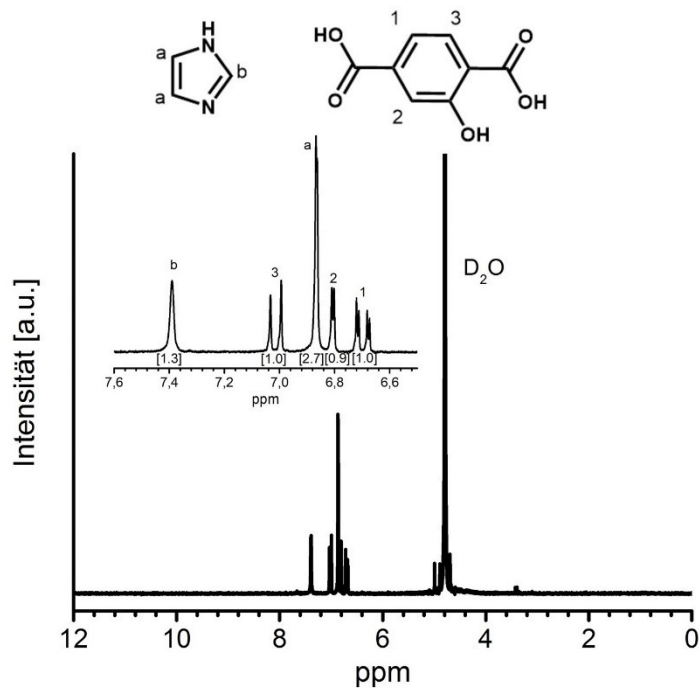


Abbildung 7-9: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des in 5% NaOD/ D_2O aufgelösten MIL-53-OH_HIm.

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , 300K): δ = 7,39 (s, 1 H, H-b), 7,03 (d, 1 H, H-3, $^3J=7,8$ Hz), 6,86 (s, 2 H, H-a), 6,80 (d, 1 H, H-2, $^4J=1,5$ Hz), 6,70 (dd, 1 H, H-1, $^3J=7,8$ Hz, $^4J=1,5$ Hz) ppm. Daraus ergibt sich ein Linkermolekül zu Imidazolmolekül Verhältnis von 1,0 zu 1,3.

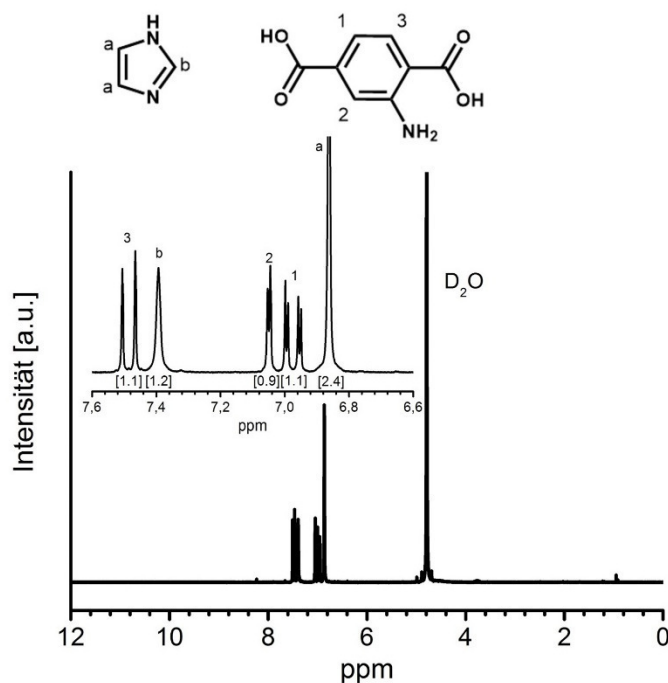


Abbildung 7-10: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des in 5% NaOD/ D_2O aufgelösten MIL-53-NH $_2$ _HIm.

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , 300K): δ =7,49 (d, 1 H, H-3, $^3J=8,1$ Hz), 7,39 (s, 1 H, H-b), 7,05 (s, 1 H, H-2, $^4J=1,6$ Hz), 6,97 (dd, 1 H, H-1, $^3J=8,1$ Hz, $^4J=1,6$ Hz), 6,86 (s, 2 H, H-a) ppm. Daraus ergibt sich ein Linkermolekül zu Imidazolmolekül Verhältnis von 1,0 zu 1,1.

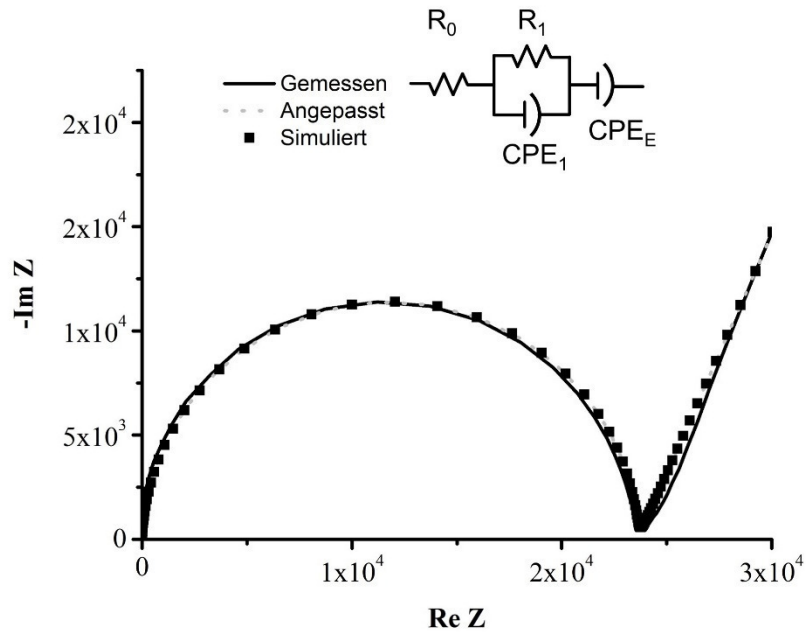


Abbildung 7-11: Impedanz-Spektren von MIL-53-COOH_HIm bei 110 °C und 0 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das an die Messung angepasste und simulierte Schaltbild ist oben rechts dargestellt.

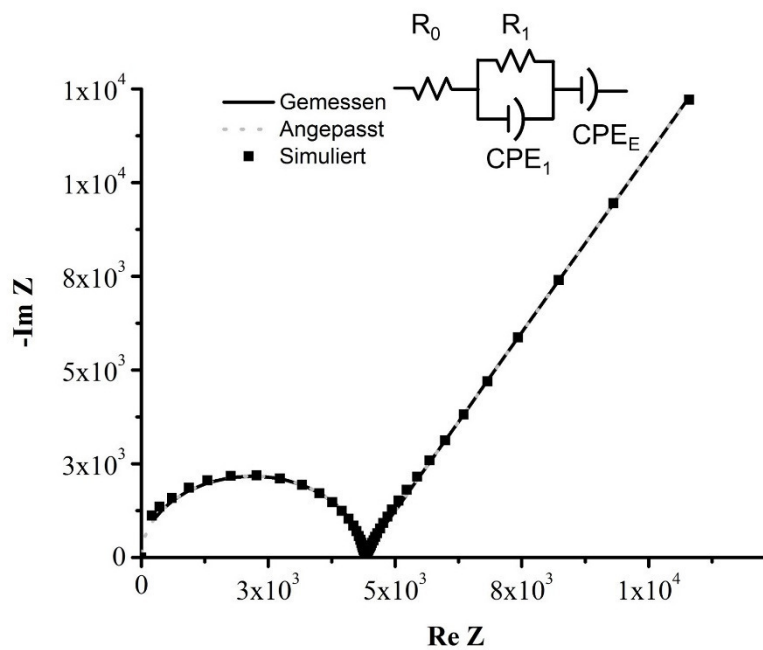


Abbildung 7-12: Impedanz-Spektren von MIL-53-OH_HIm bei 110 °C und 0 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das an die Messung angepasste und simulierte Schaltbild ist oben rechts dargestellt.

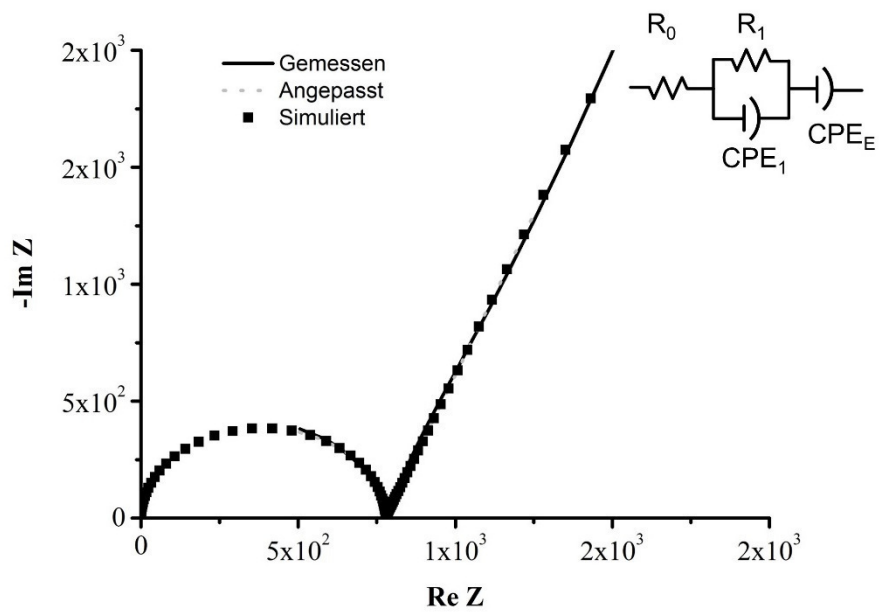


Abbildung 7-13: Impedanz-Spektren von MIL-53-NH₂_HIm bei 110 °C und 0 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das an die Messung angepasste und simulierte Schaltbild ist oben rechts dargestellt.

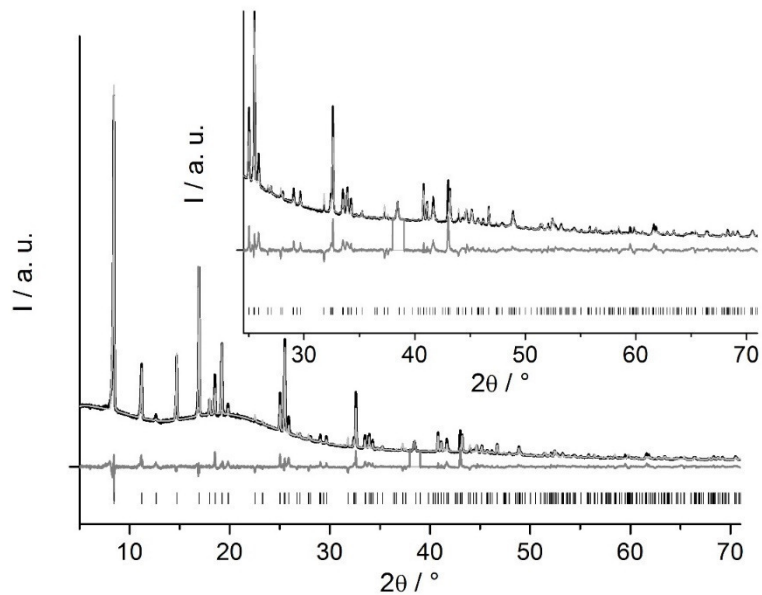


Abbildung 7-14: Rietveld-Plot von Al-MIL-53-COOH_HIm.

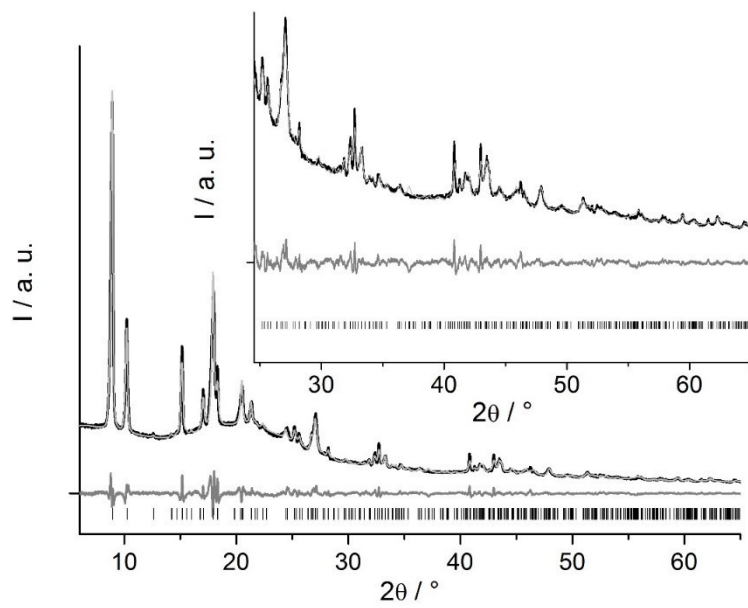


Abbildung 7-15: Rietveld-Plot von Al-MIL-53-OH_HIm.

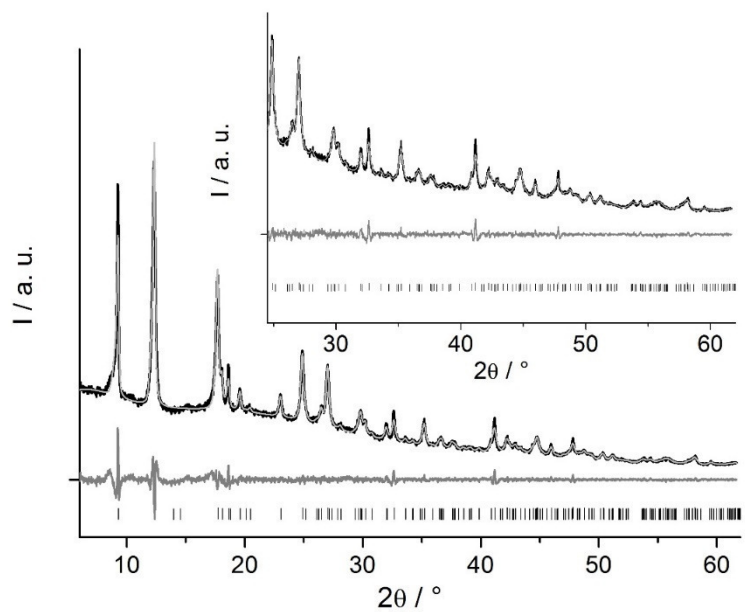


Abbildung 7-16: Rietveld-Plot von Al-MIL-53-NH₂_HIm.

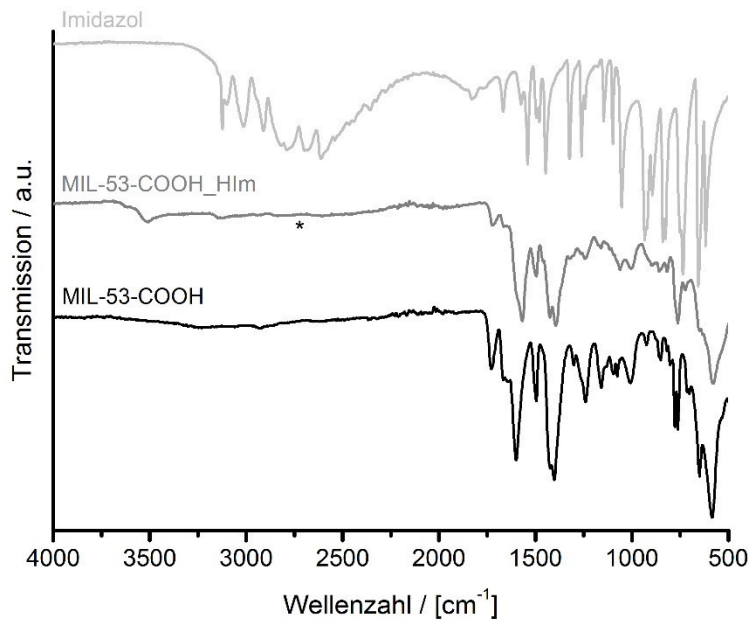


Abbildung 7-17: IR-Spektrum von MIL-53-COOH (schwarz), MIL-53-COOH_HIm (grau) und Imidazol (hell grau). Das Signal um 1700 cm^{-1} für MIL-53-COOH_HIm weist auf die freie Carbonsäurefunktion des Linkermoleküles hin.¹⁰¹ Im Gegensatz dazu ist die Bande bei ca. 2850 cm^{-1} für MIL-53-COOH_HIm fast nicht sichtbar (markiert mit einem *), was für keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Imidazolmolekülen spricht.

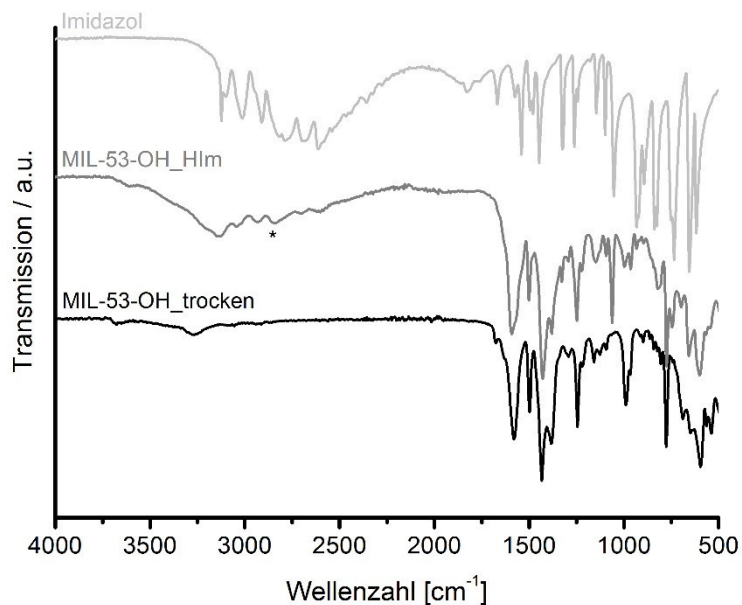


Abbildung 7-18: IR-Spektrum von MIL-53-OH (schwarz), MIL-53-OH_HIm (grau) und Imidazol (hell grau). In MIL-53-OH und MIL-53-OH_HIm, sind die Signale um 3600 cm^{-1} deutlich sichtbar und werden der μ -OH-Brücke zugeordnet. Die breite Bande bei 3250 cm^{-1} weist auf eine zusätzliche Hydroxygruppe des Linkermoleküles hin.²¹⁹ Für MIL-53-OH_HIm ist eine breite Bande bei 2850 cm^{-1} zu erkennen (markiert mit einem *), welche charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Imidazolmolekülen ist.²²²

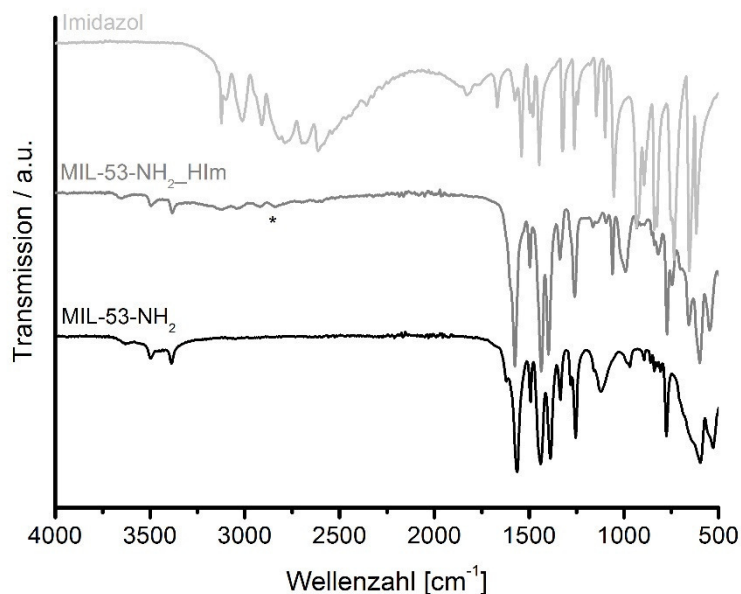


Abbildung 7-19: IR-Spektrum von MIL-53-NH₂ (schwarz), MIL-53-NH₂_HIm (grau) und Imidazol (hell grau). Die Banden um 3660 und 3500/3390 cm⁻¹ können den verbrückenden μ -OH-Gruppe der IBU beziehungsweise der NH₂-Gruppe des Linkermoleküles zugeordnet werden.²²⁰ Im Vergleich von MIL-53-NH₂ und MIL-53-NH₂_HIm, sind deutliche Signale um 2850 cm⁻¹ zu erkennen für MIL-53-NH₂_HIm (markiert mit einem *).²²²

CIF Al-MIL-53-COOH_HIm

```

data_
_chemical_name_mineral AlMIL53COOH_HIm
_cell_length_a 15.77389(77)
_cell_length_b 13.98483(72)
_cell_length_c 6.66485(25)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1470.23(12)
_symmetry_space_group_name_H-M IMA2
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -y, z'
'-x+1/2, y, z'
'x, y, z'
'x+1/2, -y, z'
'-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
'-x, y+1/2, z+1/2'
'x+1/2, y+1/2, z+1/2'
'x, -y+1/2, z+1/2'

```

```

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
Al1 Al 4 0.25 0.7523(11) 0.2475(21) 1 0.20(39)
O1 O 4 0.25 0.68952(82) 0.0057(28) 1 0.20(31)
O2 O 8 0.15736(82) 0.8360(10) 0.1663(16) 1 0.20(31)
O3 O 8 0.16735(77) 0.8427(11) -0.1618(14) 1 0.20(31)
C1 C 8 0.1357(11) 0.8673(15) 0.0001(22) 1 1.61(37)
C2 C 8 0.0669 0.93308 -0.01478 1 1.61(37)
C3 C 8 0.03267 0.9672 -0.19236 1 1.61(37)
C4 C 8 0.03358 0.96676 0.16957 1 1.61(37)
C5 C 8 0.0688 0.93456 0.36183 0.5 1.61(37)
O4 O 8 0.04185 0.8578 0.44159 0.5 1.61(37)
O5 O 8 0.12909 0.98099 0.44244 0.5 1.61(37)
N10 N 8 0.2663947 1.1280359 0.4723367 0.5000(38) 0.20(83)
C11 C 8 0.3067742 1.1829371 0.3369139 0.5000(38) 0.20(83)
C12 C 8 0.2803284 1.1567375 0.1476353 0.5000(38) 0.20(83)
N13 N 8 0.223475 1.0855197 0.1651159 0.5000(38) 0.20(83)
C14 C 8 0.2163723 1.06972446 0.3636664 0.5000(38) 0.20(83)

```

CIF Al-MIL-53-OH_H1m

```

data_
_chemical_name_mineral AlMIL53OH_H1m
_cell_length_a 17.2587(15)
_cell_length_b 6.67111(57)
_cell_length_c 12.0504(12)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1387.42(22)
_symmetry_space_group_name_H-M P212121
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'-x+1/2, -y, z+1/2'
'x, y, z'
'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
 Al1 Al 4 0.00202(70) -0.0172(14) 0.25820(90) 1 2.66(30)
 O1 O 4 -0.0019(20) 0.2491(20) 0.3248(15) 1 2.66(30)
 O2 O 4 0.08403(96) 0.0557(18) 0.1628(18) 1 2.66(30)
 O3 O 4 0.08701(60) 0.4003(13) 0.1612(15) 1 2.66(30)
 O4 O 4 0.42858(83) 0.1143(16) -0.1323(16) 1 2.66(30)
 O5 O 4 0.42916(89) 0.4314(18) -0.1470(15) 1 2.66(30)
 C1 C 4 0.1148664 0.2272403 0.1444048 1 2.66(30)
 C2 C 4 0.1848643 0.2385796 0.07423577 1 2.66(30)
 C3 C 4 0.20894 0.4230276 0.0287349 1 2.66(30)
 C4 C 4 0.2317877 0.06749007 0.05957231 1 2.66(30)
 C5 C 4 0.2782825 0.4363211 -0.03022093 1 2.66(30)
 C6 C 4 0.3011198 0.0807769 0.0006159038 1 2.66(30)
 C7 C 4 0.3251955 0.2652249 -0.04488497 1 2.66(30)
 C8 C 4 0.3951933 0.2765689 -0.1150637 1 2.66(30)
 O9 O 4 0.3459981 -0.08753425 -0.01006009 0.506(18) 2.66(30)
 O10 O 4 0.2118111 -0.1129551 0.1062024 0.494(18) 2.66(30)
 C21 C 4 0.3738262 0.2244133 0.2857103 0.6209(91) 2.66(30)
 N22 N 4 0.4003509 0.03178873 0.3045973 0.6209(91) 2.66(30)
 C23 C 4 0.4657627 0.04593304 0.3694458 0.6209(91) 2.66(30)
 N24 N 4 0.4796485 0.2473232 0.3906391 0.6209(91) 2.66(30)
 C25 C 4 0.4228282 0.3576202 0.3388904 0.6209(91) 2.66(30)
 C31 C 4 0.5341534 0.09549914 0.2776761 0.3791(91) 2.66(30)
 N32 N 4 0.586976 0.1064755 0.1915954 0.3791(91) 2.66(30)
 C33 C 4 0.6599131 0.1100584 0.2376945 0.3791(91) 2.66(30)
 N34 N 4 0.6521544 0.1012894 0.3522751 0.3791(91) 2.66(30)
 C35 C 4 0.5744305 0.0922687 0.376979 0.3791(91) 2.66(30)

CIF Al-MIL-53-NH₂_HIm

data_
 _chemical_name_mineral AlMIL53NH2_HIm
 _cell_length_a 17.11777(57)
 _cell_length_b 6.63138(24)
 _cell_length_c 12.24419(45)
 _cell_angle_alpha 90
 _cell_angle_beta 90
 _cell_angle_gamma 90

```

_cell_volume 1389.892(85)
_symmetry_space_group_name_H-M PNMA
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  '-x, -y, -z'
  '-x, y+1/2, -z'
  '-x+1/2, -y, z+1/2'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
  'x, -y+1/2, z'
  'x, y, z'
  'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
  'x+1/2, y, -z+1/2'
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
Al1 Al 4 0 0 0 1 1.56(17)
O1 O 4 0 -0.25 -0.06825(82) 1 1.56(17)
O2 O 8 0.08070(34) -0.08336(82) 0.09404(61) 1 1.56(17)
O3 O 8 0.07890(35) 0.08419(76) -0.09868(56) 1 1.56(17)
C1 C 4 0.10738 -0.25 0.12542 1 1.56(17)
C2 C 4 0.17871 -0.25 0.19275 1 1.56(17)
C3 C 8 0.21473 -0.06751 0.22168 1 1.56(17)
N1 N 8 0.17731 0.1285 0.19093 0.5 1.56(17)
C4 C 4 0.10739 0.25 -0.12542 1 1.56(17)
C5 C 4 0.17872 0.25 -0.19275 1 1.56(17)
C6 C 8 0.21473 0.06751 -0.22167 1 1.56(17)
C10 C 8 0.346025 -0.1668915 -0.007246322 0.2239(53) 1.56(17)
N11 N 8 0.4016143 -0.204759 -0.08662068 0.2239(53) 1.56(17)
C12 C 8 0.44146 -0.02777388 -0.1065365 0.2239(53) 1.56(17)
C13 C 8 0.4104945 0.1194816 -0.03946292 0.2239(53) 1.56(17)
N14 N 8 0.3515129 0.03350894 0.02188976 0.2239(53) 1.56(17)
C20 C 8 0.3885015 0.1893495 0.02876117 0.2761(53) 1.56(17)
N21 N 8 0.4224429 0.02403558 0.07808413 0.2761(53) 1.56(17)
C22 C 8 0.478931 0.0928734 0.1491171 0.2761(53) 1.56(17)
C23 C 8 0.4798839 0.3007482 0.1436907 0.2761(53) 1.56(17)
N24 N 8 0.4239952 0.3603652 0.06931061 0.2761(53) 1.56(17)

```

7.3 Supporting Information for: Magnesium doped Gallium Phosphonates $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{H}_{3+x}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($x = 0, 0.20$) and the influence on proton conductivity

Z. Anorg. Allg. Chem. **2017** · ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: Magnesium doped Gallium Phosphonates $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{H}_{3+x}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($x = 0, 0.20$) and the Influence on Proton Conductivity

Author(s): T. Homburg, C. B. Tschense, K. Wolkersdoerfer, H. Reinsch, M. Wark, D. Többens, S. Zander, J. Senker,* N. Stock*

Ref. No.: z201700371

Supporting Information for

Magnesium doped Gallium Phosphonates $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{H}_{3+x}(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$ ($x = 0, 0.20$) and the influence on proton conductivity

Thomas Homburg, Carsten B. L. Tschense, Konrad Wolkersdoerfer, Helge Reinsch, Michael Wark, Daniel Többens, Stefan Zander, Jürgen Senker and Norbert Stock

1. Crystal structure determination	2
2. NMR spectroscopy	4
3. Thermogravimetric analysis	8
4. Water sorption	9
5. Energy dispersive X-ray analysis	10
6. Scanning electron microscopy	10
7. Impedance spectroscopy	10

1. Crystal structure determinations

The crystal structure of the Al-based phosphonate ($\text{AlH}_3[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$) was used as starting point for the Rietveld refinement of the title compound. The metal atoms were replaced by gallium or magnesium atoms in 1:1 ratio, respectively, and the positions of all atoms were freely refined, using only distance restraints and element specific temperature factors.

Synchrotron powder diffraction data were collected at beamline KMC-2 at BESSY II (HZB, Berlin, Germany).^[1] A photon energy of 8048 eV was used, corresponding to a wavelength of 1.5406(10) Å, allowing for easy comparison to laboratory data. Data were collected in symmetric reflection geometry, rotating sample, at ambient conditions, using a Vantec 2000 area detector. Sample height displacement and 2θ -offset were experimentally calibrated to zero beforehand.

The refinements converged to sufficient figures of merit and resulted in a Ga : Mg ratio of 0.80(1) : 0.20(1) for the doped compound.

Table S1: Relevant parameters for the structural refinements $\text{GaH}_3\text{P3N}$ and $\text{GaMg}_{0.20}\text{H}_{3.20}\text{P3N}$ by Rietveld methods.

Compound	$\text{GaH}_3[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$	$\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{H}_{3.20}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_3\text{N}]$
Wavelength	1.54056	1.54056
Crystal System	monoclinic	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	12.2552(6)	12.2905(6)
b [Å]	9.1879(5)	9.2191(5)
c [Å]	8.5496(4)	8.5838(4)
β [°]	94.194(3)	94.256(3)
V [Å ³]	960.09(8)	969.94(8)
R_{wp} [%]	5.1	6.3
GoF	4.6	2.4
R_{Bragg} [%]	1.6	1.9

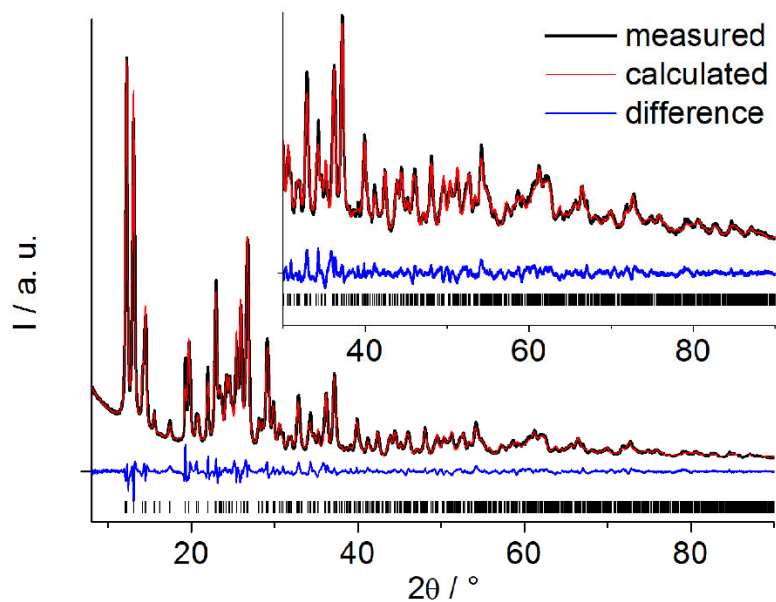


Figure S1: Rietveld plot for $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$. Black line indicates measured data, red line the fitted data. Blue line gives the difference curve and vertical bars mark the allowed peak positions.

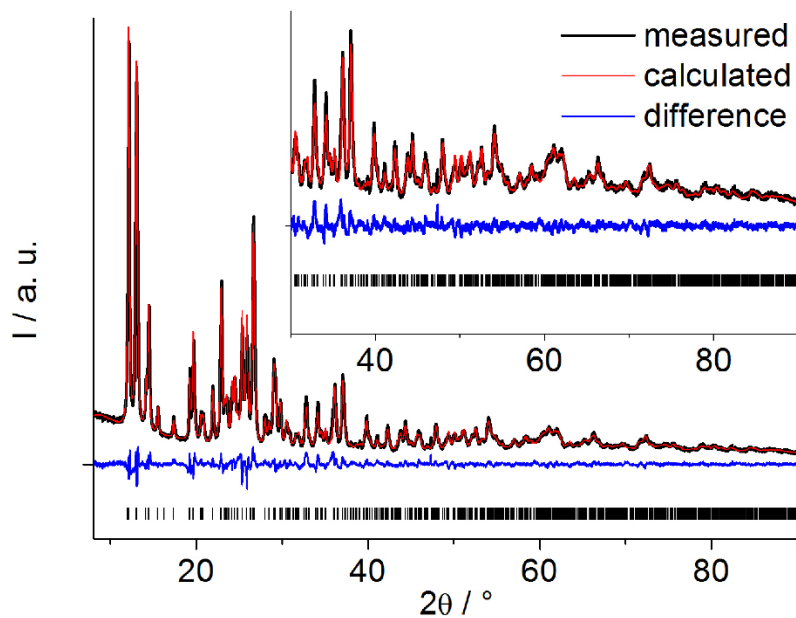


Figure S2: Rietveld plot for $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$. Black line indicates measured data, red line the fitted data. Blue line gives the difference curve and vertical bars mark the allowed peak positions.

Table S2: P-O distances of the three phosphonate groups in $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$ (values in red) and $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ (values in black). Values given in Å.

P2 - O5	1.526(7)	P2 - O6...M	1.483(7)	P2 - O7...M	1.481(8)
---------	----------	-------------	----------	-------------	----------

	1.513(6)		1.489(7)		1.473(8)
P3 - O8...M	1.473(7)	P3 - O9	1.521(8)	P3 - O10...M	1.488(8)
	1.484(7)		1.517(7)		1.476(8)
P4 - O11...M	1.486(8)	P4 - O12	1.515(8)	P4 - O13...M	1.472(7)
	1.476(8)		1.477(8)		1.461(7)

2. NMR spectroscopy

Table S3: DFT optimized model of GaH₃P3N and the DFT calculated ¹H chemical shifts used for the signal assignment. ¹⁵N shifts were referenced to previous reference calculations. ¹H, ¹³C and ³¹P shifts were referenced to best fit experimental values.

Atom	type	X	Y	z	δ / ppm
H 1	CH ₂	0.3550	1.0175	1.2007	4.38
H 2	CH ₂	0.4367	0.9298	1.0680	4.52
H 3	CH ₂	0.5611	0.0604	-0.0772	4.84
H 4	CH ₂	0.6419	-0.0276	-0.2110	4.50
H 5	CH ₂	0.5957	0.3830	-0.1957	4.67
H 6	CH ₂	0.4931	0.3670	-0.3535	3.93
H 7	CH ₂	0.8559	0.4792	0.6957	4.28
H 8	CH ₂	0.9355	0.5704	0.5644	4.67
H 9	CH ₂	0.9942	0.8822	0.8369	3.57
H 10	CH ₂	0.8984	0.8847	0.6641	5.24
H 11	CH ₂	0.5036	0.6217	1.3422	3.74
H 12	CH ₂	0.4056	0.6111	1.1778	5.03
H 13	CH ₂	0.1345	0.5370	0.3324	4.09
H 14	CH ₂	0.0630	0.4224	0.4597	5.81
H 15	CH ₂	0.0998	0.1283	0.3290	4.51
H 16	CH ₂	0.0056	0.1383	0.1598	3.40
H 17	CH ₂	0.2079	0.4298	1.1162	4.33
H 18	CH ₂	0.2087	0.2375	1.1258	3.99
H 19	CH ₂	0.2734	0.8656	0.3863	4.87
H 20	CH ₂	0.3186	0.6825	0.4078	4.00
H 21	CH ₂	0.8058	0.8103	-0.1012	3.83
H 22	CH ₂	0.7735	0.6230	-0.1129	4.79
H 23	CH ₂	0.7169	0.1083	0.5945	4.30
H 24	CH ₂	0.6928	0.2983	0.5947	3.95
H 25	POH	0.3919	0.2551	0.3659	15.65
H 26	NH	0.5093	0.1093	-0.3436	8.53
H 27	POH	0.9838	0.8017	0.3663	11.55
H 28	NH	0.9850	0.6226	0.8327	7.72
H 29	POH	0.4819	0.7133	-0.1316	12.24
H 30	POH	0.6020	0.7397	0.6284	15.31
H 31	POH	0.5232	0.2986	1.1321	12.88
H 32	POH	-0.0788	0.2956	0.8712	11.14

H	33	POH	0.1024	0.7621	1.1283	15.27
H	34	NH	0.4879	0.8822	1.3352	7.83
H	35	NH	0.0101	0.4020	0.1867	7.95
H	36	POH	0.8771	0.0858	-0.2085	5.51
C	1		0.6537	0.1918	0.5798	60.9
C	2		0.5285	0.3148	-0.2461	52.0
C	3		0.6242	0.0782	-0.1594	54.5
C	4		0.3450	0.7963	0.4115	58.1
C	5		0.4715	0.6774	1.2349	52.9
C	6		0.3734	0.9118	1.1496	52.4
C	7		0.8405	0.7007	-0.0926	59.3
C	8		0.9644	0.8244	0.7296	51.8
C	9		0.8717	0.5862	0.6459	53.3
C	10		0.1563	0.3327	1.1045	60.9
C	11		0.0326	0.1914	0.2709	53.6
C	12		0.1244	0.4249	0.3721	52.3
N	1		0.5750	0.1706	-0.2931	-335.2
N	2		0.4234	0.8204	1.2836	-336.1
N	3		0.9190	0.6803	0.7796	-334.9
N	4		0.0766	0.3399	0.2310	-336.3
O	1		0.4666	0.1415	0.4010	
O	2		0.6013	0.3109	0.2850	
O	3		0.6404	0.0354	0.3094	
O	4		0.6226	0.5315	0.0856	
O	5		0.5401	0.7568	-0.0555	
O	6		0.6716	0.7899	0.1694	
O	7		0.7849	0.0264	0.0659	
O	8		0.8363	0.1688	-0.1725	
O	9		0.7258	0.2998	0.0089	
O	10		0.5320	0.8582	0.5844	
O	11		0.3926	0.7116	0.7199	
O	12		0.3619	0.9844	0.6614	
O	13		0.3893	0.4724	0.9063	
O	14		0.4704	0.2480	1.0525	
O	15		0.3294	0.2115	0.8434	
O	16		0.2273	0.9533	0.9071	
O	17		0.1603	0.8461	1.1563	
O	18		0.2689	0.6869	0.9837	
O	19		1.0306	0.6484	0.0767	
O	20		0.8959	0.8048	0.2087	
O	21		0.8625	0.5289	0.1685	
O	22		0.8827	1.0318	0.4061	
O	23		0.9500	1.2631	0.5537	
O	24		0.8234	1.2728	0.3017	
O	25		0.7217	0.5327	0.4112	
O	26		0.6578	0.6526	0.6531	
O	27		0.7680	0.8046	0.4749	
O	28		-0.0268	0.3724	0.9137	
O	29		0.1047	0.1801	0.8281	
O	30		0.1499	0.4560	0.8183	
O	31		0.1227	-0.0312	0.5929	
O	32		0.0382	-0.2488	0.4418	
O	33		0.1603	-0.2971	0.6740	

O	34		0.2937	0.4771	0.5854	
O	35		0.3342	0.3408	0.3433	
O	36		0.2264	0.2101	0.5428	
P	1		0.5876	0.1688	0.3803	11.5
P	2		0.5840	0.6878	0.1047	-3.3
P	3		0.7456	0.1464	-0.0440	5.1
P	4		0.4101	0.8411	0.6076	11.8
P	5		0.4215	0.3129	0.8936	-3.5
P	6		0.2509	0.8436	1.0361	4,1
P	7		0.9099	0.6693	0.1044	10.7
P	8		0.9165	1.1955	0.3987	-3.6
P	9		0.7482	0.6504	0.5321	6.1
P	10		0.0978	0.3306	0.8999	9.0
P	11		0.0807	-0.1857	0.6057	-6.0
P	12		0.2514	0.3573	0.4734	7.4
Ga	1		0.7321	0.4196	0.2163	
Ga	2		0.2735	0.5826	0.7823	
Ga	3		0.7731	0.9244	0.2804	
Ga	4		0.2279	0.0842	0.7252	

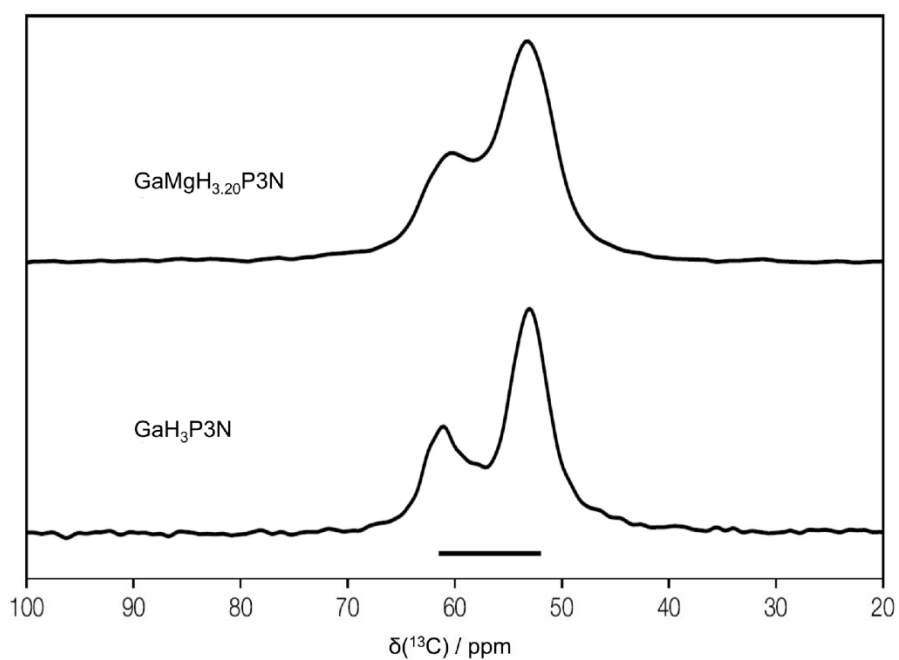


Figure S3: ^{13}C CP MAS NMR spectrum of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$. Measured at 10 kHz spinning frequency and a magnetic field of 7.1 T. Shown below are chemical shifts from DFT calculations, referenced to achieve the best fit.

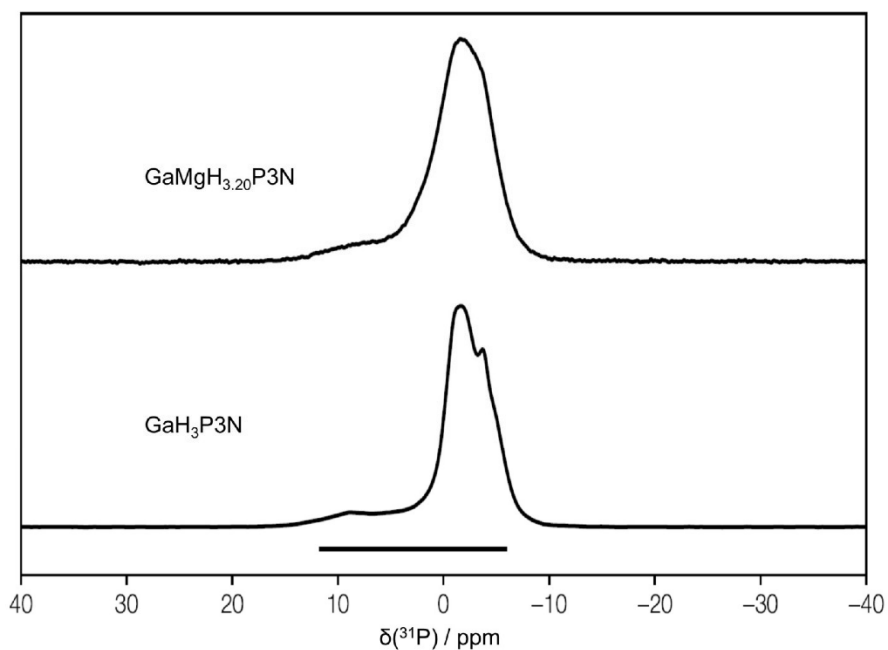


Figure S4: ^{31}P CP MAS NMR spectrum of $\text{GaH}_3\text{P}_3\text{N}$ and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P}_3\text{N}$. Measured at 10 kHz spinning frequency and a magnetic field of 9.4 T. Shown below are chemical shifts from DFT calculations, referenced to achieve the best fit.

3. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric (TG) analysis data for the compounds $\text{GaH}_3\text{P3N}$ and $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$ are shown in the following figures. The residuals were identified mainly as $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ [PDF no. 38-108].

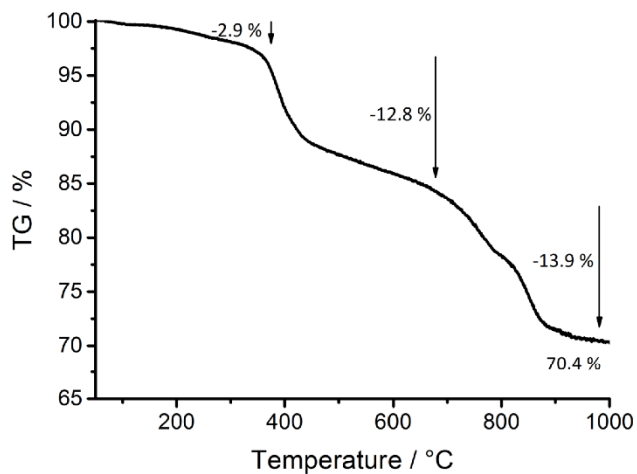


Figure S5: TG curve of $\text{GaH}_3\text{P3N}$, measured in air.

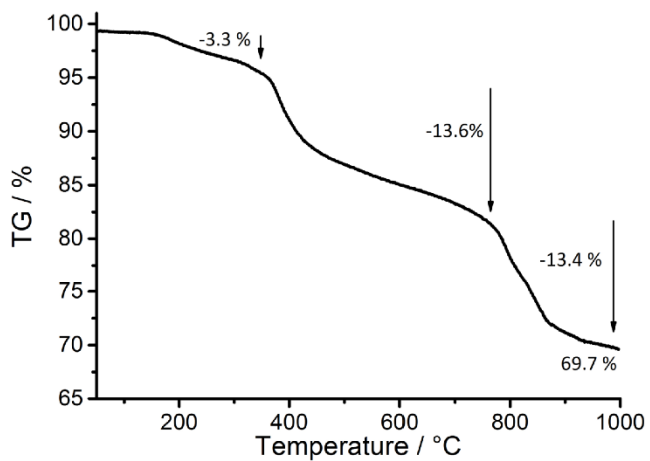


Figure S6: TG curve of $\text{GaMgH}_{3.20}\text{P3N}$, measured in air.

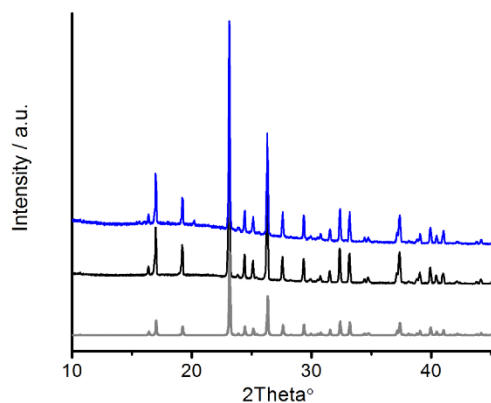


Figure S7: PXRD patterns of TG residual of GaH₃P₃N (middle, black) and GaMgH_{3.20}P₃N (top, blue). Most of the reflexes can be assigned to Ga(PO₃)₃ [PDF no. 38-108] (bottom, gray). However, one reflex of GaMgH_{3.20}P₃N could not be assigned to any phase. Furthermore, Ga₂O₃ and MgO reflexes are overlapping with Ga(PO₃)₃ so no clear statement can be made about the exact composition.

4. Water sorption experiments

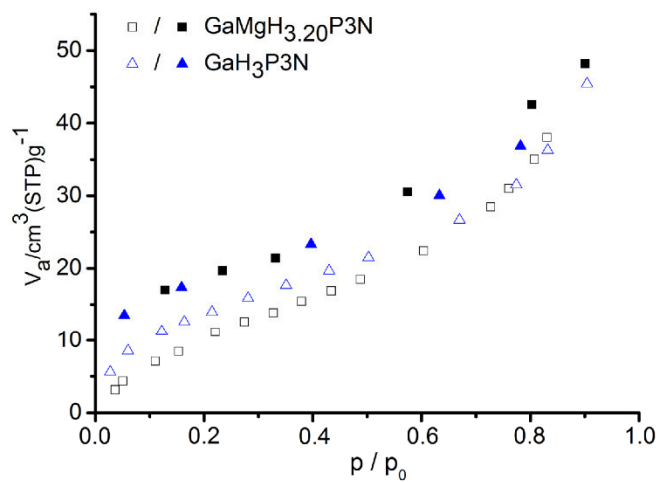


Figure S8: Water sorption isotherms of GaH₃P₃N (blue triangles) and GaMgH_{3.20}P₃N (black squares). Empty triangles and squares represent the adsorption, filled triangles and squares the desorption process.

5. Energy dispersive X-ray analysis

Each sample was measured at least 5 times at different spots and the average value is presented in Tab. S4.

Table S4: Results of the EDX analysis of the GaH₃P3N and GaMgH_{3.20}P3N.

	Atom%-			Ga : Mg	M : P	Error
	Mg	P	Ga			
GaH ₃ P3N	0.00	4.86	1.45	1.00 0	1.00 3.33	±0.32
GaMgH _{3.20} P3N	0.48	8.77	2.27	0.83 0.17	1.00 3.19	±0.25

6. Scanning electron microscopy

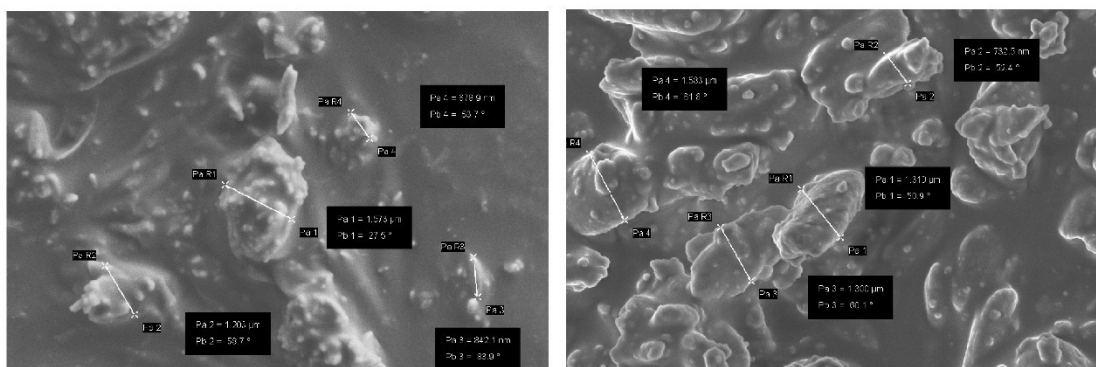


Figure S9: Scanning electron microscopy images of GaH₃P3N (left) and GaMgH_{3.20}P3N (right). Both compounds seem to consist of particles of similar sizes (between 678 and 1583 nm).

7. Impedance spectroscopy

Measurements were carried out at 70, 90, 100, 110 and 130 °C. The impedance was determined using a Nyquist plot. In a typical Nyquist plot extrapolation of a semi-circle arc to the X-axis gives the ionic resistance (Fig. S8). In order to fit and simulate the data a resistor (R1) was used to simulate the offset of the experimental set up (wires, electrodes). Usually, the impedance of the dielectric material is represented by a circuit with one or two components connected in parallel (depending if grain boundary and / or bulk effects occur and can be separated). As for these measurements no second semi-circle arc could be resolved. One component, R2, is purely resistive (leakage of the material), which was also used to calculate the proton conductivity. The other component, which is capacitive, C, accounts for the dielectric response. Characterized by an arc of a circle in the plot $-\text{Im}(Z)$ vs $\text{Re}(Z)$ and a unique relaxation time. The relaxation time is not further discussed since one is not able to

give a statement if multiple relaxation times are present and overlap for grain boundary or bulk effects. However, in this case the Nyquist plot does not correspond to a perfect arc of a circle. To account for the non-ideal dielectric response, C is commonly replaced by a constant phase element (CPE1).^[2] Whereas CPE2 represents the blocking of the electrodes (at the pellet / electrode interface). In order to simulate and fit the data the program EIS spectrum analyser was used.^[3]

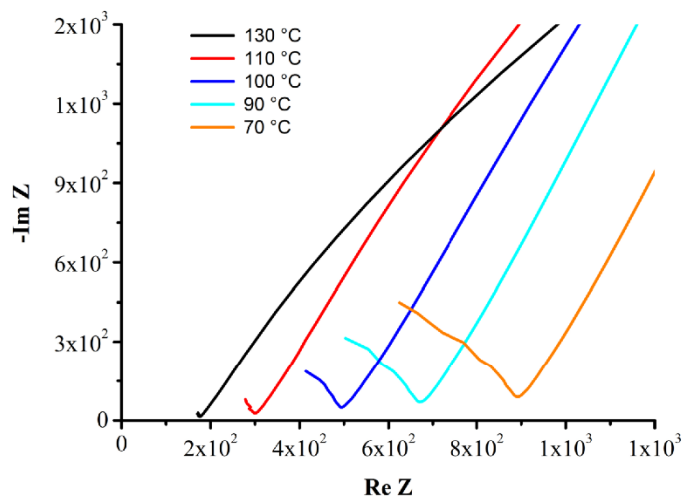


Figure S10: Nyquist-Plot of compressed powder sample of GaH₃P₃N at 100 %rh.

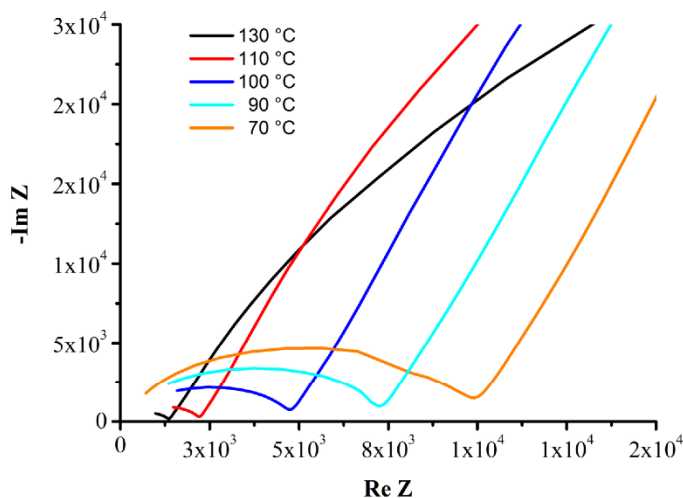


Figure S11: Nyquist-Plot of compressed powder sample of GaMgH_{3.20}P₃N at 100 %rh.

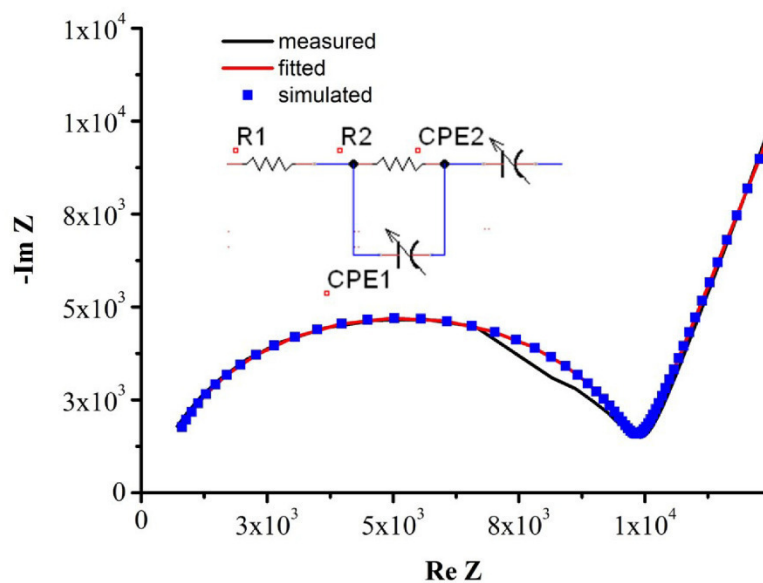


Figure S12: Figure S12: Nyquist-Plot of compressed powder samples of GaMgH_{3.20}P₃N at 70 °C and 100 %rh. The black line gives the experimental data, the red line is the fitted data and the blue dots the simulated equivalent circuit. Simulation and fitting by the program EIS Analyzer.^[3]

References

- [1] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, *Journal of Large-scale Research Facilities* 2, A49, **2016**, KMC-2: an X-ray beamline with dedicated diffraction and XAS endstations at BESSY II DOI: 10.17815/jlsrf-2-65.
- [2] K. J. Andrew, *J. of Phys. D* **1999**, 32, R57.
- [3] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, 1 ed. (Ed.: E. Pomerantsev A. L.), Nova Science Publishers, New York, **2005**.

7.4 Synthesen und weiter Charakterisierungsdetails der Lanthan-Phosphonatosulfonate.

Alle Lanthan-Phosphonatosulfonate ($[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) wurden mittels Hochdurchsatzreaktoren synthetisiert. Dafür wurde eine Mischung des Linkers [2,5-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,2-diyl]bis(methylsulfonsäure) ($\text{H}_6\text{L11}$) oder [2,4,5-Tris(phosphonomethyl)-phenyl]methylsulfonsäure ($\text{H}_7\text{L12}$) oder [4,5-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,2-diyl]bis(methylsulfonsäure) ($\text{H}_6\text{L13}$) (jeweils 34 μmol), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.7 mg, 34 μmol) und 1.5 mL H_2O auf 160 °C innerhalb von 2 Stunden erhitzt. Nach 84 Stunden bei 160 °C wurde die Probe über 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die resultierenden gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeuten bezogen auf den Linker betragen: 12,4 mg (6,2 μmol , 73%) für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 14,0 mg (7,1 μmol , 83%) für $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 12,8 mg (6,5 μmol , 76%) für $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Die Kristallstrukturen wurden aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten in der Raumgruppe $C2/m$ mittels Direkter Methoden gelöst. In der Strukturverfeinerung sind die Linkermoleküle auf Speziellenpositionen (Wyckoff Buchstaben 4i und 2a; Symmetrieoperation m und $2/m$). Die Besetzung der P/S-Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist 0,75 für P-Atome und 0,25 für S-Atome und jeweils 0,5 für die P/S-Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Computerprogramm XShape durchgeführt und die Elektronendichte in den Poren ($[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 283 \text{ e}^-$; $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O} = 289 \text{ e}^-$) durch den SQUEEZ Befehl in Platon entfernt.^{202, 257}

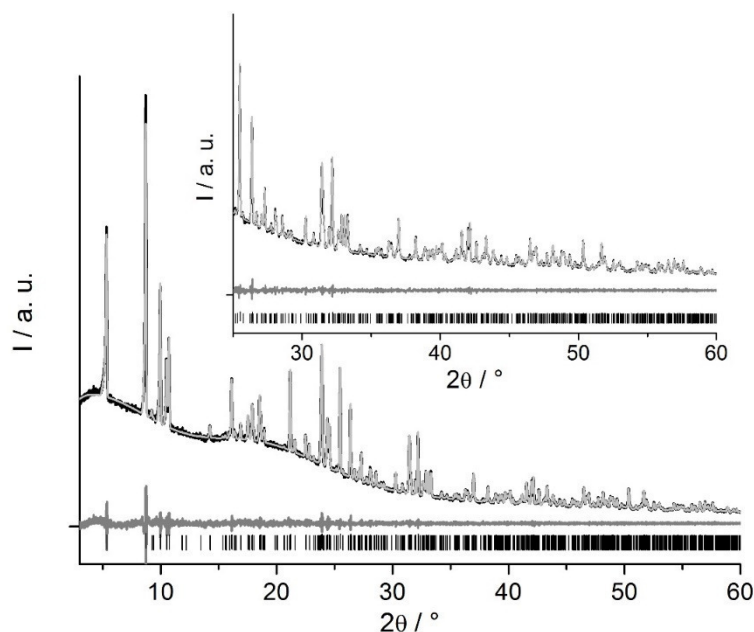


Abbildung 7-20: Pawley-Fit von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Die erlaubten Reflexpositionen (sind als schwarze Striche dargestellt), gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz), berechnet (hell grau) und Differenzplot (dunkel grau).

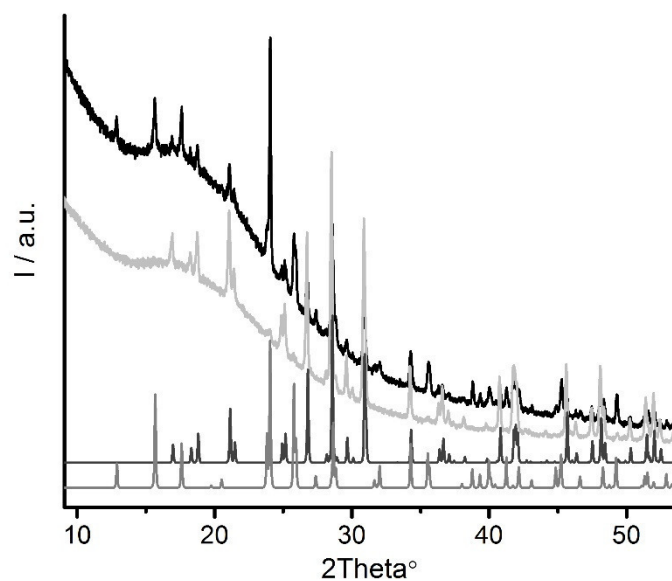


Abbildung 7-21: Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (schwarz) und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (hellgrau) nach der TGA. Die Rückstände konnten als Mischung aus LaP_3O_9 [46-1326] (grau) und LaPO_4 [33-7171] (dunkelgrau) identifiziert werden.

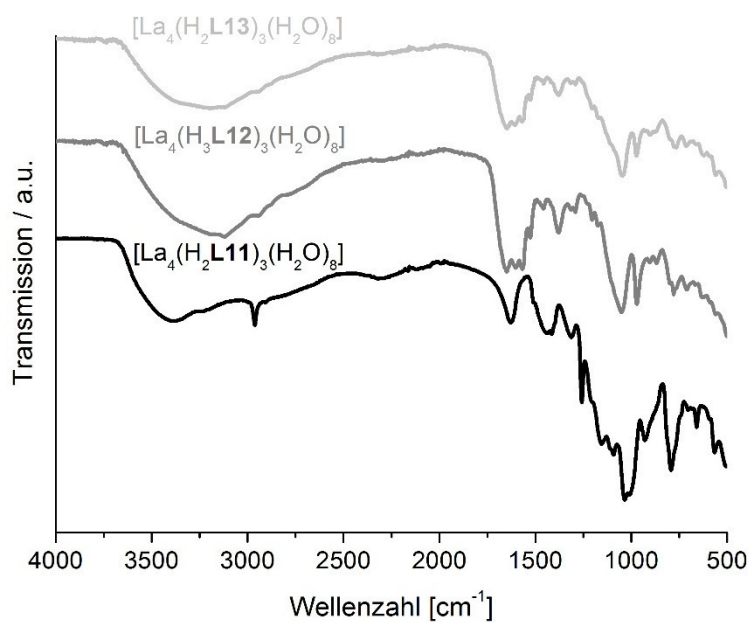


Abbildung 7-22: IR-Spektrum von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (schwarz, unten), $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (hellgrau, mitte) und $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (dunkelgrau, oben).

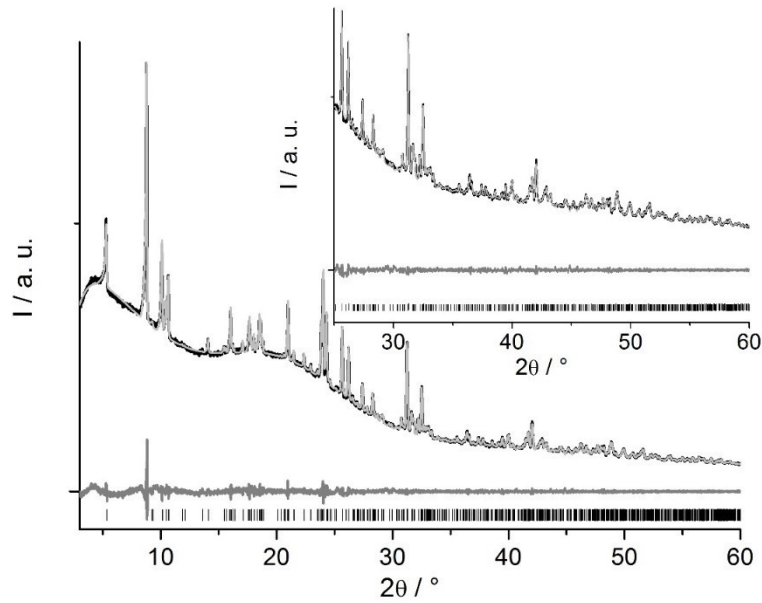


Abbildung 7-23: Pawley-Fit von $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Die erlaubten Reflexpositionen (sind als schwarze Striche dargestellt), gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz), berechnet (hell grau) und Differenzplot (dunkel grau).

Tabelle 7-2: Bindungslängen der Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Symmetrie Kennzahl: (i) $x, 1-y, z$; (ii) $0.5+x, 0.5-y, z$; (iii) $0.5+x, 0.5+y, z$; (iv) $x, -y, z$; (v) $x, -1+y, z$; (vi) $0.5+x, -0.5+y, z$; (vii) $-0.5+x, -0.5+y, z$; (viii) $-0.5+x, 0.5+y, z$; (ix) $x, 1+y, z$; (x) $2-x, y, 2-z$; (xi) $x, 2-y, z$; (xii) $1.5-x, -1.5+y, 1-z$; (xiii) $1-x, y, 1-z$; (xiv) $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; (xv) $1+x, y, z$; (xvi) $1-x, -y, 1-z$; (xvii) $0.5+x, 1.5-y, z$.

$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
La1—O6	2.427(7)	S3 P3—O11	1.487(8)
La1—O6 ⁱ	2.427(7)	S3 P3—O13	1.490(8)
La1—O8 ⁱⁱ	2.480(7)	S3 P3—C7	1.796(9)
La1—O8 ⁱⁱⁱ	2.480(7)	S3 P3—O12	1.498(9)
La1—O11 ⁱ	2.476(7)	S3 P3—O11	1.487(8)
La1—O11	2.476(7)	S3 P3—O13	1.490(8)
La1—O1	2.623(9)	S3 P3—C7	1.796(9)
La1—O4	2.678(13)	O13—La2 ^{ix}	2.464(7)
La2—O5	2.397(7)	C7—C8	1.519(12)
La2—O5 ^{iv}	2.397(7)	C8—C9	1.404(11)
La2—O13 ⁱ	2.464(7)	C8—C8 ^x	1.376(18)
La2—O13 ^v	2.464(7)	C9—C8 ^{xi}	1.404(11)
La2—O9 ^{vi}	2.500(7)	O1—O2 ^{xii}	22.9512(49)
La2—O9 ⁱⁱ	2.500(7)	O1—O10 ^{xiii}	3.0822(83)
La2—O2	2.652(10)	O3—O12 ^v	3.2248(139)
La2—O3	2.660(15)	O11—O12	2.4547(161)
S1 P1—O6	1.468(7)	O8—O11 ^{vii}	3.0102(118)
S1 P1—O5	1.480(7)	O12—O13	2.4755(157)

S1 P1—O7	1.510(8)	O3—O13 ⁱ	2.9690(213)
S1 P1—C1	1.779(9)	O5—O6	2.4670(96)
S1 P1—O6	1.468(7)	O8—O9	2.4820(104)
S1 P1—O5	1.480(7)	O8—O8 ^{iv}	3.1959(97)
S1 P1—O7	1.510(8)	O1—O8 ⁱⁱ	2.9571(110)
S1 P1—C1	1.779(9)	O10—O10 ^{xiv}	3.9800(117)
C1—C2	1.499(11)	O1—O10 ^{xv}	13.7083(159)
C2—C3	1.396(10)	O2—O10 ^{xiv}	2.9764(135)
C2—C5	1.379(11)	O5—O9 ⁱⁱ	3.2853(142)
C3—C2 ⁱ	1.396(10)	O5—O12 ⁱ	4.1915(114)
C4—C5	1.41(1)	O2—O5	2.917(14)
C4—C5 ⁱ	1.41(1)	O2—O9 ^{vi}	2.9324(110)
C5—C6	1.493(11)	O2—O9 ⁱⁱ	2.9324(110)
C6—S2 P2	1.797(9)	O2—O8 ^{xvi}	3.1142(137)
C6—S2 P2	1.797(9)	O1—O8 ⁱⁱⁱ	2.9571(110)
S2 P2—O9	1.468(7)	O4—O7	3.7388(132)
S2 P2—O8	1.477(7)	O1—O12 ^{xvii}	11.7957(152)
S2 P2—O10	1.520(7)	O4—O7 ⁱ	3.7388(132)
S2 P2—O9	1.468(7)	O4—O12	3.1774(134)
S2 P2—O8	1.477(7)	O3—O4 ^v	5.6895(16)
S2 P2—O10	1.520(7)	O4—O13	4.6679(140)
O8—La1 ^{vii}	2.480(7)	O4—O6	2.9301(139)
O9—La2 ^{viii}	2.500(7)	S2 P2—O8 ^{iv}	4.5511(73)
S3 P3—O12	1.498(9)		

Tabelle 7-3: Bindungswinkel der Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Symmetrie Kennzahl: (i) x, 1-y, z; (ii) 0.5+x, 0.5-y, z; (iii) 0.5+x, 0.5+y, z; (iv) x, -y, z; (v) x, -1+y, z; (vi) 0.5+x, -0.5+y, z; (vii) -0.5+x, -0.5+y, z; (viii) -0.5+x, 0.5+y, z; (ix) x, 1+y, z; (x) 2-x, y, 2-z; (xi) x, 2-y, z; (xii) 1.5-x, -1.5+y, 1-z; (xiii) 1-x, y, 1-z; (xiv) 0.5-x, 0.5-y, 1-z; (xv) 1+x, y, z; (xvi) 1-x, -y, 1-z; (xvii) 0.5+x, 1.5-y, z.

$[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L11})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$			
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O6—La1—O6 ⁱ	88.0(3)	O7—S1 P1—C1	106.3(4)
O6—La1—O8 ⁱⁱ	85.6(3)	O6—S1 P1—O5	113.6(4)
O6 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱ	144.9(3)	O6—S1 P1—O7	111.6(5)
O6—La1—O8 ⁱⁱⁱ	144.9(3)	O5—S1 P1—O7	109.0(5)
O6 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	85.6(3)	O6—S1 P1—C1	109.5(4)
O8 ⁱⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	80.2(4)	O5—S1 P1—C1	106.4(4)
O6—La1—O11 ⁱ	81.5(2)	O7—S1 P1—C1	106.3(4)
O6 ⁱ —La1—O11 ⁱ	138.1(3)	S1 P1—O5—La2	148.5(5)
O8 ⁱⁱ —La1—O11 ⁱ	74.8(3)	S1 P1—O5—La2	148.5(5)
O8 ⁱⁱⁱ —La1—O11 ⁱ	124.4(3)	S1 P1—O6—La1	174.2(4)
O6—La1—O11	138.1(3)	S1 P1—O6—La1	174.2(4)
O6 ⁱ —La1—O11	81.5(3)	C2—C1—S1 P1	111.5(6)
O8 ⁱⁱ —La1—O11	124.4(3)	C2—C1—S1 P1	111.5(6)

O8 ⁱⁱⁱ —La1—O11	74.8(3)	C3—C2—C5	118.6(8)
O11 ⁱ —La1—O11	79.9(3)	C3—C2—C1	118.0(8)
O6—La1—O1	74.3(2)	C5—C2—C1	123.2(8)
O6 ⁱ —La1—O1	74.3(2)	C2—C3—C2 ⁱ	122.9(11)
O8 ⁱⁱ —La1—O1	70.7(2)	C5—C4—C5 ⁱ	121.2(11)
O8 ⁱⁱⁱ —La1—O1	70.7(2)	C2—C5—C4	119.3(8)
O11 ⁱ —La1—O1	138.88(18)	C2—C5—C6	123.3(8)
O11—La1—O1	138.88(18)	C4—C5—C6	117.3(7)
O6—La1—O4	69.8(3)	C5—C6—S2 P2	112.9(6)
O6 ⁱ —La1—O4	69.8(3)	C5—C6—S2 P2	112.9(6)
O8 ⁱⁱ —La1—O4	138.0(2)	O9—S2 P2—O8	114.9(4)
O8 ⁱⁱⁱ —La1—O4	138.0(2)	O9—S2 P2—O10	108.8(5)
O11 ⁱ —La1—O4	68.4(4)	O8—S2 P2—O10	110.5(4)
O11—La1—O4	68.4(4)	O9—S2 P2—C6	108.2(4)
O1—La1—O4	129.3(5)	O8—S2 P2—C6	108.7(4)
O5—La2—O5 ^{iv}	82.8(4)	O10—S2 P2—C6	105.4(4)
O5—La2—O13 ⁱ	86.5(2)	O9—S2 P2—O8	114.9(4)
O5 ^{iv} —La2—O13 ⁱ	144.3(3)	O9—S2 P2—O10	108.8(5)
O5—La2—O13 ^v	144.3(3)	O8—S2 P2—O10	110.5(4)
O5 ^{iv} —La2—O13 ^v	86.5(2)	O9—S2 P2—C6	108.2(4)
O13 ⁱ —La2—O13 ^v	82.7(3)	O8—S2 P2—C6	108.7(4)
O5—La2—O9 ^{vi}	139.7(3)	O10—S2 P2—C6	105.4(4)
O5 ^{iv} —La2—O9 ^{vi}	84.3(3)	S2 P2—O8—La1 ^{vii}	157.0(5)
O13 ⁱ —La2—O9 ^{vi}	123.7(2)	S2 P2—O8—La1 ^{vii}	157.0(5)
O13 ^v —La2—O9 ^{vi}	72.1(2)	S2 P2—O9—La2 ^{viii}	151.9(5)
O5—La2—O9 ⁱⁱ	84.3(3)	S2 P2—O9—La2 ^{viii}	151.9(5)
O5 ^{iv} —La2—O9 ⁱⁱ	139.7(3)	O12—S3 P3—O11	110.6(6)
O13 ⁱ —La2—O9 ⁱⁱ	72.1(2)	O12—S3 P3—O13	111.8(6)
O13 ^v —La2—O9 ⁱⁱ	123.7(2)	O11—S3 P3—O13	113.8(4)
O9 ^{vi} —La2—O9 ⁱⁱ	81.5(4)	O12—S3 P3—C7	106.7(5)
O5—La2—O2	70.4(3)	O11—S3 P3—C7	106.5(4)
O5 ^{iv} —La2—O2	70.4(3)	O13—S3 P3—C7	107.0(4)
O13 ⁱ —La2—O2	136.42(19)	O12—S3 P3—O11	110.6(6)
O13 ^v —La2—O2	136.42(19)	O12—S3 P3—O13	111.8(6)
O9 ^{vi} —La2—O2	69.3(2)	O11—S3 P3—O13	113.8(4)
O9 ⁱⁱ —La2—O2	69.3(2)	O12—S3 P3—C7	106.7(5)
O5—La2—O3	73.6(4)	O11—S3 P3—C7	106.5(4)
O5 ^{iv} —La2—O3	73.6(4)	O13—S3 P3—C7	107.0(4)
O13 ⁱ —La2—O3	70.7(3)	S3 P3—O11—La1	143.9(4)
O13 ^v —La2—O3	70.7(3)	S3 P3—O11—La1	143.9(4)
O9 ^{vi} —La2—O3	137.4(2)	S3 P3—O13—La2 ^{ix}	157.1(5)
O9 ⁱⁱ —La2—O3	137.4(2)	S3 P3—O13—La2 ^{ix}	157.1(5)
O2—La2—O3	131.4(5)	C8—C7—S3 P3	109.3(6)
O6—S1 P1—O5	113.6(4)	C8—C7—S3 P3	109.3(6)
O6—S1 P1—O7	111.6(5)	C9—C8—C8 ^x	119.6(6)
O5—S1 P1—O7	109.0(5)	C9—C8—C7	117.1(8)
O6—S1 P1—C1	109.5(4)	C8 ^x —C8—C7	123.2(5)
O5—S1 P1—C1	106.4(4)	C8—C9—C8 ^{xi}	120.9(12)

Tabelle 7-4: Anisotrope Auslenkungsparameter in Å² für [La₄(H₂L11)₃(H₂O)₈] \cdot xH₂O.

[La ₄ (H ₂ L11) ₃ (H ₂ O) ₈] \cdot xH ₂ O						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
La1	0.0373(4)	0.0248(3)	0.0338(4)	0.00000	0.0147(3)	0.00000
La2	0.0312(4)	0.0301(4)	0.0450(4)	0.00000	0.0150(3)	0.00000
O1	0.052(5)	0.041(5)	0.042(5)	0.00000	0.017(4)	0.00000
O2	0.054(6)	0.066(7)	0.042(5)	0.00000	0.020(5)	0.00000
O3	0.135(14)	0.066(9)	0.100(11)	0.00000	0.073(11)	0.00000
O4	0.137(13)	0.087(11)	0.084(9)	0.00000	0.08(1)	0.00000
S1	0.0339(10)	0.0291(10)	0.0469(12)	0.0024(8)	0.0182(9)	-0.0001(9)
P1	0.0339(10)	0.0291(10)	0.0469(12)	0.0024(8)	0.0182(9)	-0.0001(9)
O5	0.041(3)	0.034(4)	0.088(5)	0.007(3)	0.022(4)	-0.007(4)
O6	0.042(3)	0.036(4)	0.079(5)	-0.003(3)	0.026(3)	0.010(3)
O7	0.054(4)	0.087(7)	0.048(4)	0.017(4)	0.023(3)	0.014(4)
C1	0.036(4)	0.029(4)	0.044(4)	-0.001(3)	0.019(3)	-0.008(3)
C2	0.034(4)	0.030(4)	0.038(4)	-0.001(3)	0.020(3)	-0.002(3)
C3	0.033(5)	0.035(6)	0.038(6)	0.00000	0.015(5)	0.00000
C4	0.035(5)	0.022(5)	0.041(6)	0.00000	0.020(5)	0.00000
C5	0.029(3)	0.027(4)	0.040(4)	0.001(3)	0.015(3)	0.001(3)
C6	0.044(4)	0.027(4)	0.050(5)	0.001(3)	0.027(4)	0.003(4)
S2	0.0408(11)	0.0304(11)	0.0435(11)	-0.0016(8)	0.0221(9)	-0.0002(9)
P2	0.0408(11)	0.0304(11)	0.0435(11)	-0.0016(8)	0.0221(9)	-0.0002(9)
O8	0.060(4)	0.039(4)	0.063(4)	-0.005(3)	0.035(4)	0.005(3)
O9	0.045(3)	0.042(4)	0.068(4)	0.006(3)	0.026(3)	0.002(3)
O10	0.052(4)	0.063(5)	0.051(4)	-0.011(3)	0.030(3)	-0.003(3)
S3	0.0447(12)	0.0355(12)	0.0395(11)	-0.0031(9)	0.0120(9)	-0.0040(9)
P3	0.0447(12)	0.0355(12)	0.0395(11)	-0.0031(9)	0.0120(9)	-0.0040(9)
O11	0.056(4)	0.040(4)	0.049(4)	0.000(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
O12	0.077(6)	0.149(11)	0.064(5)	-0.043(6)	0.046(5)	-0.033(6)
O13	0.049(4)	0.043(4)	0.048(4)	0.005(3)	0.008(3)	0.004(3)
C7	0.042(4)	0.033(4)	0.036(4)	0.006(4)	0.005(4)	0.002(3)
C8	0.038(4)	0.030(4)	0.036(4)	0.000(3)	0.008(3)	-0.002(3)
C9	0.036(6)	0.038(7)	0.031(5)	0.00000	0.006(5)	0.00000

Tabelle 7-5: Bindungslängen der Atome in [La₄(H₃L12)₃(H₂O)₈] \cdot 10H₂O. Symmetrie Kennzahl: (i) x, -y, z; (ii) -0.5+x, -0.5+y, z; (iii) -0.5+x, 0.5-y, z; (iv) x, 1-y, z; (v) x, -1+y, z; (vi) -0.5+x, 0.5+y, z; (vii) 0.5+x, -0.5+y, z; (viii) 0.5+x, 0.5+y, z; (ix) x, 1+y, z; (x) 1-x, y, 2-z; (xi) 1-x, 1-y, 1-z; (xii) 1.5-x, 0.5-y, 1-z; (xiii) 1.5-x, 0.5+y, 2-z; (xiv) 0.5+x, 1.5-y, z; (xv) 0.5-x, 0.5+y, 2-z.

[La ₄ (H ₃ L12) ₃ (H ₂ O) ₈] \cdot 10H ₂ O			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
La1—O9	2.405(4)	P1 S1—C5	1.801(5)
La1—O9 ⁱ	2.405(4)	P2 S2—O8	1.547(5)
La1—O3 ⁱⁱ	2.471(4)	P2 S2—O7	1.490(4)
La1—O3 ⁱⁱⁱ	2.471(4)	P2 S2—O9	1.479(4)
La1—O5 ^{iv}	2.496(4)	P2 S2—C4	1.793(5)
La1—O5 ^v	2.496(4)	P3 S3—O5	1.499(4)
La1—O10	2.612(5)	P3 S3—O6	1.489(4)

La1—O12	2.748(7)	P3 S3—O4	1.531(5)
La2—O7	2.387(4)	P3 S3—C7	1.805(5)
La2—O7 ^{iv}	2.387(4)	O1—La2 ^{vii}	2.486(4)
La2—O6	2.464(4)	O3—La1 ^{viii}	2.471(4)
La2—O6 ^{iv}	2.464(4)	O5—La1 ^{ix}	2.496(4)
La2—O1 ⁱⁱⁱ	2.486(4)	C1—C2	1.382(5)
La2—O1 ^{vi}	2.486(4)	C1—C2 ⁱ	1.382(5)
La2—O11	2.664(6)	C2—C3	1.408(6)
La2—O13	2.734(9)	C2—C4	1.501(6)
P1 S1—O1	1.488(4)	C3—C6	1.385(5)
P1 S1—O3	1.488(4)	C3—C5	1.511(6)
P1 S1—O2	1.560(4)	C6—C3 ⁱ	1.385(5)
P1 S1—C5	1.801(5)	C7—C8	1.517(6)
P2 S2—O9	1.479(4)	C8—C9	1.379(5)
P2 S2—O7	1.490(4)	C8—C8 ^x	1.406(9)
P2 S2—C4	1.793(5)	C9—C8 ^{iv}	1.379(5)
P2 S2—O8	1.547(5)	O2—O11 ^{vii}	4.6068(83)
P3 S3—O6	1.489(4)	O2—O11 ^{xi}	2.9559(40)
P3 S3—O5	1.499(4)	O2—O2 ^{xii}	3.9234(81)
P3 S3—O4	1.531(5)	P3 S3—O13 ^{xiii}	8.7820(82)
P3 S3—C7	1.805(5)	O4—O13 ^{xiii}	7.3234(89)
P1 S1—O1	1.488(4)	O4—C7 ^{xiv}	7.4741(97)
P1 S1—O3	1.488(4)	C7—C7 ^{xv}	10.8618(97)
P1 S1—O2	1.560(4)	O2 ^{xvi} —O10 ^{vi}	3.0233(64)

Tabelle 7-6: Bindungswinkel der Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Symmetrie Kennzahl: (i) x, -y, z; (ii) -0.5+x, -0.5+y, z; (iii) -0.5+x, 0.5-y, z; (iv) x, 1-y, z; (v) x, -1+y, z; (vi) -0.5+x, 0.5+y, z; (vii) 0.5+x, -0.5+y, z; (viii) 0.5+x, 0.5+y, z; (ix) x, 1+y, z; (x) 1-x, y, 2-z; (xi) 1-x, 1-y, 1-z; (xii) 1.5-x, 0.5-y, 1-z; (xiii) 1.5-x, 0.5+y, 2-z; (xiv) 0.5+x, 1.5-y, z; (xv) 0.5-x, 0.5+y, 2-z; (xvi) 0.5-x, 0.5+y, 1-z.

$[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L12})_3(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$			
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O9—La1—O9 ⁱ	88.77(18)	O2—P1 S1—C5	104.7(2)
O9—La1—O3 ⁱⁱ	147.24(14)	O9—P2 S2—O7	115.3(3)
O9 ⁱ —La1—O3 ⁱⁱ	87.75(13)	O9—P2 S2—C4	110.3(2)
O9—La1—O3 ⁱⁱⁱ	87.75(13)	O7—P2 S2—C4	107.0(2)
O9 ⁱ —La1—O3 ⁱⁱⁱ	147.24(14)	O9—P2 S2—O8	109.6(3)
O3 ⁱⁱ —La1—O3 ⁱⁱⁱ	77.98(18)	O7—P2 S2—O8	108.8(3)
O9—La1—O5 ^{iv}	82.77(13)	C4—P2 S2—O8	105.4(3)
O9 ⁱ —La1—O5 ^{iv}	138.36(14)	O6—P3 S3—O5	115.4(2)
O3 ⁱⁱ —La1—O5 ^{iv}	119.87(14)	O6—P3 S3—O4	111.1(3)
O3 ⁱⁱⁱ —La1—O5 ^{iv}	73.30(14)	O5—P3 S3—O4	108.8(3)
O9—La1—O5 ^v	138.36(14)	O6—P3 S3—C7	107.9(2)
O9 ⁱ —La1—O5 ^v	82.77(13)	O5—P3 S3—C7	107.1(2)
O3 ⁱⁱ —La1—O5 ^v	73.30(14)	O4—P3 S3—C7	106.0(3)
O3 ⁱⁱⁱ —La1—O5 ^v	119.87(14)	O1—P1 S1—O3	115.7(2)
O5 ^{iv} —La1—O5 ^v	77.24(17)	O1—P1 S1—O2	108.2(2)
O9—La1—O10	76.42(13)	O3—P1 S1—O2	109.3(2)
O9 ⁱ —La1—O10	76.42(13)	O1—P1 S1—C5	109.1(2)

O3 ⁱⁱ —La1—O10	71.10(13)	O3—P1 S1—C5	109.3(2)
O3 ⁱⁱⁱ —La1—O10	71.10(13)	O2—P1 S1—C5	104.7(2)
O5 ^{iv} —La1—O10	139.11(10)	O8—P2 S2—O7	108.8(3)
O5 ^v —La1—O10	139.11(10)	O8—P2 S2—O9	109.6(3)
O9—La1—O12	70.38(15)	O7—P2 S2—O9	115.3(3)
O9 ⁱ —La1—O12	70.38(15)	O8—P2 S2—C4	105.4(3)
O3 ⁱⁱ —La1—O12	137.60(11)	O7—P2 S2—C4	107.0(2)
O3 ⁱⁱⁱ —La1—O12	137.60(11)	O9—P2 S2—C4	110.3(2)
O5 ^{iv} —La1—O12	68.37(16)	O5—P3 S3—O6	115.4(2)
O5 ^v —La1—O12	68.37(16)	O5—P3 S3—O4	108.8(3)
O10—La1—O12	132.8(2)	O6—P3 S3—O4	111.1(3)
O7—La2—O7 ^{iv}	80.6(2)	O5—P3 S3—C7	107.1(2)
O7—La2—O6	141.53(17)	O6—P3 S3—C7	107.9(2)
O7 ^{iv} —La2—O6	85.77(14)	O4—P3 S3—C7	106.0(3)
O7—La2—O6 ^{iv}	85.77(14)	P1 S1—O1—La2 ^{vii}	150.8(2)
O7 ^{iv} —La2—O6 ^{iv}	141.53(17)	P1 S1—O1—La2 ^{vii}	150.8(2)
O6—La2—O6 ^{iv}	82.91(17)	P1 S1—O3—La1 ^{viii}	154.0(2)
O7—La2—O1 ⁱⁱⁱ	85.18(15)	P1 S1—O3—La1 ^{viii}	154.0(2)
O7 ^{iv} —La2—O1 ⁱⁱⁱ	139.95(15)	P2 S2—O9—La1	173.5(3)
O6—La2—O1 ⁱⁱⁱ	125.73(13)	P2 S2—O9—La1	173.5(3)
O6 ^{iv} —La2—O1 ⁱⁱⁱ	73.42(13)	P3 S3—O5—La1 ^{ix}	139.6(2)
O7—La2—O1 ^{vi}	139.96(15)	P3 S3—O5—La1 ^{ix}	139.6(2)
O7 ^{iv} —La2—O1 ^{vi}	85.18(15)	P3 S3—O6—La2	161.6(3)
O6—La2—O1 ^{vi}	73.42(13)	P3 S3—O6—La2	161.6(3)
O6 ^{iv} —La2—O1 ^{vi}	125.73(13)	P2 S2—O7—La2	148.8(3)
O1 ⁱⁱⁱ —La2—O1 ^{vi}	82.06(18)	P2 S2—O7—La2	148.8(3)
O7—La2—O11	71.07(16)	C2—C1—C2 ⁱ	123.9(5)
O7 ^{iv} —La2—O11	71.06(16)	C1—C2—C3	118.1(4)
O6—La2—O11	136.87(9)	C1—C2—C4	118.4(4)
O6 ^{iv} —La2—O11	136.87(9)	C3—C2—C4	123.5(4)
O1 ⁱⁱⁱ —La2—O11	68.92(14)	C6—C3—C2	118.3(4)
O1 ^{vi} —La2—O11	68.92(14)	C6—C3—C5	118.9(4)
O7—La2—O13	73.5(2)	C2—C3—C5	122.7(4)
O7 ^{iv} —La2—O13	73.5(2)	C2—C4—P2 S2	111.2(3)
O6—La2—O13	68.1(2)	C2—C4—P2 S2	111.2(3)
O6 ^{iv} —La2—O13	68.1(2)	C3—C5—P1 S1	113.0(3)
O1 ⁱⁱⁱ —La2—O13	136.91(11)	C3—C5—P1 S1	113.0(3)
O1 ^{vi} —La2—O13	136.91(11)	C3—C6—C3 ⁱ	123.4(5)
O11—La2—O13	133.0(3)	C8—C7—P3 S3	110.3(4)
O1—P1 S1—O3	115.7(2)	C8—C7—P3 S3	110.3(4)
O1—P1 S1—O2	108.2(2)	C9—C8—C8 ^x	118.2(3)
O3—P1 S1—O2	109.3(2)	C9—C8—C7	118.6(4)
O1—P1 S1—C5	109.1(2)	C8 ^x —C8—C7	122.9(3)
O3—P1 S1—C5	109.3(2)	C8 ^{iv} —C9—C8	123.5(6)

Tabelle 7-7: Anisotrope Auslenkungsparameter in Å² für [La₄(H₃L12)₃(H₂O)₈] \cdot 10H₂O.

[La ₄ (H ₃ L12) ₃ (H ₂ O) ₈] \cdot 10H ₂ O						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
La1	0.0321(2)	0.02024(19)	0.02863(19)	0.00000	0.01509(16)	0.00000
La2	0.0363(2)	0.0222(2)	0.0375(2)	0.00000	0.02285(17)	0.00000
S1	0.0305(6)	0.0245(6)	0.0400(6)	-0.0011(4)	0.0164(5)	-0.0004(4)
S2	0.0394(6)	0.0238(6)	0.0465(7)	-0.0007(4)	0.0274(6)	-0.0023(4)
S3	0.0539(8)	0.0273(6)	0.0351(6)	0.0008(4)	0.0240(6)	0.0029(4)
P1	0.0305(6)	0.0245(6)	0.0400(6)	-0.0011(4)	0.0164(5)	-0.0004(4)
P2	0.0394(6)	0.0238(6)	0.0465(7)	-0.0007(4)	0.0274(6)	-0.0023(4)
P3	0.0539(8)	0.0273(6)	0.0351(6)	0.0008(4)	0.0240(6)	0.0029(4)
O1	0.0479(19)	0.0369(17)	0.057(2)	0.0067(15)	0.0318(18)	0.0024(16)
O2	0.0375(19)	0.044(2)	0.048(2)	-0.0053(13)	0.0186(17)	0.0024(14)
O3	0.0481(19)	0.0352(18)	0.059(2)	-0.0101(16)	0.0271(18)	-0.0064(17)
O9	0.058(2)	0.0345(17)	0.062(2)	-0.0093(15)	0.0414(19)	-0.0070(16)
O5	0.083(3)	0.0308(17)	0.049(2)	0.0051(17)	0.043(2)	0.0042(15)
O6	0.079(3)	0.0304(16)	0.049(2)	0.0012(17)	0.041(2)	-0.0002(15)
O7	0.096(3)	0.0327(18)	0.106(3)	0.020(2)	0.082(3)	0.014(2)
O8	0.049(2)	0.098(4)	0.056(3)	-0.011(2)	0.024(2)	-0.025(2)
C1	0.030(3)	0.028(3)	0.034(3)	0.00000	0.019(2)	0.00000
C2	0.033(2)	0.0276(19)	0.033(2)	0.0006(16)	0.0189(17)	0.0012(16)
C3	0.0328(19)	0.0260(19)	0.039(2)	-0.0037(16)	0.0204(18)	-0.0025(16)
O4	0.049(3)	0.122(5)	0.053(3)	-0.009(2)	0.019(2)	0.024(3)
C4	0.037(2)	0.0276(18)	0.040(2)	0.0045(18)	0.0233(19)	0.0049(18)
C5	0.036(2)	0.0278(19)	0.053(3)	-0.0030(18)	0.025(2)	-0.007(2)
C6	0.026(3)	0.028(3)	0.043(3)	0.00000	0.019(3)	0.00000
C7	0.054(3)	0.0295(19)	0.033(2)	0.003(2)	0.022(2)	0.0020(18)
C8	0.054(3)	0.027(2)	0.032(2)	0.0045(19)	0.021(2)	0.0023(17)
C9	0.048(4)	0.032(3)	0.028(3)	0.00000	0.019(3)	0.00000
O10	0.048(3)	0.044(3)	0.039(3)	0.00000	0.022(2)	0.00000
O11	0.061(3)	0.061(4)	0.039(3)	0.00000	0.022(3)	0.00000
O12	0.052(3)	0.067(4)	0.063(4)	0.00000	0.018(3)	0.00000
O13	0.057(4)	0.104(7)	0.112(7)	0.00000	0.024(5)	0.00000

Tabelle 7-8: Bindungslängen der Atome in [La₄(H₂L13)₃(H₂O)₈] \cdot 15H₂O. Symmetrie Kennzahl: (i) x, 1-y, z; (ii) 0.5+x, 0.5-y, z; (iii) 0.5+x, 0.5+y, z; (iv) x, -y, z; (v) x, -1+y, z; (vi) 0.5+x, -0.5+y, z; (vii) -0.5+x, -0.5+y, z; (viii) -0.5+x, 0.5+y, z; (ix) x, 1+y, z; (x) 2-x, y, 2-z; (xi) x, 2-y, z.

[La ₄ (H ₂ L13) ₃ (H ₂ O) ₈] \cdot 15H ₂ O			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
La1—O6	2.425(2)	C3—C2 ⁱ	1.391(3)
La1—O6 ⁱ	2.425(2)	C4—C5	1.392(3)
La1—O11	2.486(2)	C4—C5 ⁱ	1.392(3)
La1—O11 ⁱ	2.486(2)	C5—C6	1.508(4)
La1—O8 ⁱⁱ	2.477(2)	C6—S2 P2	1.793(3)

La1—O8 ⁱⁱⁱ	2.477(2)	C6—S2 P2	1.793(3)
La1—O1	2.626(3)	S2 P2—O8	1.483(2)
La1—O4	2.696(4)	S2 P2—O9	1.474(2)
La2—O5 ^{iv}	2.398(2)	S2 P2—O10	1.515(2)
La2—O5	2.398(2)	S2 P2—O8	1.483(2)
La2—O13 ⁱ	2.472(2)	S2 P2—O9	1.474(2)
La2—O13 ^v	2.472(2)	S2 P2—O10	1.515(2)
La2—O9 ^{vi}	2.489(2)	O8—La1 ^{vii}	2.477(2)
La2—O9 ⁱⁱ	2.489(2)	O9—La2 ^{viii}	2.489(2)
La2—O2	2.638(3)	S3 P3—O13	1.478(2)
La2—O3	2.653(4)	S3 P3—O11	1.480(2)
S1 P1—O6	1.469(2)	S3 P3—O12	1.499(3)
S1 P1—O5	1.482(2)	S3 P3—C7	1.795(3)
S1 P1—O7	1.515(3)	S3 P3—O13	1.478(2)
S1 P1—C1	1.787(3)	S3 P3—O11	1.480(2)
S1 P1—O6	1.469(2)	S3 P3—O12	1.499(3)
S1 P1—O5	1.482(2)	S3 P3—C7	1.795(3)
S1 P1—O7	1.515(3)	O13—La2 ^{ix}	2.472(2)
S1 P1—C1	1.787(3)	C7—C8	1.505(4)
C1—C2	1.498(4)	C8—C8 ^x	1.406(5)
C2—C3	1.391(3)	C8—C9	1.389(3)
C2—C5	1.397(4)	C9—C8 ^{xi}	1.389(3)

Tabelle 7-9: Bindungswinkel der Atome in $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L13})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Symmetrie Kennzahl (i) $x, 1-y, z$; (ii) $0.5+x, 0.5-y, z$; (iii) $0.5+x, 0.5+y, z$; (iv) $x, -y, z$; (v) $x, -1+y, z$; (vi) $0.5+x, -0.5+y, z$; (vii) $-0.5+x, -0.5+y, z$; (viii) $-0.5+x, 0.5+y, z$; (ix) $x, 1+y, z$; (x) $2-x, y, 2-z$; (xi) $x, 2-y, z$.

[La ₄ (H ₂ L13) ₃ (H ₂ O) ₈] ₃ ·15H ₂ O			
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O6—La1—O6 ⁱ	88.22(11)	O7—S1 P1—C1	106.49(14)
O6—La1—O11	138.88(9)	O6—S1 P1—O5	114.09(15)
O6 ⁱ —La1—O11	81.70(8)	O6—S1 P1—O7	111.25(16)
O6—La1—O11 ⁱ	81.70(8)	O5—S1 P1—O7	109.48(15)
O6 ⁱ —La1—O11 ⁱ	138.88(9)	O6—S1 P1—C1	108.76(13)
O11—La1—O11 ⁱ	80.31(11)	O5—S1 P1—C1	106.38(13)
O6—La1—O8 ⁱⁱ	85.47(8)	O7—S1 P1—C1	106.49(14)
O6 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱ	144.50(8)	S1 P1—O5—La2	148.09(14)
O11—La1—O8 ⁱⁱ	124.04(9)	S1 P1—O5—La2	148.09(14)
O11 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱ	74.47(8)	S1 P1—O6—La1	174.11(14)
O6—La1—O8 ⁱⁱⁱ	144.50(8)	S1 P1—O6—La1	174.11(14)
O6 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	85.47(8)	C2—C1—S1 P1	110.94(18)
O11—La1—O8 ⁱⁱⁱ	74.47(9)	C2—C1—S1 P1	110.94(18)
O11 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	124.04(9)	C3—C2—C5	118.5(2)
O8 ⁱⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	79.82(11)	C3—C2—C1	117.7(2)
O6—La1—O1	74.35(8)	C5—C2—C1	123.6(2)
O6 ⁱ —La1—O1	74.35(8)	C2—C3—C2 ⁱ	123.0(3)

O11—La1—O1	138.47(6)	C5—C4—C5 ⁱ	123.1(3)
O11 ⁱ —La1—O1	138.47(6)	C2—C5—C4	118.4(3)
O8 ⁱⁱ —La1—O1	70.31(8)	C2—C5—C6	123.0(2)
O8 ⁱⁱⁱ —La1—O1	70.31(8)	C4—C5—C6	118.5(2)
O6—La1—O4	70.42(11)	C5—C6—S2 P2	111.86(19)
O6 ⁱ —La1—O4	70.42(11)	C5—C6—S2 P2	111.86(19)
O11—La1—O4	68.63(11)	O8—S2 P2—O9	114.72(14)
O11 ⁱ —La1—O4	68.63(11)	O8—S2 P2—O10	110.42(13)
O8 ⁱⁱ —La1—O4	138.08(6)	O9—S2 P2—O10	109.27(15)
O8 ⁱⁱⁱ —La1—O4	138.08(7)	O8—S2 P2—C6	107.95(13)
O1—La1—O4	130.11(15)	O9—S2 P2—C6	108.33(13)
O5 ^{iv} —La2—O5	81.83(11)	O10—S2 P2—C6	105.73(14)
O5 ^{iv} —La2—O13 ⁱ	143.63(9)	O8—S2 P2—O9	114.72(14)
O5—La2—O13 ⁱ	86.47(8)	O8—S2 P2—O10	110.42(13)
O5 ^{iv} —La2—O13 ^v	86.47(8)	O9—S2 P2—O10	109.27(15)
O5—La2—O13 ^v	143.64(9)	O8—S2 P2—C6	107.95(13)
O13 ⁱ —La2—O13 ^v	82.86(11)	O9—S2 P2—C6	108.33(13)
O5 ^{iv} —La2—O9 ^{vi}	84.56(8)	O10—S2 P2—C6	105.73(14)
O5—La2—O9 ^{vi}	139.87(8)	S2 P2—O8—La1 ^{vii}	157.00(15)
O13 ⁱ —La2—O9 ^{vi}	124.17(8)	S2 P2—O8—La1 ^{vii}	157.00(15)
O13 ^v —La2—O9 ^{vi}	72.14(8)	S2 P2—O9—La2 ^{viii}	152.26(15)
O5 ^{iv} —La2—O9 ⁱⁱ	139.87(8)	S2 P2—O9—La2 ^{viii}	152.26(15)
O5—La2—O9 ⁱⁱ	84.56(8)	O13—S3 P3—O11	113.43(15)
O13 ⁱ —La2—O9 ⁱⁱ	72.14(8)	O13—S3 P3—O12	110.12(19)
O13 ^v —La2—O9 ⁱⁱ	124.17(8)	O11—S3 P3—O12	112.18(18)
O9 ^{vi} —La2—O9 ⁱⁱ	82.01(11)	O13—S3 P3—C7	107.29(14)
O5 ^{iv} —La2—O2	70.60(8)	O11—S3 P3—C7	106.43(14)
O5—La2—O2	70.60(8)	O12—S3 P3—C7	106.99(16)
O13 ⁱ —La2—O2	136.42(6)	O13—S3 P3—O11	113.43(15)
O13 ^v —La2—O2	136.42(6)	O13—S3 P3—O12	110.12(19)
O9 ^{vi} —La2—O2	69.28(8)	O11—S3 P3—O12	112.18(18)
O9 ⁱⁱ —La2—O2	69.28(8)	O13—S3 P3—C7	107.29(14)
O5 ^{iv} —La2—O3	73.40(11)	O11—S3 P3—C7	106.43(14)
O5—La2—O3	73.40(11)	O12—S3 P3—C7	106.99(16)
O13 ⁱ —La2—O3	70.27(11)	S3 P3—O11—La1	143.55(15)
O13 ^v —La2—O3	70.27(11)	S3 P3—O11—La1	143.55(15)
O9 ^{vi} —La2—O3	137.14(7)	S3 P3—O13—La2 ^{ix}	157.48(16)
O9 ⁱⁱ —La2—O3	137.14(7)	S3 P3—O13—La2 ^{ix}	157.48(16)
O2—La2—O3	131.71(14)	C8—C7—S3 P3	110.32(19)
O6—S1 P1—O5	114.09(15)	C8—C7—S3 P3	110.32(19)
O6—S1 P1—O7	111.25(16)	C8 ^x —C8—C9	118.58(19)
O5—S1 P1—O7	109.48(15)	C8 ^x —C8—C7	122.79(16)
O6—S1 P1—C1	108.76(13)	C9—C8—C7	118.5(3)
O5—S1 P1—C1	106.38(13)	C8 ^{xi} —C9—C8	122.8(4)

Tabelle 7-10: Anisotrope Auslenkungsparameter in Å² für [La₄(H₂L13)₃(H₂O)₈] \cdot 15H₂O.

[La ₄ (H ₂ L13) ₃ (H ₂ O) ₈] \cdot 15H ₂ O						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
La1	0.02220(12)	0.01352(11)	0.01759(11)	0.00000	0.00830(9)	0.00000
La2	0.01546(11)	0.01569(12)	0.02665(13)	0.00000	0.00796(9)	0.00000
O1	0.0351(17)	0.0399(18)	0.0247(15)	0.00000	0.0088(13)	0.00000
O2	0.0323(16)	0.0436(19)	0.0264(15)	0.00000	0.0116(13)	0.00000
O3	0.096(4)	0.054(3)	0.066(3)	0.00000	0.059(3)	0.00000
O4	0.099(4)	0.072(3)	0.062(3)	0.00000	0.059(3)	0.00000
S1	0.0191(3)	0.0160(3)	0.0286(3)	0.0018(2)	0.0121(3)	0.0012(2)
P1	0.0191(3)	0.0160(3)	0.0286(3)	0.0018(2)	0.0121(3)	0.0012(2)
O5	0.0296(11)	0.0225(11)	0.0559(14)	0.0044(9)	0.0179(11)	-0.0066(10)
O6	0.024(1)	0.0266(11)	0.0569(15)	-0.0007(9)	0.0149(10)	0.0089(10)
O7	0.0418(13)	0.0640(18)	0.0313(12)	0.0140(12)	0.0189(11)	0.0101(11)
C1	0.0186(11)	0.0186(12)	0.0274(13)	-0.0003(9)	0.011(1)	-0.0034(10)
C2	0.0174(11)	0.0156(11)	0.0213(12)	0.0013(9)	0.0086(10)	0.0001(9)
C3	0.0153(16)	0.0203(17)	0.0227(17)	0.00000	0.0105(14)	0.00000
C4	0.0188(16)	0.0211(17)	0.0248(18)	0.00000	0.0143(15)	0.00000
C5	0.0164(11)	0.0167(12)	0.0229(12)	-0.0005(9)	0.0088(10)	0.0018(9)
C6	0.0234(12)	0.0173(12)	0.0311(14)	0.0028(10)	0.0169(11)	0.0041(11)
S2	0.0253(3)	0.0172(3)	0.0255(3)	-0.0016(2)	0.0153(3)	-0.0009(2)
P2	0.0253(3)	0.0172(3)	0.0255(3)	-0.0016(2)	0.0153(3)	-0.0009(2)
O8	0.0408(12)	0.0268(11)	0.0432(12)	-0.0051(9)	0.0272(11)	0.0015(9)
O9	0.0286(11)	0.0272(11)	0.0503(14)	0.0040(9)	0.0195(10)	-0.0017(10)
O10	0.0414(13)	0.0463(15)	0.0322(12)	-0.0124(10)	0.0242(10)	-0.0049(10)
S3	0.0261(3)	0.0214(3)	0.0207(3)	-0.0028(3)	0.0062(3)	-0.0026(2)
P3	0.0261(3)	0.0214(3)	0.0207(3)	-0.0028(3)	0.0062(3)	-0.0026(2)
O11	0.0407(13)	0.0257(11)	0.0347(12)	-0.0012(9)	0.0015(10)	-0.0033(9)
O12	0.0443(15)	0.119(3)	0.0433(15)	-0.0334(17)	0.0284(13)	-0.0303(17)
O13	0.0345(12)	0.0248(11)	0.0357(12)	0.0024(9)	0.0025(10)	0.0011(9)
C7	0.0261(13)	0.0197(12)	0.0208(12)	0.0023(10)	0.0055(11)	-0.0008(10)
C8	0.0213(12)	0.0197(13)	0.0190(12)	0.0011(10)	0.0039(10)	-0.0015(10)
C9	0.0243(18)	0.0228(18)	0.0169(16)	0.00000	0.0062(14)	0.00000

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) th1-fertig

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: th1-fertig

Bond precision: C-C = 0.0064 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=20.119(4) b=11.344(2) c=19.785(4)
 alpha=90 beta=124.36(3) gamma=90

Temperature: 293 K

	Calculated	Reported
Volume	3727.6(18)	3727.4(17)
Space group	C 2/m	C 2/m
Hall group	-C 2y	-C 2y
Moiety formula	C30 H30 La4 O44 P9 S3	?
Sum formula	C30 H30 La4 O44 P9 S3	C30 H30 La4 O44 P9 S3
Mr	2025.09	2025.09
Dx, g cm ⁻³	1.804	1.804
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	2.612	2.612
F000	1946.0	1946.0
F000'	1947.31	
h, k, lmax	26, 14, 25	26, 14, 25
Nref	4515	4474
Tmin, Tmax	0.731, 0.868	0.500, 0.791
Tmin'	0.632	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.500 Tmax=0.791
AbsCorr = NUMERICAL

Data completeness= 0.991 Theta(max) = 27.535

R(reflections)= 0.0477(4061) wR2(reflections)= 0.1394(4474)

S = 1.026 Npar= 244

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level APLAT601_ALERT_2_A Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of . 1023 Ang3

Alert level C

PLAT241_ALERT_2_C	High	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	0009	Check
PLAT241_ALERT_2_C	High	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	000A	Check
PLAT241_ALERT_2_C	High	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	000E	Check
PLAT241_ALERT_2_C	High	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	000F	Check
PLAT241_ALERT_2_C	High	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	000J	Check
PLAT242_ALERT_2_C	Low	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	La01	Check
PLAT242_ALERT_2_C	Low	'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	La02	Check
PLAT410_ALERT_2_C	Short	Intra H...H Contact H1A .. HmA .	1.99	Ang.
PLAT906_ALERT_3_C	Large	K value in the Analysis of Variance	2.759	Check
PLAT934_ALERT_3_C	Number of	(Iobs-Icalc)/SigmaW > 10 Outliers	1	Check
PLAT972_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.70A From La02	-2.35	eA-3
PLAT972_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.82A From La01	-2.31	eA-3
PLAT972_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.67A From La01	-1.96	eA-3
PLAT972_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.75A From La02	-1.82	eA-3
PLAT975_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.79A From O11	0.51	eA-3
PLAT975_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.65A From O10	0.46	eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.56A From O00A	-0.46	eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check	Calcd Residual Density 0.82A From O00B	-0.43	eA-3
PLAT978_ALERT_2_C	Number	C-C Bonds with Positive Residual Density.	0	Info

Alert level G

PLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension	2	Info
PLAT013_ALERT_1_G	N.O.K. _shelx_hkl_checksum found in CIF	Please	Check
PLAT072_ALERT_2_G	SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large	0.10	Report
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large	10.30	Why ?
PLAT128_ALERT_4_G	Alternate Setting for Input Space Group C2/m	I2/m	Note
PLAT164_ALERT_4_G	Nr. of Refined C-H H-Atoms in Heavy-Atom Struct.	1	Note
PLAT199_ALERT_1_G	Reported _cell_measurement_temperature	293	Check
PLAT200_ALERT_1_G	Reported _diffrn_ambient_temperature	293	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P003 is Constrained at	0.75	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P004 is Constrained at	0.75	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P005 is Constrained at	0.75	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of S003 is Constrained at	0.25	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of S004 is Constrained at	0.25	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of S005 is Constrained at	0.25	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	13%	Note
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for O007	4.7	Degree
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for O009	7.4	Degree
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for O00B	1.7	Degree
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact C00P .. C00P ..	2.81	Ang.
PLAT720_ALERT_4_G	Number of Unusual/Non-Standard Labels	33	Note
PLAT764_ALERT_4_G	Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) .	1.10	Ratio
PLAT793_ALERT_4_G	The Model has Chirality at P005 (Centro SPGR)	S	Verify
PLAT793_ALERT_4_G	The Model has Chirality at S005 (Centro SPGR)	S	Verify
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for La01 (III)	3.31	Info
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for La02 (III)	3.36	Info
PLAT910_ALERT_3_G	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	1	Note
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	39	Note
PLAT961_ALERT_5_G	Dataset Contains no Negative Intensities	Please	Check

1 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully19 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight28 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

Check CIF [La₄(H₂L13)₃(H₂O)₈].15H₂O

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) lasspp_sq

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: lasspp_sq

Bond precision: C-C = 0.0034 A Wavelength=0.71073

Cell: a=20.041 (4) b=11.353 (2) c=18.712 (4)
 alpha=90 beta=118.44 (3) gamma=90

Temperature: 170 K

	Calculated	Reported
Volume	3743.7 (17)	3743.8 (16)
Space group	C 2/m	C 2/m
Hall group	-C 2y	-C 2y
Moiety formula	C15 H15 La2 O22 P3 S3 [+ solvent]	?
Sum formula	C15 H15 La2 O22 P3 S3 [+ solvent]	C15 H26 La2 O22 P3 S3
Mr	1014.18	1025.27
Dx, g cm ⁻³	1.799	1.819
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	2.620	2.621
F000	1952.0	1996.0
F000'	1953.45	
h, k, lmax	25, 14, 24	25, 14, 24
Nref	4499	4484
Tmin, Tmax	0.763, 0.839	0.599, 0.743
Tmin'	0.721	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.599 Tmax=0.743
AbsCorr = NUMERICAL

Data completeness= 0.997 Theta(max)= 27.449

R(reflections)= 0.0274 (4009) wR2(reflections)= 0.0748 (4484)

S = 1.067 Npar= 217

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

● Alert level C

CHEMW03_ALERT_2_C The ratio of given/expected molecular weight as calculated from the `_atom_site*` data lies outside the range 0.99 <> 1.01

From the CIF: `_cell_formula_units_Z` 4
From the CIF: `_chemical_formula_weight` 1025.27
TEST: Calculate formula weight from `_atom_site_*`

atom	mass	num	sum
C	12.01	15.00	180.16
H	1.01	15.00	15.12
O	16.00	22.00	351.98
P	30.97	3.00	92.92
S	32.07	3.00	96.20
La	138.91	2.00	277.81

Calculated formula weight 1014.20

PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 05 Check
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 06 Check
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 07 Check
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 010 Check
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 011 Check
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of 012 Check
PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of La1 Check
PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of La2 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance 2.405 Check
PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 2 Report
PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.91A From 03 0.73 eA-3
PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.85A From 03 0.41 eA-3
PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.69A From 01 0.41 eA-3
PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.89A From 04 0.41 eA-3
PLAT978_ALERT_2_C Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

● Alert level G

FORMU01_ALERT_2_G There is a discrepancy between the atom counts in the `_chemical_formula_sum` and the formula from the `_atom_site*` data.

Atom count from `_chemical_formula_sum`: C15 H26 La2 O22 P3 S3
Atom count from the `_atom_site` data: C15 H15 La2 O22 P3 S3

CELLZ01_ALERT_1_G Difference between formula and atom_site contents detected.

CELLZ01_ALERT_1_G WARNING: H atoms missing from atom site list. Is this intentional?
From the CIF: `_cell_formula_units_Z` 4
From the CIF: `_chemical_formula_sum` C15 H26 La2 O22 P3 S3
TEST: Compare cell contents of formula and atom_site data

atom	Z*formula	cif sites	diff
C	60.00	60.00	0.00
H	104.00	60.00	44.00
La	8.00	8.00	0.00
O	88.00	88.00	0.00
P	12.00	12.00	0.00
S	12.00	12.00	0.00

PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 2 Info
PLAT041_ALERT_1_G Calc. and Reported SumFormula Strings Differ Please Check
PLAT068_ALERT_1_G Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... Please Check
PLAT128_ALERT_4_G Alternate Setting for Input Space Group C2/m I2/m Note
PLAT171_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records 3 Report
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of S1 is Constrained at 0.5 Check

PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of S2	is Constrained at	0.5	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of S3	is Constrained at	0.5	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P1	is Constrained at	0.5	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P2	is Constrained at	0.5	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of P3	is Constrained at	0.5	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	(Resd 1) ..	7%	Note
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for	O8	0.0	Degree
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for	O9	0.0	Degree
PLAT395_ALERT_2_G	Deviating X-O-Y Angle from 120 Deg for	O13	0.0	Degree
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	C8 .. C8 ..	2.82	Ang.
PLAT605_ALERT_4_G	Largest Solvent Accessible VOID in the Structure		1038	A**3
PLAT764_ALERT_4_G	Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd)	.	1.10	Ratio
PLAT793_ALERT_4_G	The Model has Chirality at S3	(Centro SPGR)	R	Verify
PLAT793_ALERT_4_G	The Model has Chirality at P3	(Centro SPGR)	R	Verify
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for La1	(III)	3.28	Info
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for La2	(III)	3.38	Info
PLAT869_ALERT_4_G	ALERTS Related to the use of SQUEEZE Suppressed		!	Info
PLAT910_ALERT_3_G	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).		1	Note
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L=	0.600	12	Note

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
16 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
28 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

4 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
19 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
14 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
3 ALERT type 5 Informative message, check

7.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7-11: Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien	Hersteller
Imidazol	Abcr
2,5-Dimethylterephthalsäure	TCI
Aluminiumchlorid·6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Aluminiumnitrat·9H ₂ O	Walter-CMP
Galliumnitrat·H ₂ O	Abcr
Magnesiumchlorid·6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Magnesiumsulfat·7H ₂ O	Walter-CMP
Lanthannitrat·7H ₂ O	Abcr
Phosphonsäure	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	Grüssing
konz. Salzsäure	Walter-CMP
konz. Schwefelsäure	Walter-CMP
konz. Salpetersäure	VWR
konz. Essigsäure	Walter-CMP
Terephthalsäure	Sigma-Aldrich
Aminoterephthalsäure	TCI
Hydroxyterephthalsäure	Sigma-Aldrich
Methylterephthalsäure	Sigma-Aldrich
1,2,4-Benzoltricarbonsäure	TCI
4,4'-Sulfonyldibenzoessäure	Sigma-Aldrich
Nitrilotri(methylphosphonsäure)	Sigma-Aldrich
Ethanol	Walter-CMP
1,4-Butandiol	Sigma-Aldrich
Methanol	Walter-CMP
Aceton	Walter-CMP
Diethylether	Fischer Chemical

8 LITERATUR

1. I. Dincer, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2000**, 4, 157-175.
2. M. Z. Jacobson, *Energy Environ Sci.*, **2009**, 2, 148-173.
3. A. Demirbas, *Appl. Energy*, **2009**, 86, Supplement 1, S108-S117.
4. B. K. Sovacool, *Energy Sustain. Dev.*, **2012**, 16, 272-282.
5. A. Ali, R. A. Tufa, F. Macedonio, E. Curcio and E. Drioli, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2018**, 81, 1-21.
6. Y. Makarfi Isa and E. T. Ganda, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2018**, 81, 69-75.
7. J. P. Ram, H. Manghani, D. S. Pillai, T. S. Babu, M. Miyatake and N. Rajasekar, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2018**, 81, 149-160.
8. K. H. Solangi, M. R. Islam, R. Saidur, N. A. Rahim and H. Fayaz, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2011**, 15, 2149-2163.
9. C. E. Thomas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 6005-6020.
10. J. Bauman and M. Kazerani, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **2008**, 57, 760-769.
11. M. Wang, Z. Wang, X. Gong and Z. Guo, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 29, 573-588.
12. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 32, 810-853.
13. M. Balaish, A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 2801-2822.
14. D. Larcher and J. M. Tarascon, *Nat. Chem.*, **2015**, 7, 19-29.
15. J. W. Choi and D. Aurbach, *Nat. Rev. Mat.*, **2016**, 1, 16013.
16. A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu and Y.-S. Su, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 11751-11787.
17. O. Gröger, H. A. Gasteiger and J.-P. Suchsland, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, A2605-A2622.
18. S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 9349-9384.
19. G. A. Olah, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2692-2696.
20. J. J. Baschuk and X. Li, *Int. J. Energ. Res.*, **2001**, 25, 695-713.
21. S. C. Yeo and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 875-898.
22. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4535-4586.
23. O. Uensal, J. Kiefer, J. Baurmeister, J. Pawlik, W. Kraus and F. Jordt, Celanese Ventures Gmbh, **2002**, vol. WO2002071518 A1.
24. B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **2001**, 414, 345-352.
25. L. Zhang, S.-R. Chae, Z. Hendren, J.-S. Park and M. R. Wiesner, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 204-206, 87-97.
26. S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch and M. B. Mogensen, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10697-10734.
27. Y. Li, Y. Feng, X. Sun and Y. He, *Angew. Chem.*, **2017**, DOI: 10.1002/ange.201701816, n/a-n/a.
28. M. L. Perry and T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, S59-S67.
29. K. Sasaki, Y. Shiratori, S. Taniguchi and A. Hayashi, in *Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective*, eds. K. Sasaki, H.-W. Li, A. Hayashi, J. Yamabe, T. Ogura and S. M. Lyth, Springer Japan, Tokyo, **2016**, pp. 313-324.
30. G. Merle, M. Wessling and K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, **2011**, 377, 1-35.
31. P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos and W. Schmickler, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 13171-13174.
32. L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, E. F. Sitters and S. B. van der Molen, *J. Power Sources*, **1992**, 39, 369-373.
33. A. Amorelli, M. B. Wilkinson, P. Bedont, P. Capobianco, B. Marcenaro, F. Parodi and A. Torazza, *Energy*, **2004**, 29, 1279-1284.
34. A. Mehmeti, F. Santoni, M. Della Pietra and S. J. McPhail, *J. Power Sources*, **2016**, 308, 97-108.
35. S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Nature*, **2000**, 404, 265-267.
36. H. R. Ellamla, I. Staffell, P. Bujlo, B. G. Pollet and S. Pasupathi, *J. Power Sources*, **2015**, 293, 312-328.
37. M. W. Ellis, M. R. V. Spakovsky and D. J. Nelson, *Proceedings of the IEEE*, **2001**, 89, 1808-1818.
38. X. Li and A. Faghri, *J. Power Sources*, **2013**, 226, 223-240.

39. P. Joghee, J. N. Malik, S. Pylypenko and R. O'Hayre, *MRS Energy & Sustainability*, **2015**, 2.
40. M. Ahmed and I. Dincer, *Int. J. Energ. Res.*, **2011**, 35, 1213-1228.
41. A. Lindermeir, G. Rosenthal, U. Kunz and U. Hoffmann, *J. Power Sources*, **2004**, 129, 180-187.
42. M. G. Hosseini and R. Mahmoodi, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 500, 264-275.
43. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli and B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 73-81.
44. R. Schlögl, ed., *Chemical Energy Storage*, De Gruyter, Germany, **2012**.
45. Y. Tabata, K. Ishigure, K. Oshima and H. Sobue, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1964**, 2, 2445-2453.
46. G. W. Franklin and C. D. James, Google Patents, **1966**.
47. J. Baurmeister, F. Jordt, J. Kiefer, W. Kraus and O. Uensal, Google Patents, **2003**.
48. H. Löhn, Dissertation, University Darmstadt, **2010**.
49. R. Marschall, M. Sharifi and M. Wark, *Chem. Ing. Tech.*, **2011**, 83, 2177-2187.
50. K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1281-1288.
51. A. Schechter and R. F. Savinell, *Solid State Ion.*, **2002**, 147, 181-187.
52. S. Wasmus, A. Valeriu, G. D. Mateescu, D. A. Tryk and R. F. Savinell, *Solid State Ion.*, **1995**, 80, 87-92.
53. L. Qingfeng, H. A. Hjuler and N. J. Bjerrum, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4219-4226.
54. M. S. Miran, T. Yasuda, M. A. B. H. Susan, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 27631-27639.
55. Q. Tang, H. Cai, S. Yuan, X. Wang and W. Yuan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 1016-1026.
56. K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 361-380.
57. M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi and T. Ida, *Macromolecules*, **2014**, 47, 7469-7476.
58. F. M. Vichi, M. T. Colomer and M. A. Anderson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, 2, 313-316.
59. E. M. Tsui, M. M. Cortalezzi and M. R. Wiesner, *J. Membr. Sci.*, **2007**, 306, 8-15.
60. S. M. Haile, *Acta Mater.*, **2003**, 51, 5981-6000.
61. M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilkening and M. Wark, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 7781-7786.
62. L. Yang, B. Tang and P. Wu, *J. Mat. Chem. A*, **2015**, 3, 15838-15842.
63. C. S. Karthikeyan, S. P. Nunes, L. A. S. A. Prado, M. L. Ponce, H. Silva, B. Ruffmann and K. Schulte, *J. Membr. Sci.*, **2005**, 254, 139-146.
64. M. Casciola, G. Alberti, A. Ciarletta, A. Cruccolini, P. Piaggio and M. Pica, *Solid State Ion.*, **2005**, 176, 2985-2989.
65. B. Wu, X. Lin, L. Ge, L. Wu and T. Xu, *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 143-145.
66. X. Liang, F. Zhang, W. Feng, X. Zou, C. Zhao, H. Na, C. Liu, F. Sun and G. Zhu, *Chem. Science*, **2013**, 4, 983-992.
67. J. A. Hurd, R. Vaidyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski and G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 705-710.
68. P. Ramaswamy, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5913-5932.
69. X. Liang, F. Zhang, W. Feng, X. Zou, C. Zhao, H. Na, C. Liu, F. Sun and G. Zhu, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 983-992.
70. X.-Y. Dong, J.-J. Li, Z. Han, P.-G. Duan, L.-K. Li and S.-Q. Zang, *J. Mat. Chem. A*, **2017**, 5, 3464-3474.
71. A.-L. Li, Q. Gao, J. Xu and X.-H. Bu, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 344, 54-82.
72. K. D. Kreuer, *Solid State Ion.*, **1997**, 94, 55-62.
73. B. S. Pivovar, *Polymer*, **2006**, 47, 4194-4202.
74. S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K.-t. Lau and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 813-843.
75. K. D. Kreuer, *Solid State Ion.*, **2000**, 136, 149-160.
76. D. Seeliger, C. Hartnig and E. Spohr, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4234-4240.
77. C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani and J. B. Benziger, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 237, 145-161.
78. P. Choi, N. H. Jalani and R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, E123-E130.
79. R. A. Fischer and I. Schwedler, *Angew. Chem.*, **2014**, 126, 7209-7214.

80. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276-279.
81. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148-1150.
82. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040-2042.
83. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850-13851.
84. A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155-192.
85. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48-76.
86. T. Bala, B. L. V. Prasad, M. Sastry, M. U. Kahaly and U. V. Waghmare, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 6183-6190.
87. G. Pilcher, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, Vol. 61, 855-860.
88. G. Kuppuraj, M. Dudev and C. Lim, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 2952-2960.
89. A. Nimmermark, L. Öhrström and J. Reedijk, in *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.*, **2013**, vol. 228, p. 311.
90. K. Cordova and O. M. Yaghi, *Mat. Chem. Front.*, **2017**, DOI: 10.1039/C7QM00144D.
91. J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I.-B. Magdau, T. Heine and C. Wöll, *Sci. Rep.*, **2012**, 2, 921.
92. S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375.
93. G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 37-48.
94. M. G. Goesten, J. Juan-Alcañiz, E. V. Ramos-Fernandez, K. B. Sai Sankar Gupta, E. Stavitski, H. van Bekkum, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Catal.*, **2011**, 281, 177-187.
95. A. Klinkebiel, N. Reimer, M. Lammert, N. Stock and U. Luning, *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 9306-9308.
96. M. Inukai, S. Horike, D. Umeyama, Y. Hijikata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13261-13263.
97. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276-288.
98. C. N. R. Rao, S. Natarajan and R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1466-1496.
99. H. Wu, F. Yang, X.-L. Lv, B. Wang, Y. Zhang, M. Zhao and J.-R. J. Li, *J. Mat. Chem. A*, **2017**, DOI: 10.1039/C7TA03917D.
100. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705-714.
101. N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek and N. Stock, *CrystEngComm.*, **2012**, 14, 4119-4125.
102. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9852-9862.
103. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6774-6780.
104. M. N. Timofeeva, V. N. Panchenko, N. A. Khan, Z. Hasan, I. P. Prosvirin, S. V. Tsybulya and S. H. Jhung, *Appl. Catal. A*, **2017**, 529, 167-174.
105. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1373-1382.
106. S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9518-9526.
107. A. Shigematsu, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2034-2036.
108. S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai and S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 831-836.
109. D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata and S. Kitagawa, *Angew. Chem Int. Ed.*, **2011**, 50, 11706-11709.
110. E. Eisbein, J.-O. Joswig and G. Seifert, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2015**, 216, 36-41.
111. F. Paesani, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 19508-19516.
112. J. M. J. Swanson, C. M. Maupin, H. Chen, M. K. Petersen, J. Xu, Y. Wu and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4300-4314.
113. M. L. Brewer, U. W. Schmitt and G. A. Voth, *Biophys. J.*, **2001**, 80, 1691-1702.

114. W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song, K. Yoo, B. Kim and C. S. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 5142-5146.
115. D. D. Borges, S. Devautour-Vinot, H. Jobic, J. Ollivier, F. Nouar, R. Semino, T. Devic, C. Serre, F. Paesani and G. Maurin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 3919-3924.
116. Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos and R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7234-7254.
117. G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Chem. Mat.*, **2014**, 26, 4068-4071.
118. J. M. Taylor, T. Komatsu, S. Dekura, K. Otsubo, M. Takata and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 11498-11506.
119. J. M. Taylor, S. Dekura, R. Ikeda and H. Kitagawa, *Chem. Mat.*, **2015**, 27, 2286-2289.
120. S. Tominaka and A. K. Cheetham, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 54382-54387.
121. S. T. Cui, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 054706.
122. D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12780-12785.
123. G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan and J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1430-1449.
124. K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2004**, 73, 47-55.
125. J. Cai, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1061-1083.
126. V. Videnova-Adrabinska, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1987-2016.
127. B. J. Gunderman, I. D. Kabell, P. J. Squattrito and S. N. Dubey, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 237-246.
128. B. J. Gunderman, S. N. Dubey and P. J. Squattrito, *Acta Cryst. C*, **1997**, 53, 17-19.
129. Z.-P. Deng, S. Gao, Z.-B. Zhu and L.-H. Huo, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2008**, 634, 593-596.
130. D. J. Hoffart, S. A. Dalrymple and G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8868-8875.
131. Y. Liu, J. Su, W. Li and J. Wu, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3890-3895.
132. N. Wong, J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan and G. K. H. Shimizu, *Canad. J. Chem.*, **2015**, 93, 988-991.
133. J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14055-14057.
134. S. Pili, S. P. Argent, C. G. Morris, P. Rought, V. García-Sakai, I. P. Silverwood, T. L. Easun, M. Li, M. R. Warren, C. A. Murray, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 6352-6355.
135. A. F. Holleman, E. Wiberg and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**.
136. Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li and J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2007, 4520-4529.
137. A. Sonnauer and N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 5038-5045.
138. P. Maniam, C. Näther and N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010, 3866-3874.
139. M. Feyand, A. Hübner, A. Rothkirch, D. S. Wragg and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12540-12547.
140. Z.-Y. Du, H.-B. Xu and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9780-9788.
141. S. Pili, S. P. Argent, C. G. Morris, P. Rought, V. García-Sakai, I. P. Silverwood, T. L. Easun, M. Li, M. R. Warren, C. A. Murray, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 6352-6355.
142. Z.-Y. Du, A. V. Prosvirin and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9884-9894.
143. Z.-Y. Du, H.-B. Xu and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6424-6430.
144. X. Meng, S.-Y. Song, X.-Z. Song, M. Zhu, S.-N. Zhao, L.-L. Wu and H.-J. Zhang, *Chem. Comm.*, **2015**, 51, 8150-8152.
145. S.-N. Zhao, X.-Z. Song, M. Zhu, X. Meng, L.-L. Wu, S.-Y. Song, C. Wang and H.-J. Zhang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 948-954.
146. S. Kim, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, J. M. Taylor and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 963-966.
147. J. M. Taylor, K. W. Dawson and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 1193-1196.
148. P. Ramaswamy, N. E. Wong, B. S. Gelfand and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7640-7643.

149. M. Bazaga-García, M. Papadaki, R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, B. Nieto-Ortega, M. Á. G. Aranda, D. Choquesillo-Lazarte, A. Cabeza and K. D. Demadis, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 424-435.
150. R. M. P. Colodrero, I. R. Salcedo, M. Bazaga-García, D. F. Milla-Pérez, J. D. Durán-Martín, E. R. Losilla, L. Moreno-Real, J. Rius, M. A. G. Aranda, K. D. Demadis, P. Olivera-Pastor and A. Cabeza, *Pure and Appl. Chem.*, **2017**, 89, 75-87.
151. X. Su, Z. Yao, Y. Ye, H. Zeng, G. Xu, L. Wu, X. Ma, Q.-H. Chen, L. Wang, Z. Zhang and S. Xiang, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 983-986.
152. V. G. Ponomareva, S. B. Aliev, E. S. Shutova, D. P. Pishchur, D. N. Dybtsev and V. P. Fedin, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 403-407.
153. F.-M. Zhang, L.-Z. Dong, J.-S. Qin, W. Guan, J. Liu, S.-L. Li, M. Lu, Y.-Q. Lan, Z.-M. Su and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 6183-6189.
154. W. L. Cavalcanti, R. Marschall, P. Tölle, C. Köhler, M. Wark and T. Frauenheim, *Fuel Cells*, **2008**, 8, 244-253.
155. J. D. Kim, M. S. Jun and M. L. Di Vona, *Fuel Cells*, **2013**, 13, 65-71.
156. W. Münch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier and G. Seifert, *Solid State Ion.*, **2001**, 145, 437-443.
157. G. E. Scharfenberger, Johannes-Gutenberg-Universität, **2003**.
158. S. Liu, Z. Yue and Y. Liu, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 12976-12980.
159. V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova and V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15640-15643.
160. A. S. Amarasekara, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 6133-6183.
161. M. Inukai, S. Horike, T. Itakura, R. Shinozaki, N. Ogiwara, D. Umeyama, S. Nagarkar, Y. Nishiyama, M. Malon, A. Hayashi, T. Ohhara, R. Kiyonagi and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 8505-8511.
162. A. Verma and K. Scott, *J. Solid State Electrochem.*, **2008**, 14, 213.
163. C. Yin, L. Wang, J. Li, Y. Zhou, H. Zhang, P. Fang and C. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 15953-15961.
164. F. Ciucci and C. Chen, *Electrochim. Acta.*, **2015**, 167, 439-454.
165. A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer and R. Zeis, *Electrochim. Acta*, **2017**, 230, 391-398.
166. J. E. B. Randles, *Discussions of the Faraday Society*, **1947**, 1, 11-19.
167. M. Sluyters-Rehbach, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1831-1891.
168. I. D. Raistrick, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1579-1586.
169. J. R. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1483-1492.
170. D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1509-1525.
171. M. M. Musiani, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1665-1670.
172. L. M. Peter, J. Li, R. Peat, H. J. Lewerenz and J. Stumper, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1657-1664.
173. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 132-138.
174. J. Otomo, X. Li, T. Kobayashi, C.-j. Wen, H. Nagamoto and H. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 573, 99-109.
175. N. Wagner and E. Gülzow, *J. Power Sources*, **2004**, 127, 341-347.
176. A. Barai, G. H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon and P. Jennings, *J. Power Sources*, **2015**, 280, 74-80.
177. E. Karden, S. Buller and R. W. De Doncker, *J. Power Sources*, **2000**, 85, 72-78.
178. J. R. Macdonald and W. B. Johnson, in *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Second Edition edn., **2005**, DOI: 10.1002/0471716243.ch1.
179. A. R. West, D. C. Sinclair and N. Hirose, *J. Electroceram.*, **1997**, 1, 65-71.
180. J. P. Schmidt and E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources*, **2016**, 315, 316-323.
181. H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée, *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, 32, 875-882.

182. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, 157, C452-C457.
183. E. B. a. J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*, Wiley **2005**.
184. X. Meng, H.-N. Wang, S.-Y. Song and H.-J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 464-480.
185. M. Ciureanu and H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 4031-4040.
186. C. A. Schiller, F. Richter, E. Gulzow and N. Wagner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2113-2116.
187. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1981-1985.
188. Y. Sone, P. Ekdunge and D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1254-1259.
189. T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1041-1047.
190. A. S. Bondarenko and G. A. Ragoisha, *Progress in Chemometrics Research*, **2005**, 89.
191. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**.
192. R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, New York, **2003**.
193. R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, **2008**.
194. W. L. Bragg, *Nature*, **1912**, 90, 410-410.
195. P.-E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367-370.
196. Bruker, Bruker, Wisconsin, USA, **1997**.
197. G. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. D*, **2003**, 59, 1881-1890.
198. A. L. Patterson, *Z. Krist.*, **1935**, (A)90, 517-542.
199. I. L. Karle, H. Hauptman, J. Karle and A. B. Wing, *Acta Cryst.*, **1958**, 11, 257-263.
200. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, A71 3-8.
201. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, 64, 112-122.
202. S. C. GmbH, *X-RED Version 1.19, X-SHAPE Version 1.06, X-Step32 Version 1.05b*, **1999**, Darmstadt, Germany.
203. P. G. Jones, *Chem. Soc. Rev.*, **1984**, 13, 157-172.
204. J. S. O. Evans and I. Radosavljevic Evans, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 539-547.
205. G. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, **1981**, 14, 357-361.
206. C. S. Topas Academics 4.2, **2007**.
207. J. Karle and H. Hauptman, *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 635-651.
208. M. Hirscher, B. Panella and B. Schmitz, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2010**, 129, 335-339.
209. J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi and M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2010**, 129, 345-353.
210. N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10575-10612.
211. Q.-R. Fang, T. A. Makal, M. D. Young and H.-C. Zhou, *Comment. Inorg. Chem.*, **2010**, 31, 165-195.
212. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
213. K. M. P. Klobes, R. G. Munro, *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, National Institute of Standards and Technology, Washington, DC, USA, **2006**.
214. J. Rouquerol, D. Avnir, D. H. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Elsevier*, **1994**, vol. 87.
215. N. Stock, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2010**, 129, 287-295.
216. W. S. Sheldrick and M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 206-224.
217. N. Stock, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 1039-1047.
218. F. Yang, H. Huang, X. Wang, F. Li, Y. Gong, C. Zhong and J.-R. Li, *Crystal Growth & Design*, **2015**, 15, 5827-5833.
219. D. Himsl, D. Wallacher and M. Hartmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2009**, 48, 4639-4642.
220. T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3057-3064.

221. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 565-573.
222. H. Wolff, H. Müller and H. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 1241-1244.
223. I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabynyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 328.
224. T. D. Brennan, W. R. Scheidt and J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3919-3924.
225. R. H. S. Winterton, *Contemp. Phys.*, **1970**, 11, 559-574.
226. M. Levitt and M. F. Perutz, *J. Mol. Biol.*, **1988**, 201, 751-754.
227. T. Maki and K. Takeda, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**, DOI: 10.1002/14356007.a03_555.
228. G. y. M. Wójcik, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, DOI: 10.1002/9780470682531.pat0385.
229. M. Weber, M. Weber and M. Kleine-Boymann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**, DOI: 10.1002/14356007.a19_299.pub2.
230. E. Montoneri, P. Savarino, G. Viscardi and M. C. Gallazzi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1994**, 86, 145-155.
231. A. F. Benedetto, P. J. Squatrito, F. Adani and E. Montoneri, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 260, 207-216.
232. E. Montoneri, P. Savarino, F. Adani and G. Ricca, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1995**, 106, 37-45.
233. F. Adani, M. Casciola, D. J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Roziere and R. Vivani, *J. Mat. Chem.*, **1998**, 8, 961-964.
234. E. Montoneri and G. Ricca, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1991**, 55, 111-115.
235. A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höppe, J. Senker and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9968-9974.
236. A. Sonnauer, M. Feyand and N. Stock, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 586-592.
237. V. Zima, J. Svoboda, K. Melánová, L. Beneš, M. Casciola, M. Sganappa, J. Brus and M. Trchová, *Solid State Ion.*, **2010**, 181, 705-713.
238. O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock and U. Luning, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 8870-8876.
239. K. J. Gagnon, H. P. Perry and A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1034-1054.
240. P. Bhanja and A. Bhaumik, *ChemCatChem.*, **2016**, 8, 1607-1616.
241. C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers and M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.*, **2015**, 10, 1354-1362.
242. P. Deria, W. Bury, I. Hod, C.-W. Kung, O. Karagiari, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2185-2192.
243. G. Zhang and H. Fei, *Chem. Comm.*, **2017**, 53, 4156-4159.
244. Z.-Y. Du, Y.-H. Sun, X. Xu, G.-H. Xu and Y.-R. Xie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010, 4865-4869.
245. G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica and M. Sisani, *Solid State Ion.*, **2005**, 176, 2893-2898.
246. G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli and P. Staiti, *Solid State Ion.*, **2001**, 145, 249-255.
247. E. W. Stein, A. Clearfield and M. A. Subramanian, *Solid State Ion.*, **1996**, 83, 113-124.
248. A. Clearfield, Z. Wang and P. Bellinghausen, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 167, 376-385.
249. F. Adani, M. Casciola, D. J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Roziere and R. Vivani, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 961-964.
250. G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro and M. Pica, *J. Mat. Chem. A*, **2004**, 14, 1910-1914.
251. C. Hartwig, Masterarbeit, Universität Kiel, **2016**.
252. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1-19.
253. H. Silvia Martínez-Tapia, A. Cabeza, S. Bruque, P. Pertierra, S. García-Granda and M. A. G. Aranda, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 151, 122-129.
254. P. Atorngitjawat, R. J. Klein and J. Runt, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1815-1820.
255. M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**.

256. R. Kore and R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A*, **2011**, 345, 117-126.
257. A. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, 46, c34.

9 LISTE DER PUBLIKATIONEN UND BEITRÄGE

Publikationen:

T. Homburg, C. Tschense, K. Wolkersdoerfer, H. Reinsch, M. Wark, D. Többens, S. Zander, J. Senker, N. Stock, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2017**, accepted, doi: 10.1002/zaac.201700371.

H. Reinsch, T. Homburg, N. Heidenreich, D. Fröhlich, S. Henninger, M. Wark, N. Stock, *Chem. Eur. J.*, **2017**, accepted, doi: 10.1002/chem.201704771.

O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Lüning, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 8870-8876.

T. Homburg, C. Hartwig, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15041-15047.

C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5461-5470.

N. Popp, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 18492-18504.

Posterbeiträge:

T. Homburg, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock; Hydrophilic Influence on the Proton Conductivity in CPs, Deutsche Zeolith-Tagung **2017**, Frankfurt

T. Homburg, C. Hartwig, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock; Structure Property Relationships Affecting the Proton Conductivity in Imidazole Loaded Al-MOFs; The 5th International Conference on MOF **2016**, Los-Angeles

T. Homburg, C. Hartwig, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock; Sterical Influences on the Proton Conductivity in Coordination Polymers; Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich Thomas Homburg an Eides statt, dass ich die hier vorliegende Dissertation selbständig – abgesehen von der wissenschaftlichen Betreuung durch meinen Doktorvater Prof. Dr. Norbert Stock – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt habe. Diese 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, 14. Januar 2018

(Thomas Homburg)

CURRICULUM VITAE

Persönliche Details

Geburtsdatum Thomas Homburg
7. September 1985
Geburtsort Eckernförde
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

10/13 – 12/17 **Promotion an der Universität Kiel**
Bei Prof. Dr. Stock. Januar 2014 – Mai 2017 Stipendiat der DBU.

04/16 – 09/16 **Forschungsaufenthalt an der Universität Calgary (Kanada)**
Bei Prof. Dr. Shimizu. Stipendiat des DAAD

04/11 – 03/13 **Master Student (Chemie) an der Universität Oldenburg**
Akademischer Grad: Master of Science
Master Thesis: “Metal-Support-Interaction of Nanostructured Ag/ZnO Catalysts“ am Fritz-Haber-Institut Berlin.

09/12 – 03/13 **Erasmus Student an der Universität Lund (Schweden)**

08/10 – 04/11 **Chemie Studium an der Universität Kiel**
Akademischer Grad: Bachelor of Science
Bachelor Thesis: “K10 montmorillonite supported manganese catalysts for the oxidation of water to dioxygen“

10/07 – 07/10 **Studium der Agrarwissenschaften an der Universität Kiel**

10/06 – 10/07 **Integrierte Gesamtschule Eckernförde, Abitur**
08/96 – 06/05

Beruflicher Werdegang

02/18 – **Projektleiter/Entwicklungsingenieur F&E, 2-Komponenten-Polyurethan-Klebstoffe, Sika Automotive, Hamburg**

04/13 – 09/13 **Technischer Mitarbeiter** am Alexander Silberman Institute, Biochemie, **Jerusalem (Israel)**, Prof. Dr. Reichmann.

03/12 – 06/12 **Industriepraktikum, Schott AG in Mainz.**

08/11 – 10/11 **Forschungspraktikum** im National Oceanography Centre **Southampton (England).**

09/08 – 07/10 Studentische Hilfskraft im GEOMAR, Dr. Steinhoff, Dr. Schlosser.

08/07 – 09/07 **Industriepraktikum** bei Eurofins in **Hamburg.**

06/06 – 07/10 TAT-TEAM Schinkel, Jugend- und Kinderbetreuung auf Spielfesten.

09/05 – 05/06 Zivildienst an der Schule am Noor in Eckernförde.