

Synthese und Charakterisierung neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen auf Basis von Phosphonsäuren und Phosphonosulfonsäuren

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

vorgelegt von Stephan Wöhlbrandt

**Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
September 2020**

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek

Tag der mündlichen Prüfung: 30.09.2020

Zum Druck genehmigt: 30.09.2020

Gez.

Der Dekan

Der Mensch aber weiß nicht, wie man aufgibt. Er ist in der Lage, zusätzliche Kraft aus Hartnäckigkeit und Spannkraft zu beziehen. (...) Es half ihm, sich die Winde, Flüsse, Gezeiten und selbst die Kraft der Sonne untertan zu machen. Die Hartnäckigkeit hat die Ozeane überwunden, den Himmel, die Herausforderung des Alls. (...) Und deshalb, meine Herren, erben wir die Sterne. (...) Heute die Sterne und morgen die Galaxien. Keine Macht im Universum kann uns aufhalten.

James P. Hogan, „Das Erbe der Sterne“

Dennoch hat sie (die kinematische Streutheorie) bei der Strukturbestimmung an Kristallen erstaunlich gute Dienste getan aus einem absonderlichen Grund: die Kristalle, welche die Natur darbietet, sind in ihrem Raumgitter so fehlerhaft, dass sie – so möchte man fast sagen – keine bessere Theorie verdienen.

Max von Laue

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Metallphosphonatosulfonaten und Metallphosphonaten zur Erforschung ihrer Eigenschaften als Protonenleiter. Der Schwerpunkt lag dabei auf der explorativen Synthese von neuen Verbindungen dieser Stoffklassen und die Aufklärung ihrer Kristallstruktur sowie der zugrundeliegenden Strukturmotive. Zu Beginn waren lediglich Metallphosphonatosulfonate bekannt, deren Liganden nicht mehr als zwei Säurefunktionen aufweisen, Liganden mit drei oder vier Schwefel- oder Phosphonsäurefunktionen waren unbekannt. Die Protonenleitenden Eigenschaften der gefundenen Verbindungen sollten im Rahmen einer Kooperation mit den Universitäten Oldenburg und Paderborn erforscht werden. Insgesamt wurden 15 neue Verbindungen aus der Substanzklasse der Metallphosphonate und Metallphosphonatosulfonate entdeckt und ausführlich charakterisiert.

Mit dem Linker **H₅L1** ([5-(Phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]-methansulfonsäure, $(HO_3S-CH_2)_3-C_6H_2-CH_2PO_3H_2$), der im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof Dr. Lüning von Dr. Ole Beyer zur Verfügung gestellt wurde, konnten fünf neue Koordinationspolymere der Zusammensetzung $[(Mg_2(HL1)(H_2O)_6]$, $[Pb_4(L1)(OH)_3]$, $[Ba_2(H_2L1)(OH)(H_2O)]$, $[Ba_2(HL1)(H_2O)_4]$, und $[Cd_{2.5}(L1)(H_2O)_7]$) erhalten werden. Bei der Synthese stellte sich mittels Hochdurchsatzuntersuchungen schnell heraus, dass ein Lösungsmittelgemisch von Wasser und Ethanol zur Auskristallisation dieser Verbindungen gut geeignet ist. Während die Struktur von $[Ba_2(HL1)(H_2O)_4]$ *ab initio* aus Röntgenpulverbeugungsdaten aufgeklärt werden konnte, waren die Strukturen der anderen Verbindungen durch Einkristallröntgenbeugung zugänglich. In jeder Struktur wurde dabei eine statistische Besetzung der P/S-Positionen in einem Verhältnis von 0,25 zu 0,75 festgestellt. Eine detaillierte Beschreibung und Analyse der Kristallstrukturen konnte in der *Zeitschrift für angewandte und anorganische Chemie* (ZAAC) unter dem Titel „*Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule*“ veröffentlicht werden.

Im Zuge der weiteren Untersuchung dieser Substanzklasse wurde der bis dahin in der Literatur unbekannte Linker **H₅L2** ($H_2O_3PO_3)_2N-CH₂C₆H₄SO₃H$, 4-{{[Bis(phosphonomethyl)amino]-methyl}benzolsulfonsäure}) dargestellt, woraufhin vier neue Koordinationspolymere synthetisiert und vollständig charakterisiert werden konnten. Die Strukturen der Verbindungen $[Mg(H_3L2)(H_2O)_2]\cdot H_2O$, $[Mg_2(HL2)(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$, $[Ba(H_3L2)(H_2O)]\cdot H_2O$ und

$[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ waren über Einkristallstrukturanalyse zugänglich. Im Falle des $[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ konnte das erste poröse Phosphonatosulfonat entdeckt werden. Eine umfassende Diskussion und Einordnung der Kristallstrukturen, Charakterisierung und Beschreibung der Sorptionseigenschaften von $[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde in der Zeitschrift *Dalton Transactions* unter dem Titel „*Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule*“ veröffentlicht.

Da die Verbindung $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ stets in Einkristallen mit außerordentlich großen Ausmaßen erhalten werden kann, erfolgte die Untersuchung der protonenleitenden Eigenschaften dieser Verbindung am Einkristall. Die Ergebnisse konnten unter dem Titel „*Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-sulfonate-based Coordination Polymer: Mechanistic Insight*“ in der Zeitschrift *ChemPhysChem* veröffentlicht werden.

Weiterhin wurden vier neue Metall-organische Gerüstverbindungen mit der dafür eigens hergestellten, bis dahin unbekannten Tetraphosphonsäure **H₈TPPE** (1,1,2,2-Tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylen) synthetisiert und charakterisiert. Die Strukturen der Verbindungen CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurden über eine Kombination aus Elektronenbeugung und Röntgenpulverbeugung aufgeklärt, während für M-CAU-48 ($[\text{M}_2(\text{H}_4\text{TPPE})]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M}^{2+}=\text{Ni, Co}$; $x=9, 6$) nur ein Strukturmodell erhalten wurde. Die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen Schichtmotivs konnte durch die Geometrie des Liganden unterbunden werden. Alle Verbindungen sind gegenüber Wasser porös und weisen bei thermischer Aktivierung ein komplexes Umwandlungsverhalten auf. Synthese und Charakterisierung, Strukturen und strukturelle Variabilität konnten in der Zeitschrift *Inorganic Chemistry* unter dem Titel „*A tetratopic phosphonic acid for the synthesis of permanently porous MOFs: reactor size dependent product formation and crystal structure elucidation via electron diffraction*“ veröffentlicht werden.

Abstract

The goal of this thesis was the synthesis and characterization of metal phosphonatosulfonates and phosphonates in order to explore them as proton conductors. The main focus was the exploratory synthesis of new compounds of these classes of materials, the determination of the crystal structure and the underlying structural motifs. At the beginning of this thesis, only metal phosphonatosulfonates were known in which the ligand possessed only two acid functions. Ligands with three or four sulfuric or phosphonic acid functions were unknown. The proton conductivity was planned to be explored at the Universities of Oldenburg and Paderborn. In total, 15 new metal phosphonates and metal phosphonatosulfonates were discovered.

The linker **H₅L1** ([5-(phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]methane-sulfonic acid, HO₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃H₂) was provided by Dr. Ole Beyer from the group of Prof. Lüning and was used for the synthesis of five new coordination polymers ([Mg₂(**HL1**)(H₂O)₆], [Pb₄(**L1**)(OH)₃], [Ba₂(**H₂L1**)(OH)(H₂O)], [Ba₂(**HL1**)(H₂O)₄], and [Cd_{2.5}(**L1**)(H₂O)₇]). It was soon discovered via high-throughput methods that the use of a solvent mixture of water and ethanol was crucial for the crystallization of these compounds. While the structure of [Ba₂(**HL1**)(H₂O)₄] was determined ab initio from powder diffraction data, the remaining structures were accessible via single crystal X-ray diffraction (SCXRD). The P/S atom sites were found to be statistically occupied in a ratio of 0.25/0.75. A detailed description and discussion of the structures was published in the *Zeitschrift für angewandte und anorganische Chemie* (ZAAC) under the title: „*Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule*“.

In a second study on metal phosphonatosulfonates, the literature-unknown linker molecule **H₅L2** 4-{{[bis(phosphonomethyl)amino]-methyl}-benzenesulfonic acid) was synthesized and employed for the synthesis and full characterization of four new coordination polymers. The structures of the compounds [Mg(**H₃L2**)(H₂O)₂]_·H₂O, [Mg₂(**HL2**)(H₂O)₆]_·2H₂O, [Ba(**H₃L2**)(H₂O)]_·H₂O and [Pb₂(**HL2**)]_·H₂O could be determined via SCXRD. With the compound [Pb₂(**HL2**)]_·H₂O, the first porous metal phosphonatosulfonate could be discovered. An extensive discussion of the crystal structures, characterization, and description of the sorption properties of [Pb₂(**HL2**)]_·H₂O was published in *Dalton Transactions* under the title: „*Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule*“.

Due to the fact that $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ can be synthesized in the shape of large single crystals, its proton conducting properties were studied. The results were published in the journal *Chemphyschem* under the title „*Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-sulfonate-based Coordination Polymer: Mechanistic Insight*“.

Furthermore, four new metal-organic frameworks (MOFs) were synthesized using the literature-unknown tetraphosphonic acid **H₈TPPE** ((1,1,2,2-tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylene). The structures of CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) were determined using a combination of electron diffraction and X-ray powder diffraction, while for M-CAU-48 ($[\text{M}_2(\text{H}_4\text{TPPE})]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ with M=Ni, Co; x=9, 6) a structural model could be obtained. The formation of a layered structure motif, typically observed for metal phosphonates, was prevented due to the geometry of the ligand. All compounds are porous against water and exhibit a complex structural behaviour and thermal activation leads to various structural changes. Synthesis, characterization, structures and structural variability were published under the title „*A tetratopic phosphonic acid for the synthesis of permanently porous MOFs: reactor size dependent product formation and crystal structure elucidation via electron diffraction*“ in the journal *Inorganic Chemistry*.

Danksagung

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Stock danken; für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchzuführen; für die schnelle und unkomplizierte Aufnahme in den Arbeitskreis; und für die Freiheit bei der Gestaltung dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt weiterhin den Doktoren Martin Albat, Timo Rhauderwieck und Milan Köppen für das Beibringen und die Hilfe mit der Einkristallstrukturanalyse sowie die Geduld, die sie mit mir hatten.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Helge Reinsch für seine unschätzbarbare Hilfe mit zahlreichen Problemen und Sackgassen im Zusammenhang mit dem Schreiben dieser Arbeit bedanken. Die vielen Dialoge über Kristallographie und Anderes haben mir vieles beigebracht und zudem unglaublich Spaß gemacht.

Pia Rönfeldt gilt Dank für meine Einarbeitung in die Arbeitstechniken des Arbeitskreises und meinen Bachelorstudenten und Praktikanten Angela Igleska, Christoph Meier und Stephanie Bilke für die geleistete Arbeit.

Außerdem möchte ich meinen Kooperationspartnern in Schweden, Dr. Ken Inge und Erik Grape, für die Aufklärung von so einigen Kristallstrukturen danken und vor allem für eine großartige, unkomplizierte Kooperation.

Abseits des Fachlichen möchte ich meiner Familie, allen voran meinen Eltern, danken, die es mir ermöglicht haben, der zu sein, der ich heute bin. Ich bin stolz darauf, euer Sohn zu sein.

Zuletzt möchte ich auch meinen Freunden danken, die immer wieder für notwendige Ablenkung von dieser Arbeit gesorgt haben.

Inhalt

I. Allgemeiner Teil.....	- 1 -
1. Einleitung.....	- 1 -
2. Präparative Methoden	- 3 -
2.1 Solvothermalsynthese	- 3 -
2.2 Hochdurchsatz-Methodik.....	- 4 -
3. Kristallographie.....	- 6 -
3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung an Gittern	- 6 -
3.2 Reziprokes Gitter.....	- 13 -
3.3 Atomformfaktoren.....	- 14 -
3.4 Strukturfaktoren.....	- 16 -
II. Spezieller Teil	- 19 -
1. Koordinationspolymere/MOFs	- 19 -
1.1 MOFs mit stickstoffhaltigen Liganden.....	- 22 -
1.2 Metallcarboxylate	- 24 -
1.3 Metallphosphonate.....	- 27 -
1.4 Metallsulfonate	- 40 -
1.5 Metallphosphonatosulfonate	- 42 -
2. Strukturbestimmung aus Röntgeneinkristalldaten.....	- 45 -
3. Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten	- 48 -
3.1 Indizierung.....	- 49 -
3.2 Aufstellen eines Strukturmodells.....	- 50 -
3.3 Rietveld-Verfeinerung	- 51 -
4. Strukturbestimmung aus Elektronenbeugungsdaten	- 53 -
5. Phosphor-Kohlenstoff-Knüpfungsreaktionen	- 57 -
5.1 Mannich-artige Methylphosphonierung	- 57 -
5.2 Michaelis-Arbuzov-Reaktion	- 59 -
5.3 Weitere Synthesemethoden	- 60 -
III. Kumulativer Teil.....	- 62 -

1. Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule	- 62 -
2. Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule	- 72 -
3. Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-Sulfonate-Based Coordination Polymer: Mechanistic Insight	- 84 -
4. A tetratopic phosphonic acid for the synthesis of permanently porous MOFs: reactor size dependent product formation and crystal structure elucidation via electron diffraction	- 90 -
IV. Zusammenfassung.....	- 102 -
1. Ergebnisse mit H ₅ L1	- 104 -
2. Ergebnisse mit H ₅ L2	- 109 -
3. Ergebnisse mit H ₈ TPPE	- 114 -
V. Ausblick	- 123 -
VI. Anhang	- 125 -
1. Supporting Information der Veröffentlichungen	- 125 -
VII. Quellen	- 255 -
Eigenständigkeitserklärung	- 263 -

I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Für die gezielte Synthese neuer Materialien ist eine genaue Kenntnis der benötigten Syntheseparameter von großer Wichtigkeit. Die Frage, welche Eigenschaft einer Verbindung durch welche Syntheseparameter beeinflusst werden, beschäftigt die Chemie seit jeher und ist trotzdem hochaktuell.^[1] Gerade die Festkörperchemie beschäftigt sich mit der gezielten Synthese von Materialien wie Perowskiten, Spinellen und Batteriematerialien, die für eine industrielle Anwendung bestimmte Eigenschaften aufweisen müssen. Hierzu zählt eine funktionalisierte Oberfläche,^[2] aber auch Kristallinität,^[3a,4,3b] Stabilität^[4] und Porosität.^[5] Gerade im Unterbereich der porösen Materialien wie z.B. der MOFs (Metal-Organic Frameworks) ist eine gezielte Einstellung derselben wünschenswert, also Porengröße, -volumen und -funktionalität.^[6] Die Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von MOFs werden daher eingehend in Kapitel I.2 und II.1 besprochen.

Als Beispiel für eine immer noch kaum verstandene Synthese-Struktur-Beziehung sind die Metallphosphonate zu nennen. Diese gehören zur Klasse der Koordinationspolymere^[7] und zeichnen sich durch sehr variable Koordinationseigenschaften von Metall und Phosphonatgruppe aus, was zu einer hohen strukturellen Vielfalt führt. Gleichzeitig weisen sie sich aber durch eine starke Metall-Phosphonat-Bindung aus und bergen so ein hohes Potential für die Synthese stabiler Festkörper.^[8] Eine weitere Funktionalisierungsmöglichkeit ist die Kombination von Phosphon- mit Sulfonsäuregruppen, die zwar für zusätzliche strukturelle Variabilität sorgen, aber die Synthese von Festkörpern mit freien Säurefunktionen und aziden Porenoberflächen ermöglichen sollten. Eine detaillierte Darstellung der Metallphosphonate, -sulfonate und -phosphonatosulfonate findet sich in den Kapiteln II.1.3 - II.1.5. Die Anwendungsmöglichkeiten für Metallphosphonate und -phosphonatosulfonate sind außerordentlich vielfältig, darunter z.B. die Katalyse chemischer Reaktionen, Sorption und Protonenleitung.^[9] Im Zusammenhang mit Katalyse stehen durch Säuren katalysierte Reaktionen im Vordergrund. Poröse Phosphonate werden im Zusammenhang mit Gastrennung und -sorption untersucht.^[10] Zu bekannten möglichen Anwendungen gehören die Separation von CO₂ und H₂ aus dem Dampfreforming und die Trennung von N₂ und O₂ in der Luftfraktionierung. Zudem werden im Zuge der Klimaerwärmung im Zusammenhang mit CO₂-verursachenden Prozessen neue Stoffe immer

wichtiger, die in der Lage sind, das in Industrieprozessen entstehende CO₂ abzutrennen. Auch die Wassersorption im Bereich der Sorptionskältemaschinen spielt eine große Rolle, deren Kühlwirkung in der Aufnahme von Wasser aus einem Reservoir beruht. Das mit Wasser beladene Adsorbens kann nun durch überschüssige Abwärme aus industriellen Prozessen regeneriert werden. Nicht weiter nutzbare Abwärme wird so in Kälte umgewandelt.^[11] Zudem sind Metallphosphonate und -sulfonate in hohem Maße zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt, was sie zu potenziellen Protonenleitern macht.^[12] Protonenleitfähige Verbindungen, die diese Eigenschaft auch bei hohen Temperaturen aufrecht erhalten können, sind aktuell für Membranen gefragt, die in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.^[12]

Metallphosphonate sind üblicherweise recht stabil, allerdings ist ihre hohe strukturelle Variabilität oft von Nachteil. Obwohl Metallphosphonate seit 1970 erforscht werden, kann bis heute kaum Einfluss auf die gebildete Struktur genommen werden. Gerade die Erzeugung von Porosität ist und bleibt eine Herausforderung. Zudem wird die Strukturaufklärung durch die häufig geringe Kristallinität und Kristallitgröße, die Metallphosphonate aufweisen, erschwert. Hier konnten in den letzten Jahren aber beachtliche Fortschritte erzielt werden: Technische Verbesserungen im Bereich der Einkristalldiffraktometer ermöglichen es, immer kleinere Kristallite zu vermessen. Sollten diese trotzdem zu klein ausfallen, so ist die Strukturbestimmung mittels Elektronenbeugung fast eine Standardmethode geworden.^[13] Auch die Strukturbestimmung an kristallinen Pulvern wird dank moderner Computerprogramme, gepaart mit immer leistungsfähigeren Rechnern, zu einer verbreiteten Alternative.^[14] Die Strukturbestimmung von Einkristallen und kristallinen Pulvern wird in den Kapiteln I.3, II.3 und II.4 dargelegt.

Ziel dieser Arbeit war die explorative Synthese neuer Metallphosphonate und Metallphosphonatosulfonate. Ein Schwerpunkt lag hierbei auf dem Einsatz solvothermaler Reaktionsbedingungen und Hochdurchsatz-Methoden. Letztere ermöglichen die schnelle Optimierung der Reaktionsbedingungen, wodurch phasenreine bzw. einkristalline Produkte erhalten werden, was die Strukturaufklärung erst möglich macht. Dabei wurde sich auf wasserbasierte Synthesen beschränkt und auf Hilfsliganden verzichtet. Gerade der Einsatz von Hilfsliganden ist in der Literatur weit verbreitet^[15] und beeinträchtigt eine sinnvolle Vergleichbarkeit der Verbindungen und ihrer Synthesebedingungen. Ein weiterer Schwerpunkt war die Strukturaufklärung und das Verständnis des zugrundeliegenden Strukturmotivs, um Anhaltspunkte für die gezielte Synthese poröser Metallphosphonate zu bieten.

2. Präparative Methoden

2.1 Solvothermalsynthese

Die Solvothermalsynthese ist im Bereich der anorganischen Festkörperchemie eine lang etablierte Synthesemethode. Sie zeichnet sich durch die Besonderheit aus, dass in abgeschlossenen Gefäßen (sog. Autoklaven) bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird.^[16] Als Reaktionsgefäß kommen Glas- oder mit Tefloneinsätzen ausgestattete Stahlautoklaven in Frage (Abbildung 1). Glasreaktoren können schnell aufgeheizt und wieder abgekühlt werden und die Reaktion kann mit bloßem Auge verfolgt werden. Allerdings besteht die Gefahr des Berstens und es kann nicht mit fluoridhaltigen Reaktionsgemischen gearbeitet werden. Mit Teflonreaktoren kann durch ihre Stahlummantelung bei wesentlich höheren Drücken gearbeitet werden, allerdings wird Teflon bei ca. 210 °C plastisch. Außerdem können die porösen Wände von Teflon die veränderte Kristallisation von Reaktionsprodukten bewirken. Ob dies ein Vorteil oder ein Nachteil ist, muss im Einzelfall entschieden werden.

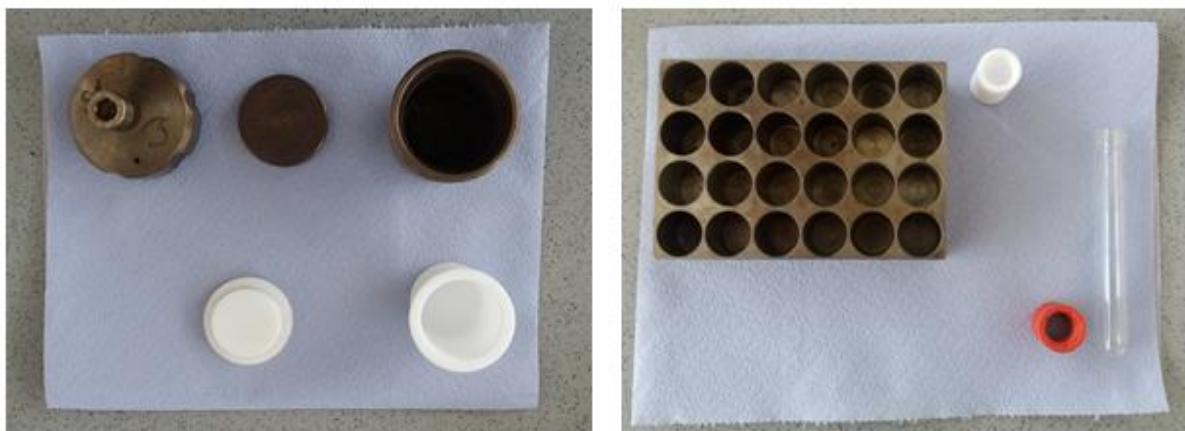


Abbildung 1: Stahlautoklav mit Tefloneinsatz (links), 24er Multiklav und Glasreaktor (rechts).

Häufig wird über der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck gearbeitet. Es bildet sich über dem Flüssigkeitsspiegel eine mit dem Lösungsmittel gesättigte Atmosphäre aus und sorgt für eine Druckerhöhung, es bildet sich der sog. „autogene“ Druck aus. Die Reaktionsbedingungen sorgen dafür, dass die Viskosität des Lösungsmittels abnimmt, während das Lösungsvermögen, die elektrische Dielektrizitätskonstante und der Autoprotolysegrad von Wasser steigt.^[17] So können ansonsten schwerlösliche Edukte in Lösung und damit miteinander zur Reaktion gebracht werden, es sind Metalle in ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder metastabile Produkte

zugänglich. Zu den üblicherweise unter solvothermalen Bedingungen hergestellten Produkten zählen neben Metalloxiden, -silicaten und -phosphaten auch Metallcarboxylate und -phosphonate, was diese zur Synthesemethode der Wahl macht.^[18] Es muss lediglich sichergestellt werden, dass die eingesetzten Edukte (Carbon-, Phosphon- und Phosphonosulfonsäuren) unter den gewählten Syntheseparametern stabil sind.

2.2 Hochdurchsatz-Methodik

Bei Solvothermal synthesen ist selten der genaue Reaktionsablauf bekannt, der zur Produktbildung führt. So kann die Entdeckung neuer Verbindungen sowie ihre Syntheseoptimierung mit hohem Arbeitsaufwand verbunden sein. Der Einfluss einer Vielzahl von Parametern muss getestet werden. Hierzu gehören molare Verhältnisse aller Edukte, Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische, pH-Werte, Temperatur-Zeit-Programm und der Einsatz verschiedener Additive. Um den Einfluss der Parameter auf die Produktbildung systematisch und mit vertretbarem Aufwand aufzuklären zu können, sind Hochdurchsatz-Methoden von großer Wichtigkeit. Bei dieser Methodik werden viele Reaktionen in kleinen Ansätzen parallelisiert durchgeführt und die erhaltenen Produkte untersucht. In Abbildung 2 ist das anhand des Systems $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_9\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{Temperatur}$ illustriert.^[19]

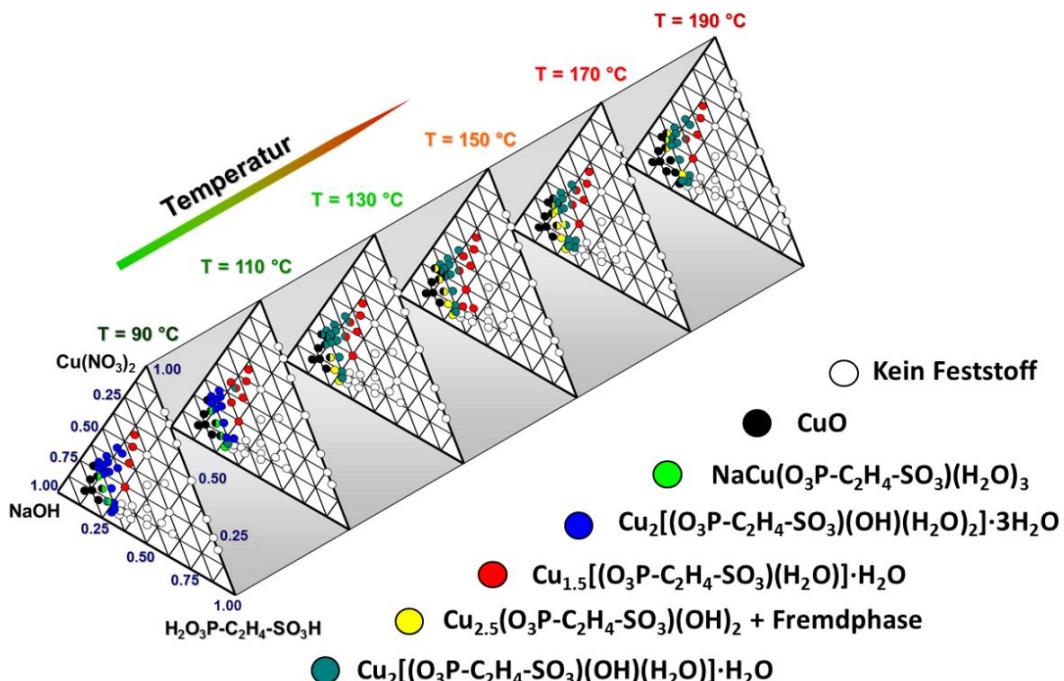


Abbildung 2: Ternäres Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_9\text{-SO}_3\text{H}/\text{NaOH}/\text{Temperatur}$.^[19]

Es ermöglicht den Einfluss von bestimmten Reaktionsparametern aufzuklären und Synthese-Struktur-Beziehungen aufzustellen. Zudem werden Zeitaufwand und Chemikalienverbrauch gesenkt.^[18]

Am Anfang einer Hochdurchsatzsynthese steht, wie in Abbildung 3 gezeigt, die Syntheseplanung. Hier muss zunächst entschieden werden, welche Parameter variiert werden sollen. Zu Beginn sollten aus der Literatur Parameter für ähnliche Verbindungen entnommen werden, während weiterführende Synthesen meist auf den Ergebnissen des vorangegangenen Experiments basieren. Die Edukte werden in die Reaktionsgefäße eindosiert (nach Möglichkeit mit Pipettierrobotern automatisiert oder mit Eppendorf pipetten standardisiert), die Reaktoren verschlossen und einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Nach beendeter Reaktion werden die Produkte isoliert, was im Bereich der Festkörperchemie oft durch simples Filtrieren erreichbar ist. Die Produkte werden anschließend charakterisiert, wonach sich der nächste Synthesezyklus anschließt.

Dieses Vorgehen bietet eine Reihe von Vorteilen: Der Chemikalienverbrauch und der Arbeitsaufwand werden reduziert, während die Parallelisierung gleiche Bedingungen bei einer Reihe von Reaktionen garantiert. Um alle Vorteile der Hochdurchsatz-Methodik auszunutzen, ist es wichtig, den gesamten Arbeitsablauf dahingehend zu optimieren. Genau wie die Synthese müssen auch Aufarbeitung und Analyse parallelisiert in kurzer Zeit erfolgen, um ein „bottleneck“, also ein Aufstauen bei einem bestimmten Arbeitsschritt, zu verhindern. Eine schematische Darstellung des Arbeitsablaufs ist in Abbildung 3 gezeigt:

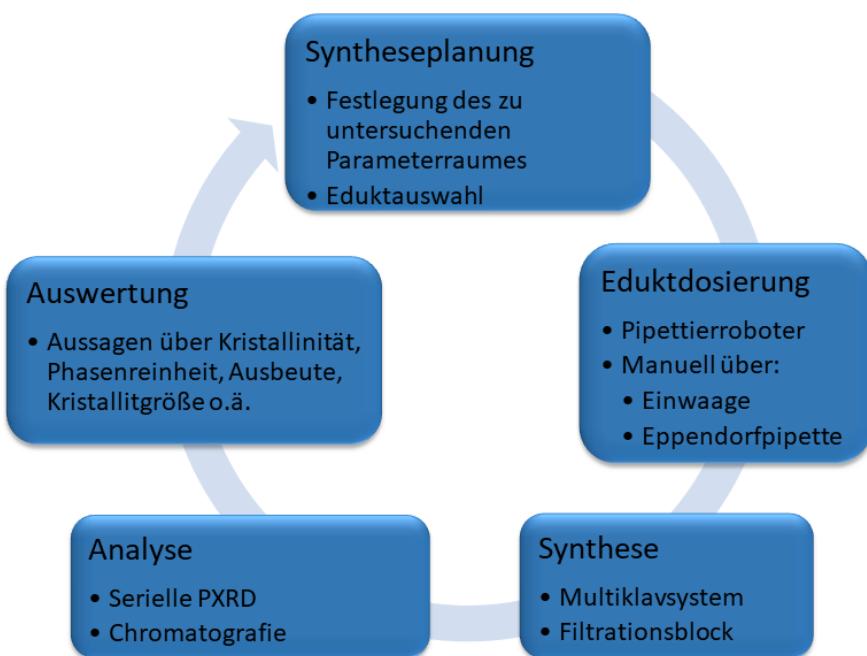


Abbildung 3: Arbeitskreislauf der Hochdurchsatz-Methodik.

Gerade bei kristallinen Verbindungen wie Koordinationspolymeren oder MOFs bietet sich als geeignete Analysemethode für diese Art der Synthese die Röntgenpulverdiffraktometrie an. Mit ihr ist es auch bei kurzer Messzeit pro Probe möglich, bekannte und unbekannte Phasen zu identifizieren und zudem eine Aussage über Phasenreinheit und Kristallinität zu treffen.

3. Kristallographie

3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung an Gittern

Die Entdeckung der Beugung von Wellen an einem Gitter geht auf Thomas Young im Jahr 1802 zurück^[20], der die ersten Interferenzbilder von optischen Wellen mittels Doppelspalt erzeugen konnte. Die Beugung kann darauf zurückgeführt werden, dass jeder Punkt des Gitters gemäß dem Huygens'schen Prinzip Ausgangspunkt für eine reflektierte kugelförmige Streuwelle gleicher Wellenlänge ist. Die reflektierten Wellen interferieren miteinander, was je nach Gangunterschied für veränderte Wellenamplituden sorgt. Da kristalline Festkörper aus sich translationsperiodisch wiederholenden Einheiten bestehen, stellen die Atome in Kristallen ein Gitter dar. Damit können auch an Kristallen Beugungsexperimente durchgeführt werden, wobei die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung von atomaren Abständen liegen muss. Die Eignung von Röntgenstrahlung für derartige Experimente konnte 1912 durch Max von Laue nachgewiesen werden.^[21]

Die Beugung von Röntgenstrahlen an einer Netzebene kann zunächst mit dem in Abbildung 4 gezeigten Schema verstanden werden:

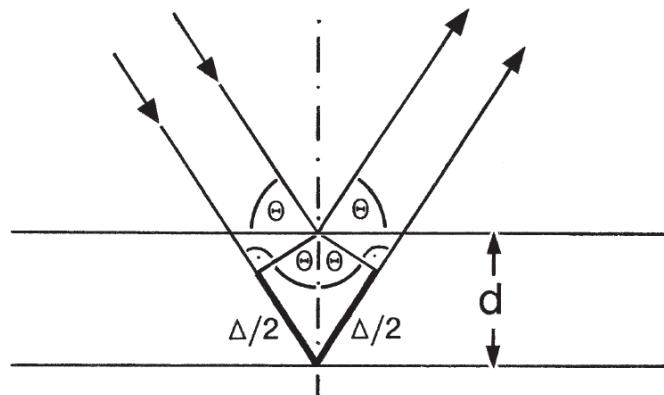


Abbildung 4: Geometrische Herleitung der Bragg-Beziehung. Abbildung entnommen aus Ref.[22].

In Abhängigkeit vom Netzebenenabstand d und dem Einfallwinkel θ sorgt der Gangunterschied Δ zwischen benachbarten Wellen für konstruktive oder

destruktive Interferenz. Der Winkel θ kann nun so gewählt werden, dass der Gangunterschied $n \lambda$ mit ($n = 1, 2, 3, \dots$) beträgt, womit konstruktive Interferenz auftritt und sich die Streuwellen zu einem abgebeugten Strahl verstärken, der über seine Intensität gemessen werden kann. Resultiert die Wahl des Winkels θ in einem Gangunterschied von $\lambda/2$, sind zwei Wellen mit gleicher Amplitude und gegensätzlichem Vorzeichen benachbart und es kommt es zur Auslöschung der Welle. Zwischen den Winkeln θ für diese beiden Fälle können beliebige Gangunterschiede auftreten. Trotzdem kann für diese Winkel keine Intensität mehr gemessen werden, da in diesen Fällen destruktive Interferenz nicht für benachbarte Gitterpunkte, sondern zwischen weiter entfernten Gitterpunkten auftritt. Dies setzt allerdings voraus, dass ein solch weit entfernter Gitterpunkt existiert: Bei einem Gangunterschied vom $\lambda/50$ sorgt beispielsweise erst der 50. Gitterpunkt für eine Auslöschung der Welle. Nanokristalline Materialien weisen aber u.U. nur 20 Gitterpunkte auf, sodass es hier nur zu einer Reflexverbreiterung kommt.^[23]

Durch ein Punktgitter kann zunächst eine beliebige Zahl an Ebenen gezogen werden. Die Ebene, an der eine Reflexion stattfindet, wird Netzebene genannt. Zu jeder Netzebene kann eine Schar paralleler Ebenen konstruiert werden, so dass eine Ebenenschar stets alle Punkte des Gitters schneidet. Für eine konstruktive Interferenz an einer Netzebene muss der Einfallswinkel θ auch dem Ausfallswinkel entsprechen, wie aus den sog. *Laue*-Bedingungen abgeleitet werden kann.^[22] Im Falle eines dreidimensionalen Gitters muss der Winkel θ für konstruktive Interferenz einer weiteren Bedingung gehorchen, der nach ihren Entdeckern benannten Bragg-Gleichung (Gleichung 1):

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad \text{Gl. 1}$$

Wie aus der Gleichung zu erkennen ist, wird nur unter den Winkeln θ konstruktive Interferenz beobachtet, bei denen der Ausdruck $2d \sin\theta$ ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge ergibt. Damit kann bei Kenntnis der Wellenlänge λ und des Winkels θ der Netzebenenabstand d berechnet werden. Um aus den Netzebenenabständen eine möglichst vollständige, aber kompakte Beschreibung des Gitters zu extrahieren, wird der Begriff der Elementarzelle definiert.^[24] Die Elementarzelle beinhaltet alle Elemente des Gitters, die durch unendliches Aneinanderreihen der Zelle das vollständige Gitter beschreiben. Damit ist die Elementarzelle die kleinste Wiederholeinheit des Gitters. Sie wird so gewählt, dass die Winkel der Achsen möglichst nahe bei 90° liegen und die Zelle eine möglichst hohe Symmetrie aufweist (Abbildung 5). Als zusätzliche

Symmetrieelemente kommen ein- oder allseitige Flächenzentrierungen oder Innenzentrierungen in Frage.

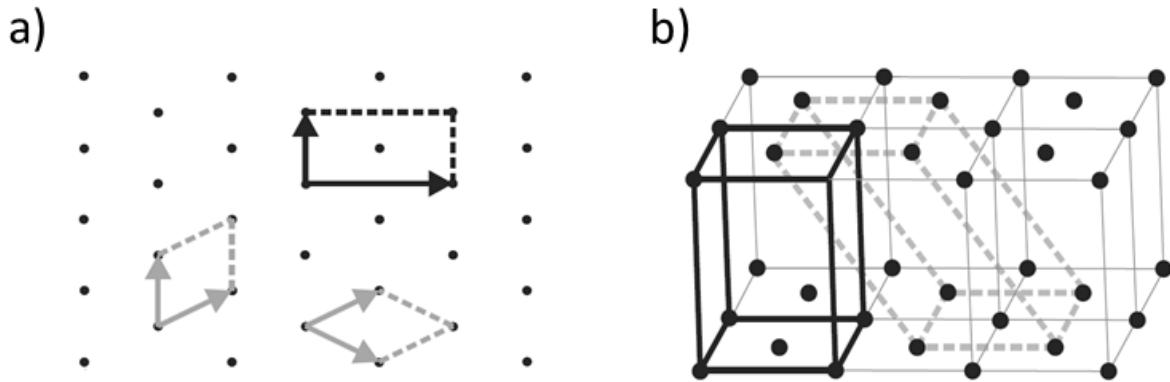


Abbildung 5: Zweckmäßige Wahl der Elementarzelle in der a) 2D-Ebene, b) 3D-Projektion. Abbildung entnommen aus Ref. [25].

Während mit der ursprünglichen Bragg-Beziehung nur einfache Punktgitter beschrieben werden können, sind komplexere Punktgitter denkbar. Im dreidimensionalen Raum können grundsätzlich sieben Kristallsysteme unterschieden werden:

Tabelle 1: Geometrische Beschreibung der sieben Kristallsysteme.^[26]

Kristallsystem	Zell-parameter	Winkel	Volumen der Elementarzelle
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\frac{a \cdot b \cdot c \cdot}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$a = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	$a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c$
Ortho-rhomatisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a^2 \cdot c$
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a^3

Trifft man eine weitere Unterteilung hinsichtlich Zentrierungen, so erhält man die in Abbildung 6 gezeigten 14 Bravais-Gitter:

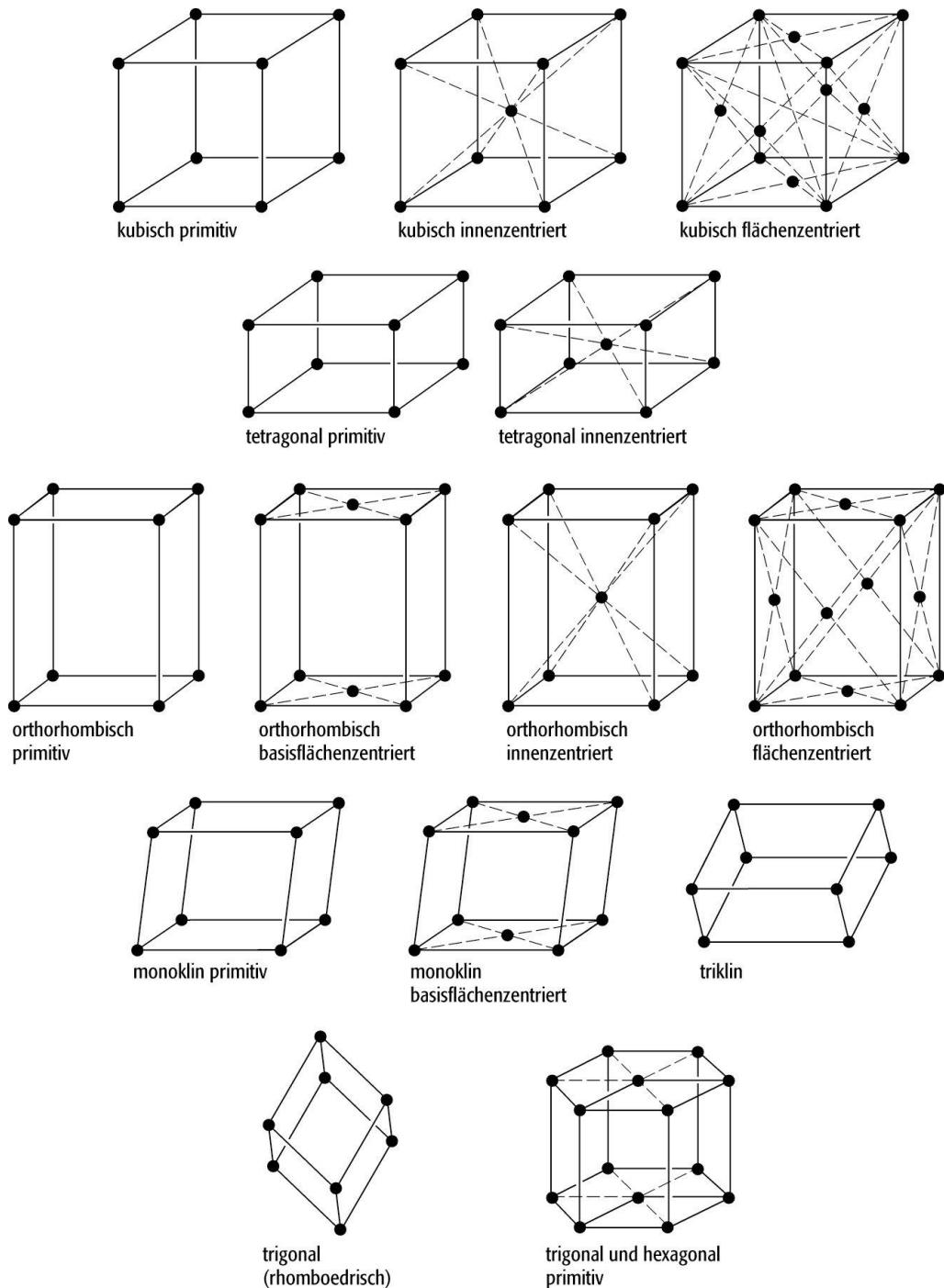


Abbildung 6: Die 14 Bravais-Gitter.^[27]

Es muss jedoch beachtet werden, dass die Unterteilung nicht anhand der Zellmetrik getroffen wird, sondern eine Einteilung der kristallographischen Punktsymmetriegruppen darstellt. In der gesamten Kristallographie gilt: Aus der Symmetrie folgt die Zellmetrik und niemals andersherum.

Die Symmetrie ist die hervorstechendste, charakteristischste Eigenschaft eines idealen Kristalls. Unter einem idealen Kristall versteht man einen Festkörper, der

einen dreidimensionalen translationsperiodischen Aufbau besitzt, was Translationssymmetrie zu einer Eigenschaft eines jeden Kristalls macht. Als Kristallstruktur wird dabei die räumliche Anordnung der Atome bezeichnet. Neben der Translationssymmetrie treten häufig weitere Symmetrieelemente auf, die in der Kristallographie mit der von Hermann und Mauguin eingeführten Symbolik bezeichnet werden.

Drehachsen werden mit ihrer Zähligkeit $n = 1, 2, 3, 4$ und 6 gekennzeichnet. Des Weiteren gibt es die Drehinversion, eine Kombination aus Drehung und Inversion. Dieses Symmetrieelement wird durch einen Überstrich kenntlich gemacht: $(\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6})$. Zu beachten ist aber, dass eine zweizählige Drehinversionsachse identisch zu einer **Spiegelebene** senkrecht zur Drehachse ist: $\bar{2} = m$. Dreh- und Drehinversionsachsen sowie Spiegelebenen stellen Symmetrieelemente ohne Translation dar und werden als **Punktsymmetrieelemente** bezeichnet. Zu den translationshaltigen Symmetrieelementen gehören die Schraubenachsen, die zusätzlich zu ihrer Zähligkeit n sich durch eine Translation von m/n der Gitterkonstante entlang einer Achse auszeichnen: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

Weiter sind die **Gleitspiegelebenen** zu nennen, eine Kopplung von Spiegelung und Translation parallel zu dieser Ebene. Liegt die Gleitrichtung parallel zu einem Gitterparameter, wird die Gleitspiegelebene mit a, b oder c kenntlich gemacht. Bei einer Flächendiagonale wird das Symbol n benutzt, bei einer Raumdiagonale das Symbol d .

Darüber hinaus können Symmetrieelemente unabhängig voneinander auftreten (eine sog. „Kombination“). Werden alle möglichen Punktsymmetrieelemente, also Dreh- und Drehinversionsachsen, kombiniert, so ergeben sich die 32 kristallographischen Punktgruppen, die auch als Kristallklassen bezeichnet werden. Werden zu den Punktgruppen die translationshaltigen Symmetrieelemente der Translation, Schraubenachse und Gleitspiegelebene hinzugefügt, so ergeben sich die 230 verschiedenen Raumgruppen. Jedes Raumgruppensymbol beginnt mit dem Buchstaben der Translationsgruppe (P -primitiv, A , B , C -einseitig flächenzentriert, I - innen- oder raumzentriert, F -allseitig flächenzentriert) und wird gefolgt von den Symmetrieelementen, deren Bezugsrichtung einer Standardaufstellung folgt.^[28]

Aus der Kenntnis aller Symmetrieelemente folgt ein Satz von Atomen, der ausreicht, um die gesamte Struktur zu beschreiben. Dieser wird als *asymmetrische Einheit* bezeichnet. Jede Elementarzelle besitzt damit einen Bereich, der durch die Symmetrieelemente zu einer ganzen Zelle vervollständigt wird. Es ist jedoch zugunsten der Übersichtlichkeit üblich geworden, statt der

Atome in dem Raumabschnitt einen chemisch sinnvollen und zusammenhängenden Teil der Struktur als asymmetrische Einheit anzugeben. Eine Faustregel lautet, dass ein Nicht-Wasserstoffatom in einer nicht-porösen Kristallstruktur ein Volumen von 20 \AA^3 einnimmt. Um den Parameter Z , also die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, zu ermitteln, kann die Formel

$$Z = \frac{V_{EZ}}{20 \cdot M} \quad \text{Gl. 2}$$

abgeleitet werden, mit V_{EZ} =Volumen einer Elementarzelle und M =Anzahl der Nicht-Wasserstoffatome.^[29]

Wenn sich also für Z nicht ein Wert von ungefähr 20 \AA^3 ergibt, sondern deutlich davon abweicht, so deutet das darauf hin, dass womöglich eine verkehrte Raumgruppe gewählt wurde.

Für eine mathematische Beschreibung von Kristallgittern werden die über die Gitterpunkte definierten Netzebenen beschrieben. Die Netzebenen werden in ihrer Orientierung im Translationsgitter durch die als *Miller-Indices* bezeichneten Werten hkl charakterisiert. Der hkl -Index für eine Netzebenenschar wird durch die Ebene bestimmt, die dem Nullpunkt am nächsten liegt, ihn aber nicht schneidet. Die Schnittpunkte mit der a -, b - und c -Achse entsprechen den stets rationalen Brüchen $1/h$, $1/k$ und $1/l$. Damit geben sie an, wie oft eine Achse durch die Netzebenenschar unterteilt wird. Ein Index 0 weist auf einen parallelen Verlauf zu einer jeweiligen kristallographischen Achse hin, $(hk0)$ verliefe z.B. parallel zur c -Achse. Je niedriger der Index einer Netzebene, desto höher ist die Belegung mit Punkten. Umgekehrt ist bei höheren Indices der Netzebenenabstand d kleiner. Bezeichnen die Miller-Indices eine Netzebenenschar, so werden sie in runde Klammern (hkl) gesetzt, während die von einer Netzebene ausgehenden Reflexe als hkl ohne Klammern geschrieben werden. Bei Kenntnis der Elementarzelle kann mithilfe der Miller'schen Indices $1/h$, $1/k$ und $1/l$ der Netzebenenabstand d berechnet werden, indem mit a , b und c multipliziert wird, um zur tatsächlichen Dimension zu gelangen. Aus trigonometrischen Überlegungen folgt für ein dreidimensionales Gitter mit rechten Winkeln:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Gl. 3}$$

In schiefwinkeligen Systemen muss zusätzlich der Kosinussatz angewendet werden, was zu einer Erweiterung der Gleichung um trigonometrische Glieder

führt. Wird diese Formel nun mit der Bragg'schen Gleichung erweitert, erhält man die sog. *Quadratische Bragg'sche Gleichung*:

Tabelle 2: Quadratische Bragg'sche Gleichung für alle Kristallsysteme.

Kristallsystem	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Kubisch	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombisch	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Rhomboedrisch	$\frac{1}{a^2} \left(\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
Monoklin	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \cdot (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1}$
Triklin	$\left(\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right)$

3.2 Reziprokes Gitter

Das reziproke Gitter ist zunächst eine mathematische Hilfskonstruktion, die aber bei der Betrachtung und Auswertung von Beugungsexperimenten praktische Bedeutung bekommt. Es ist mit ihr zum Beispiel möglich, Netzebenen auf Punkten abzubilden. Nimmt man den Kehrwert von Gleichung 3, so erhält man die einfachere Form

$$d'^2 = h^2 a'^2 + k^2 b'^2 + l^2 c'^2 \quad \text{Gl. 4}$$

mit

$$d' = \frac{1}{d}, a' = \frac{1}{a}, b' = \frac{1}{b}, c' = \frac{1}{c}.$$

Das durch die reziproken Achsen a' , b' und c' definierte Gitter nennt man das **reziproke Gitter**, das mit dem Gitter im Realraum durch die oben genannten Beziehungen verknüpft ist. Jeder Punkt im reziproken Gitter entspricht einem möglichen Reflex hkl . Tatsächlich ist es möglich, aus einem Beugungsexperiment auch die zweidimensionale Abbildung des reziproken Gitters entlang jeder reziproken Achse zu rekonstruieren. Die Entstehung der Reflexe im reziproken Raum kann mit trigonometrischen Beziehungen wie z.B. aus der Bragg-Gleichung verstanden werden, wird aber zur Lösung der Struktur als Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung betrachtet. Dies ist aus dem Ansatz nach *LAUE* abzuleiten: Die Amplitude F der gebeugten Strahlung im Volumenelement $dV = d^3\vec{r}$ bei Verwendung der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ kann nach *LAUE* beschrieben werden durch:^[30]

$$F(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r})} d^3\vec{r} \quad \text{Gl. 5}$$

mit $\vec{r}^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ als reziprokem Gittervektor, wobei die die Intensität I proportional zum Betragsquadrat der Amplitude ist:

$$I(\vec{r}^*) \propto |F(\vec{r}^*)|^2 \quad \text{Gl. 6}$$

Invertieren und umstellen nach $\rho(\vec{r})$ liefert:

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V^*} F(\vec{r}^*) e^{-2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r})} d^3\vec{r}^* \quad \text{Gl. 7}$$

Somit können die Elektronendichten über eine Fouriertransformation der gemessenen Intensitäten berechnet werden. Da kristalline Festkörper mit einigen Näherungen Punktgitter darstellen, kann über ihre Struktur mittels Beugungsexperimenten eine Vielzahl von Aussagen getroffen werden, bis hin zu

ihrer vollständigen Beschreibung. Trotzdem stellen Atome natürlich nicht unendlich kleine Punkte dar, sondern makroskopische Objekte mit einer messbaren Ausdehnung. Zudem wird meist nicht allein am Atomrumpf gestreut, sondern an Elektronendichten im Fall von Röntgenstrahlung und Kern sowie Elektronenhülle im Fall von Elektronenstrahlung.

3.3 Atomformfaktoren

Die in den letzten Kapiteln betrachteten Grundlagen erlauben Rückschlüsse aus der Position der beobachteten Reflexe auf die Zellparameter, die grundlegende Symmetrie im Kristall und die Atompositionen. Aus den Gleichungen 5-7 wird klar, dass in einem geeigneten Beugungsexperiment unter Registrierung der Intensität der gestreuten Strahlung auch Rückschlüsse auf die an der Streuung beteiligten Atomsorten gezogen werden können.

Die Amplitude der gestreuten Strahlung ist zunächst proportional zur Elektronenzahl des Atoms, an dem die Streuung stattfindet. Durch den Umstand, dass nun eine reale Struktur betrachtet wird und kein ideales Gitter mehr, treten mehrere Abweichungen vom Idealzustand auf: Die Elektronenhülle muss (gerade bei schweren Elementen) in mehrere Untereinheiten aufgeteilt und ihre jeweilige Streukraft berücksichtigt werden. Mathematisch gesehen stellt der Atomformfaktor die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung von ruhenden Atomen dar. Zudem befinden sich die Streuzentren u.a. durch thermische Schwingungen nicht mehr genau auf der reflektierenden Netzebene, was zu einer Phasenverschiebung der Streuwelle führt.^[31] Beide Effekte führen zu einer abnehmenden Streuamplitude f bei steigendem Beugungswinkel θ . Da die Winkelabhängigkeit der Streuamplitude von der Elektronendichteverteilung des jeweiligen Atoms abhängt, wird sie auch Atomformfaktor genannt. Physikalisch gesehen stellt er die Fourier-Transformierte der atomaren Elektronendichteverteilung dar und kann über verschiedene quantenmechanische Methoden berechnet werden. Damit wird der Atomformfaktor für jedes Atom aus Tabellenwerken zugänglich. Dieser Faktor bewirkt eine starke Verringerung der Intensität bei höheren Beugungswinkeln; je leichter das Atom, desto geringer ist die Intensität der gebeugten Strahlung bei größeren Winkeln θ (Abbildung 7).

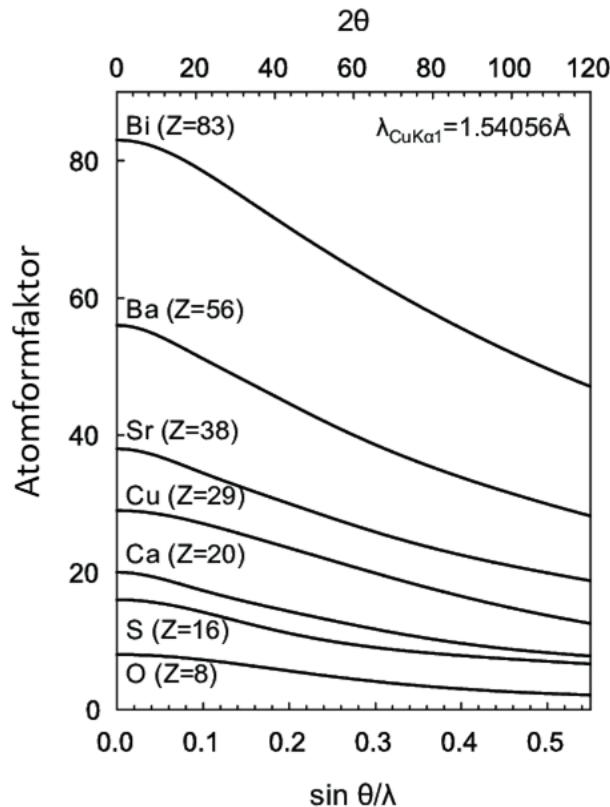


Abbildung 7: Verringerung des Atomformfaktors für verschiedene Atome in Abhängigkeit des Beugungswinkels und der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Abbildung modifiziert übernommen aus Ref. [32].

Die thermische Auslenkung der Atome um ihre Ruheposition sorgt für eine zusätzliche Phasenverschiebung, deren Auswirkung analog zum Atomformfaktor betrachtet werden kann. Die thermische Bewegung hat also eine zusätzliche Schwächung der Intensität mit zunehmenden Beugungswinkeln zur Folge, was als Auslenkungsfaktor bezeichnet wird. Der Begriff „Auslenkung“ berücksichtigt hierbei, dass nicht nur die thermischen Schwingungen zu einer Verschiebung aus der Ruheposition führen können.^[31] Die Verringerung der Intensität bei zunehmender Temperatur kann durch die Gleichung:

$$I(T) = I_0 e^{-\frac{1}{3} \vec{r}^*^2 \langle u^2 \rangle} \quad \text{Gl. 8}$$

beschrieben werden, mit \vec{r}^* als reziprokerem Gittervektor und $\langle u^2 \rangle$ als mittlerer quadratischer Auslenkung. Der Term $\exp [1/3 \vec{r}^*^2 \langle u^2 \rangle]$ wird als Debye-Waller-Faktor bezeichnet und entspricht dem Wert 1 für den Grenzfall von keiner Bewegung.

Während die mathematische Beschreibung bei einer isotropen, also einer in alle Raumrichtungen äquivalenten, Schwingung noch relativ einfach ist, muss die

Realität durch die anisotropen Auslenkungsparameter beschrieben werden. Gerade endständige Atome, wie z.B. Fluor in einer $R - CF_3$ -Gruppe, schwingen kaum in Richtung ihrer Bindung, sondern senkrecht dazu. Zur Beschreibung von anisotropen Schwingungen werden Tensoren verwendet. Eine Schwingung ist somit durch drei senkrecht zueinanderstehende Vektoren definiert. Drei zueinander orthogonale Räden beschreiben auch ein Ellipsoid, weswegen man die anisotrope Auslenkung meist als Schwingungsellipsoid bezeichnet. Oft wird bei der graphischen Darstellung von Kristallstrukturen auf die Repräsentation von Atomen durch diese Ellipsoide zurückgegriffen. Üblicherweise wird dieses so gezeichnet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunkts 50% ist.

3.4 Strukturfaktoren

Für die Analyse einer realen Struktur muss nun die Atomanordnung und die Atomsorten j einer Verbindung mit N Atomen berücksichtigt werden.

$$F(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^N \int_V \rho_j(\vec{r}) e^{2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r})} d^3\vec{r} \quad \text{Gl. 9}$$

Unter Einbeziehung des Atomformfaktors f_j ergibt sich

$$F(\vec{r}^*) = F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{r}^* \cdot \vec{r})} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Gl. 10}$$

Damit steckt in F_{hkl} die Information über Atomsorte und –anordnung. Wie bereits erwähnt, ist F_{hkl} nicht aus dem Beugungsexperiment zugänglich, sondern mit der Intensität der Reflexe über

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gl. 11}$$

verknüpft. In einem Beugungsexperiment geht damit die Information über das Vorzeichen des Strukturfaktors verloren, man spricht vom *Phasenproblem*, zu dessen Lösung es verschiedene Ansätze gibt. Zudem führt diese Beziehung zum sog. Friedel'schen Gesetz:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad \text{Gl. 12}$$

Es besagt, dass die Intensität von zwei Reflexen, die durch Inversion am Ursprung des reziproken Gitters miteinander verknüpft sind, gleich ist. Jedes Beugungsbild ist damit inversionssymmetrisch, ohne dass im Kristall tatsächlich Inversionssymmetrie vorhanden sein muss. Aus dem Beugungsbild eines Kristalls können demnach nicht die 32 Kristallklassen, sondern nur 11 sog. *Laue-Klassen* unterschieden werden.

Tabelle 3: Kristall- und Laueklassen der Kristallsysteme.

Kristallsystem	Laue-Klasse	Zugeordnete Kristallklassen
Kubisch	$m3$	$23; m3$
	$m3m$	$432; \bar{4}3m; m3m$
Tetragonal	$4/m$	$4; \bar{4}; 4/m$
	$4/mmm$	$422; 4mmm; \bar{4}2m; 4/mmm$
Orthorhombisch	mmm	$222; mm2; mmm$
Hexagonal	$6/m$	$6; \bar{6}; 6/m$
	$6/mmm$	$622; 6mm; \bar{6}2m; 6/mmm$
Rhomboedrisch	$\bar{3}$	$3; \bar{3}$
	$\bar{3}m$	$32; 3m; \bar{3}m$
Monoklin	$2/m$	$2; m; 2/m$
Triklin	$\bar{1}$	$1; \bar{1}$

Damit wird die Bestimmung, ob eine Struktur tatsächlich zentrosymmetrisch ist, sehr erschwert. Einen ersten Hinweis, ob Zentrosymmetrie vorliegt, liefert die sog. *E-Wert-Statistik*. Die E-Werte bezeichnen den Erwartungswert für die Strukturamplituden in Abhängigkeit vom jeweiligen Beugungswinkel:

$$E^2 = k \frac{F^2}{F_{erw}^2} \quad \text{Gl. 13}$$

mit k als Skalierungsfaktor. Ist ein Inversionszentrum vorhanden, können sich zwei Streubeträge direkt addieren, was zu tendenziell höheren E-Werten führt. Fehlt dieses Inversionszentrum, werden die Reflexe vektoriell addiert, was zu niedrigeren E-Werten führt. Dies wird üblicherweise als $E^2 - 1$ -Wert ausgegeben: Für zentrosymmetrische Strukturen liegt der Wert theoretisch bei 0,97, während er sich für nicht zentrosymmetrische Verbindungen idealerweise zu 0,74 errechnet. Ein Vergleich des $E^2 - 1$ -Wertes für die zu bestimmende Struktur mit den theoretischen Werten liefert einen guten Hinweis auf eventuell vorliegende Zentrosymmetrie.

Darüber hinaus gilt das Friedel'sche Gesetz nicht mehr streng, wenn die Energie der verwendeten Strahlung ausreicht, um Elektronen der beteiligten Atome anzuregen. Die Lücke wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt und es entsteht ein Photon, was diesen Prozess vergleichbar mit der Entstehung von Röntgenstrahlen macht. Dadurch ist die Wechselwirkung der verwendeten Strahlung mit dem betreffenden Element größer, was zu einer Änderung in

Amplitude und Phase führt.^[33] Dieser Effekt wird als *anomale Streuung* bezeichnet und ist nicht beugungswinkelabhängig. Bei zentrosymmetrischen Strukturen bleibt dadurch jedoch die Zentrosymmetrie des Beugungsbildes erhalten, während bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen das Friedel-Gesetz nicht mehr gilt. Jedoch ist dieser Effekt in normalen Aufnahmen kaum zu erkennen und erfordert in konkreten Fällen hohen Mehraufwand.

Mit Gleichung 10 können für jede Raumgruppe die durch die Symmetrieelemente bedingten systematischen Auslöschungen berechnet werden. Dies sei anhand eines einatomigen innenzentrierten (bcc) Gitters, wie es z.B. beim Eisen auftritt, demonstriert. Durch Translationssymmetrie wird für das Atom der fraktionellen Koordinaten (0,0,0) ein symmetriäquivalentes Atom bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ erzeugt. Der Strukturfaktor berechnet sich dann nach:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^2 f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = f_{Fe} e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_{Fe} e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} \\ = f_{Fe} (1 + e^{\pi i(h+k+l)}) \quad \text{Gl. 14}$$

Durch diesen Ausdruck ergeben sich zwei mögliche Lösungen:

$$F_{hkl} = 2f, \text{ wenn } h + k + l \text{ gerade} \\ F_{hkl} = 0, \text{ wenn } h + k + l \text{ ungerade}$$

Somit gilt für jede bcc-Struktur, dass die Reflexe für $h+k+l=ungerade$ nicht beobachtet werden, obwohl die Bragg-Bedingung erfüllt ist; damit fehlt jeder zweite Reflex. Eine solche Auslöschungsart wird als *integral* bezeichnet und wird bei Zentrierungen beobachtet. Darüber hinaus gibt es noch *zonale* Auslöschungen, die auf Gleitspiegelebenen parallel zu den Achsen hindeuten, und *serielle* Auslöschungen, die auf Schraubenachsen parallel zu den Achsen hinweisen. Diese Phänomene werden unter dem Begriff *systematische Auslöschungen* zusammengefasst und stellen die Grundlage für die Ermittlung der Raumgruppen aus einem Beugungsmuster dar.

II. Spezieller Teil

1. Koordinationspolymere/MOFs

Als Koordinationspolymere werden im Allgemeinen Verbindungen bezeichnet, die Metallzentren enthalten, die über organische Moleküle koordiniert und so in mindestens einer Dimension zu einem Polymer verknüpft vorliegen. Die IUPAC definiert Koordinationspolymere als Verbindungen, die sich in mindestens einer Dimension über Koordinationseinheiten wiederholen. Bei einer Verknüpfung über zwei oder drei Dimensionen wird der Terminus „Koordinationsnetzwerk“ empfohlen, sofern ein Koordinationsnetzwerk organische Liganden und potenzielle Hohlräume aufweist, werden diese meist als Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) bezeichnet.^[34] Für den Rahmen dieser Arbeit werden die recht allgemein gehaltenen Definitionen enger gefasst: Für Koordinationsnetzwerke/MOFs wird Kristallinität, also eine hohe Fernordnung, vorausgesetzt sowie für den Terminus MOF ein Beweis der Porosität durch eine Gassorptionsmessung. Diese so definierten Begrifflichkeiten werden in der vorliegenden Arbeit sowohl im allgemeinen und speziellen als auch im kumulativen Teil angewendet.

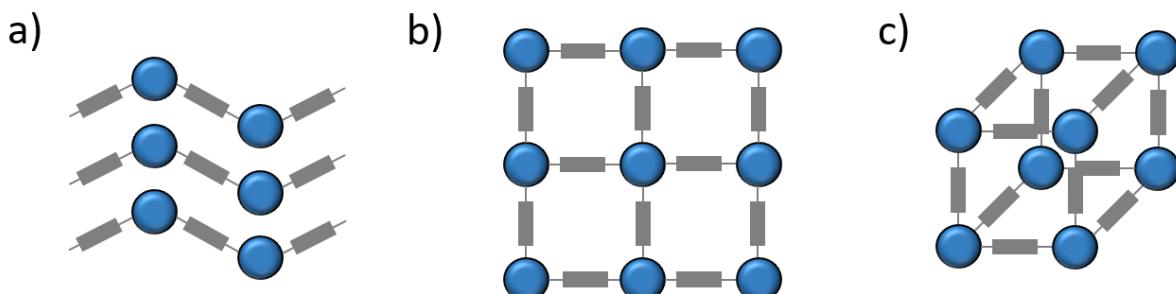


Abbildung 8: Illustration verschiedener Verknüpfungsmodi. a) Koordinationspolymer, b) 2D-Koordinationsnetzwerk, c) 3D-Koordinationsnetzwerk. Die Metallzentren sind in blau dargestellt, die organischen Liganden als graue Stäbe.

Da sich jedes Metall durch die Fähigkeit ausweist, von organischen Liganden koordiniert zu werden, kommt als Metallzentrum erst einmal jedes beliebige Metall in Frage. Folglich wurden auch Metalle quer über das Periodensystem der Elemente zur Synthese von Koordinationspolymeren eingesetzt. Ausnahmen fangen bei Metallen ab Ordnungszahl 84 (Polonium) aufgrund ihrer Radioaktivität an und enden bei superschweren Elementen, die ausschließlich in Synchrotronen erzeugt werden können.

Der organische Ligand, meist als „Linker“ bezeichnet, muss lediglich die Fähigkeit aufweisen, an ein Metallzentrum zu koordinieren. Als dafür geeignete

Funktionalität sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit freiem Elektronenpaar sowie Carbon-, Phosphon- und Sulfonsäuren zu nennen (Abbildung 9). Ebenso denkbar sind Nitril- und Carbonylfunktionen, die aber selten bei Synthese von Koordinationspolymeren Einsatz finden und eher in der „klassischen“ Komplexchemie beheimatet sind. Nichtsdestotrotz basierte der erste MOF von Hoskins und Robson in Abbildung 10 auf einem Nitril-funktionalisierten Liganden: 4,4',4'',4'''-Tetracyanotetraphenylmethan.^[35]

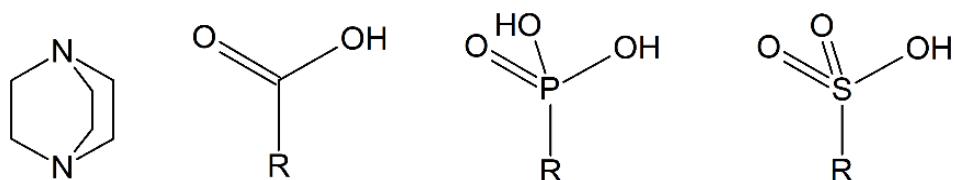


Abbildung 9: Unterschiedliche funktionelle Gruppen, die für den Einsatz als Linkermolekül in der MOF-Chemie besonders geeignet sind.

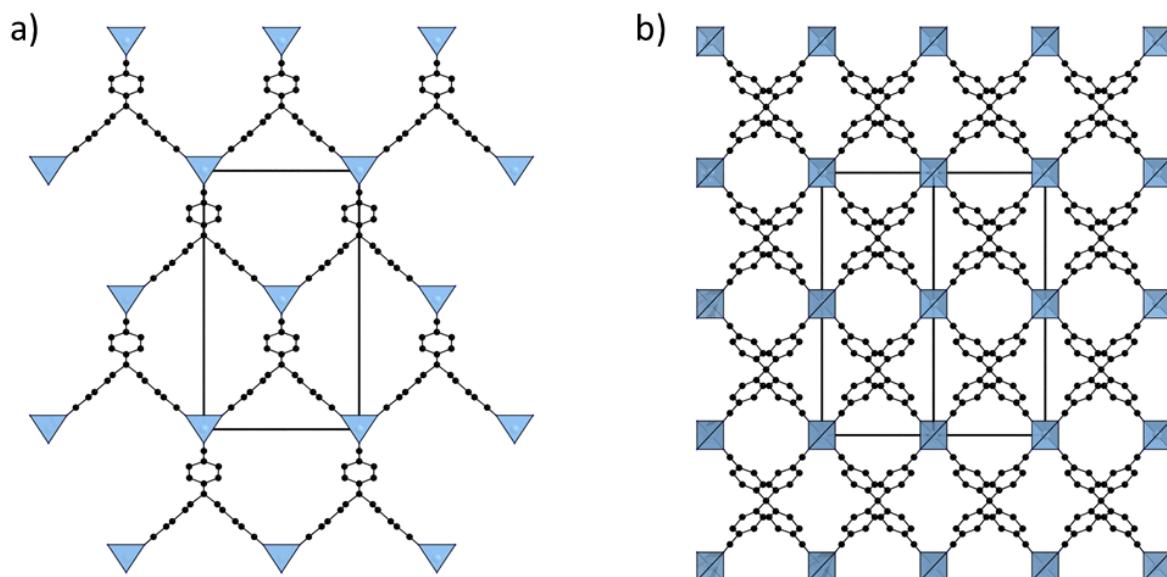


Abbildung 10: Die Kristallstruktur des ersten MOFs: ((μ 4-4,4',4'',4'''-Tetracyanotetraphenylmethan) -Kupfer(I) Tetrafluoroborat, gezeigt ohne das BF_4^- -Anion, a) entlang [010], b) entlang [110]. Abbildung aus Daten der Ref. [35] erzeugt.

In einer Folgepublikation zeigten die Autoren viele der grundlegenden Prinzipien und mögliche Problemquellen auf, die bis heute für die Synthese von Koordinationspolymeren und MOFs gelten.^[36] Um ein Koordinationspolymer zu synthetisieren, sollte ein Linker mindestens zwei koordinierende Funktionen aufweisen, es sind aber auch Verbindungen bekannt, in denen nur eine Funktion zur Ausbildung eines Netzwerkes ausreicht. Dies wird später anhand des porösen Al-Phosphonats AlMePO eingehend besprochen.

Der Rest des Linkermoleküls kann frei gewählt werden, wobei hier Restriktionen bezüglich Stabilität, Starrheit des Gerüstes, Sterik und Größe beachtet werden

sollten. Beispielsweise ist es sinnvoll, einen Liganden mit einem oder mehreren Phenylringen zu wählen. Dies schränkt die Flexibilität des Linkers ein und führt so zu stabileren Gerüsten mit höherer Fernordnung, während längere Alkylketten durch die hohe Zahl an Freiheitsgraden selten zu kristallinen Verbindungen führen. Die Sterik des Linkermoleküls hat währenddessen einen Einfluss auf die gebildeten Strukturmotive. Beispielsweise können sterisch anspruchsvolle Phenylringe bei Phosphonaten zu einem „Aufweiten“ des häufig anzutreffenden Schichtmotivs führen. Ebenfalls sollte der Linker nicht zu groß gewählt werden, da die hohe Porengröße zu Problemen bezüglich Stabilität und Kristallinität führt.^[37] Ausnahmen gegenüber den genannten Grundsätzen sind aber bekannt.^[38]

Damit ergibt sich eine große Auswahl an geeigneten Metallzentren und Linkermolekülen, was dieser Verbindungsklasse zu einer außerordentlich hohen strukturellen Vielfalt verhilft. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl des Metalls oder des Linkers versucht werden, dem fertigen Material eine gewünschte Eigenschaft zu verleihen. Als Beispiel sei hier der Einsatz von Metallen der Lanthanoid-Gruppe genannt. Sie verleihen vielen MOFs lumineszente Eigenschaften.^[39] Der Einsatz von redoxaktiver Linkermoleküle, wie z.B. solche mit Ferrocenzentrum, ermöglichen die reversible Oxidation und Reduktion.^[40] Solche Einstellungsmöglichkeiten ermöglichen ein breites Anwendungsfeld dieser Verbindungsklasse, z.B. im Bereich der Magneto- oder Halbleiterchemie,^[41] Elektrochromie^[42] heterogene Katalyse,^[43] Gastrennung und -speicherung^[44] oder Protonenleitung.^[45]

Aufgrund der teils recht langen Summenformeln von MOFs hat sich für ihre Bezeichnung eine eigene Terminologie eingebürgert. Hierzu wird ein Buchstabenkürzel verwendet, was meist das Entdeckerinstitut des MOFs enthält (HKUST=Hong Kong University of Science and Technology, UiO=Universitetet i Oslo, CAU=Christian-Albrechts-Universität), zusammen mit einer fortlaufenden Nummer.

Im Folgenden sollen bestimmte Eigenheiten von Koordinationspolymeren, geordnet nach der jeweiligen Linkerfunktionalität, diskutiert werden.

1.1 MOFs mit stickstoffhaltigen Liganden

Werden ausschließlich Amine oder Azole zur Verknüpfung der Metallzentren eingesetzt, ist eine Vielzahl von porösen Netzwerken möglich. Da der Stickstoff nur eine Bindung zum Metall ausbilden kann, wirken die Metallzentren durch ihre jeweilige Koordinationsumgebung strukturdirigierend. Wie in Abbildung 11 gezeigt, haben mehrere Stickstofffunktionen an einem Liganden komplexere Verknüpfungsmuster zur Folge:

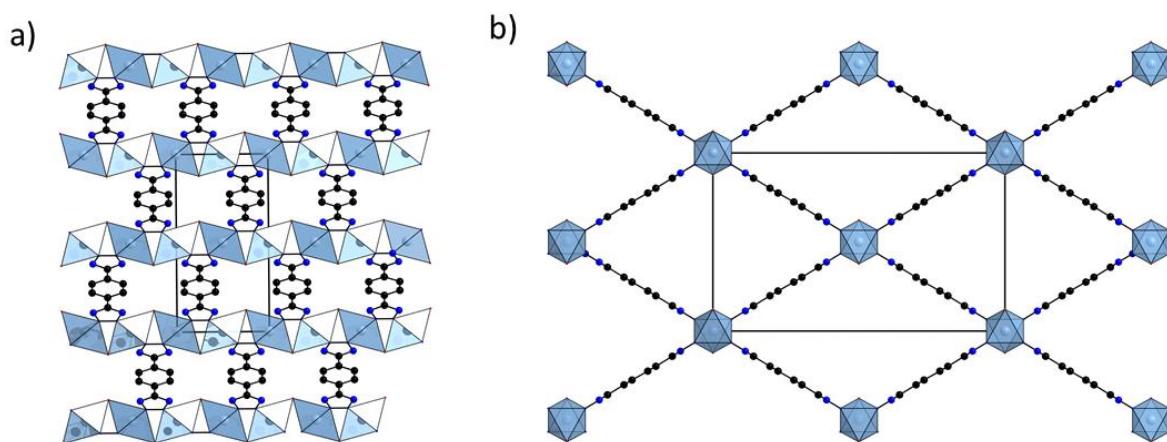
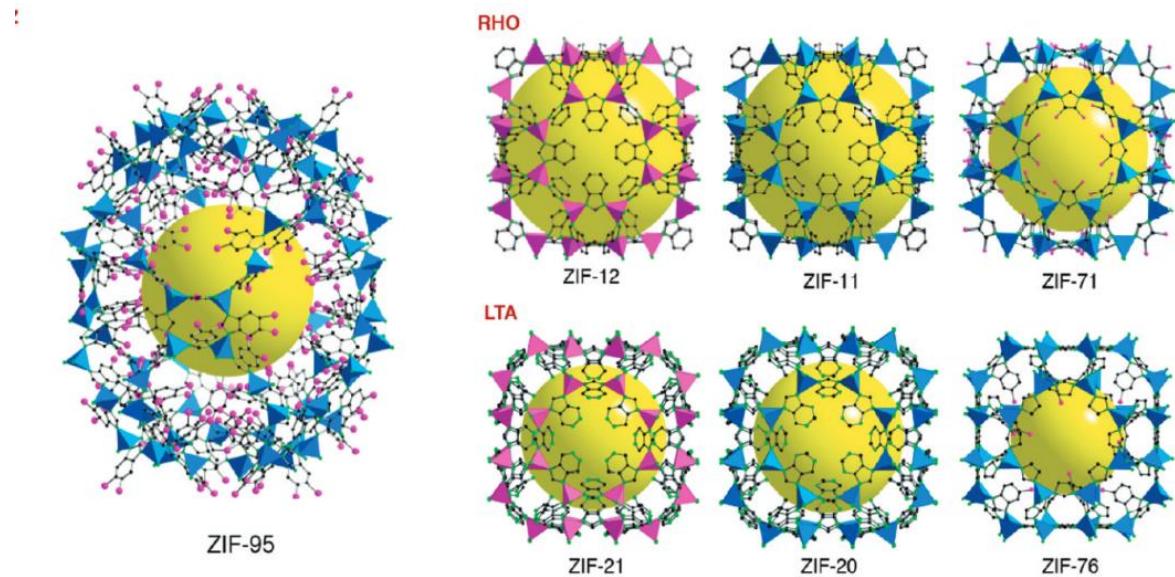


Abbildung 11: Kristallstruktur von Kupferbenzolditetraazolat, $[\text{Cu}(\text{BDT})(\text{DMF})] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{DMF}$, eines auf einem Stickstoffhaltigen Liganden basierenden MOFs. Abbildung aus Daten der Ref. [46] erzeugt.

MOFs mit nicht-koordinierenden Stickstoffatomen im Liganden werden vielfach im Zusammenhang mit ihren Sorptionseigenschaften untersucht, da durch das freie Elektronenpaar eine erhöhte Wechselwirkung mit Adsorbenzien ermöglicht wird. Zu Wasser werden beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, während CO_2 mit primären und sekundären Aminen Carbamate und mit tertiären Aminen Bicarbonate bildet.^[47]

In der Literatur ist häufig die Kombination von Imidazolaten mit bevorzugt tetraedrisch koordinierten Metallionen, meist Zink(II) oder Cobalt(II), zu finden. Die gebildeten Verbindungen weisen oft Zeolith-artige Strukturen auf, was dieser Verbindungsklasse den Namen *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, kurz ZIFs, eingebracht hat. Sie bilden, wie in Abbildung 12 gezeigt, meist eine komplexe Netzwerkstruktur aus, die häufig mit den in der Topologie üblichen Deskriptoren beschrieben wird. ZIFs sind porös mit einem Porendurchmesser von 1,6 bis 19 Å und spezifischen Oberflächen zwischen 620 und 2800 m²/g.^[48]

Abbildung 12: Kristallstrukturen verschiedener ZIFs.^[49]

ZIFs sind in wässrigen und organischen Medien relativ stabil, in sauren Medien hydrolysen sie jedoch rasch.^[50] Des weiteren werden Aminfunktionalisierte Linkermoleküle als sog. *Spacer* eingesetzt, um schichtartige Koordinationspolymere zu einer dreidimensionalen Struktur zu verknüpfen. Diese Option wird mit konkreten Beispielen bei den Metallphosphonaten besprochen.

1.2 Metalcarboxylate

Carbonsäuren stellen die am intensivsten untersuchte Ligandenklasse für Koordinationspolymere dar. Als Gründe dafür sind die kommerzielle Verfügbarkeit der Liganden sowie die Tendenz zur Ausbildung poröser Metallorganischer Gerüstverbindungen und deren häufig hinreichende Stabilität zu nennen. Strukturdirigierend wirkt hier oft die anorganische Baueinheit, die meist topologisch vereinfacht werden kann. Als Beispiel kann die häufig anzutreffende Cu_2O_{10} -Schaufelrad-Einheit genannt werden, die als quadratisch planarer Verknüpfungspunkt wirkt. Weitere prominente Beispiele finden sich in der acht- oder zwölffach verknüpfenden hexanuklearen $\{\text{Zr}_6\text{O}_{36}\}$ -Baueinheit und der als tetraedrischer Knotenpunkt fungierenden $\{\text{Zn}_4\text{O}\}$ -Baueinheit, die in Abbildung 13 dargestellt sind:

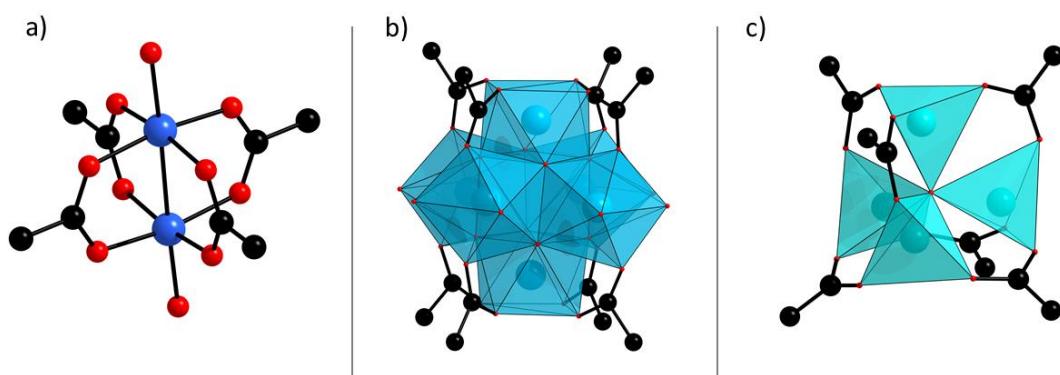


Abbildung 13a) $\{\text{Cu}_2\text{O}_{10}\}$ -Schaufelrad-Einheit, b) achtfach verknüpfender $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{R}-\text{CO}_2)_8$ -Cluster, c) $\{\text{Zn}_4\text{O}_{13}\}$ -Baueinheit.

Einer der ersten porösen Carboxylat-basierten MOFs stellt die Verbindung $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}$ dar.^[51] Die Struktur ist aus Zn_2O_{10} -Schaufelrad-Einheiten aufgebaut, die in zwei Dimensionen durch Terephthalationen verknüpft werden. Eine dreidimensionale Struktur wird durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Wassermolekül in der Koordinationssphäre und einem Carboxylat-Sauerstoffatom in der benachbarten Schicht aufgebaut. Gassorptionsmessungen ergaben Porosität gegenüber N_2 und CO_2 (2,5 und 3 mmol/g), wonach die spezifische Oberfläche dieser Verbindung zu $270 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt wurde. In den folgenden Jahren wurde die erfolgreiche Synthese von weiteren MOFs publiziert, die heute als Archetypen gelten. Zu ihnen gehören HKUST-1^[52], MOF-5^[53], UiO-66^[54] und Cr-Mil-101, deren hohe spezifische Oberflächen (918, 2900, 1187 und 4100 m^2 , BET) das Potential dieser Verbindungsklasse verdeutlichten. Mehr und mehr MOFs wurden publiziert, die zudem die Anpassbarkeit der Struktur an einen gewünschten Zweck erlaubten. Das prominenteste Beispiel hierfür ist die

IRMOF-Serie, eine Familie von 16 MOFs, die die MOF-5-Struktur aufweisen, aber Linker mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Längen zur Modifikation der Sorptionseigenschaften aufweisen.^[55] Das Konzept des Einbaus von unterschiedlichen Metallen oder Liganden unter Erhalt der Topologie der Gerüststruktur wurde von den Autoren der Studie isoretikuläre Chemie genannt, welches aber schon vorher von Férey unter dem Namen „scale chemistry“ beschrieben wurde. Dieser beschränkte sich allerdings nicht auf Metallorganische Gerüstverbindungen, sondern bezog sich auf anorganische Materialien im Allgemeinen.^[56]

Auch wenn das Konzept der isoretikulären Chemie längst nicht so häufig funktioniert wie vom experimentellen Chemiker gewünscht, kann die Struktur von neuen MOFs durch die simple Koordinationschemie der Carboxylatgruppe und einer geringen Zahl anorganischer Baueinheiten für jedes Metall häufig vorhergesagt werden. Beispielsweise weisen Zirconium-basierte MOFs häufig den schon erwähnten hexanuklearen $\{\text{Zr}_6\text{O}_{32}\}$ -Cluster auf (Abbildung 14). Da die Kristallitgröße der Metallcarboxylate häufig nicht für Strukturanalyse am Einkristall ausreicht und auf Pulverbeugungsmethoden zurückgegriffen werden muss, ist eine gewisse Vorhersagbarkeit der Struktur von immenser Wichtigkeit.

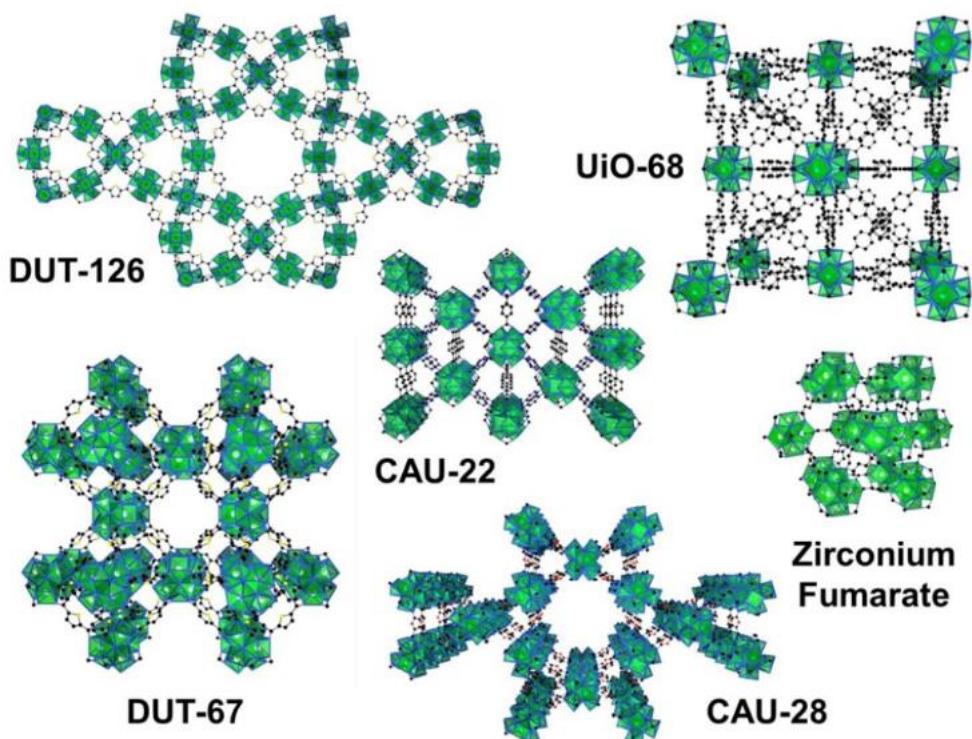


Abbildung 14: Kristallstrukturen von verschiedenen Zirconium-basierten Carboxylat-MOFs, deren anorganische Baueinheit aus dem eingangs erwähnten hexanuklearen $\{\text{Zr}_6\text{O}_{32}\}$ -Cluster aufgebaut ist.^[57]

Anfänglich wurden die Metallcarboxylate vor allem im Zusammenhang mit ihrer Porosität untersucht, also im Bereich Gasspeicherung und -trennung. Bald wurde aber auch ihre Anwendung im Bereich der reversiblen Oxidation und Reduktion oder heterogene Katalyse in Betracht gezogen, da die Zugänglichkeit von aktiven Zentren -sei es der Ligand oder das Metallzentrum- durch Porosität gewährleistet ist.

Ein Nachteil der Metallcarboxylate liegt in der häufig ungenügenden Hydrolysestabilität, des Zusammenbrechens der Fernordnung bei Entfernen der Gäste in den Poren und der Notwendigkeit der Nutzung von gesundheits- oder umweltgefährdenden Lösungsmitteln. Eines der meistverwendeten Lösungsmittel für Metallcarboxylate ist N, N-Dimethylformamid (DMF), welches toxische und reproduktionsgefährdende Eigenschaften aufweist.^[58] Allerdings sind auch chemisch und thermisch sehr beständige Vertreter dieser Verbindungsklasse mit wasserbasierten Synthesen bekannt, wie z.B. das UiO-66, das bis 450 °C kristallin bleibt^[59], oder das CAU-10, wo der Erhalt der Struktur nach 10.000 Wassersorptions- und Desorptionszyklen bestätigt werden konnte.^[60]

Ein Unterschied bezüglich der Stabilität von ZIFs und MOFs kann nur im Einzelnen getroffen werden. Um generelle Unterschiede anhand der M-N und M-O-Bindungsenergie abzuleiten, fehlt die Datengrundlage. Während sterische Effekte bei Liganden mit koordinierenden Stickstoffatomen Bindungsenergieunterschiede von einer Größenordnung hervorrufen können, spielt bei Metallcarboxylaten die Ladung des Metallions eine große Rolle. Für die Angabe der Bindungsenergie bei Metallcarboxylaten ist das Heranziehen der jeweiligen Metalloxid-Bindungsenergie zu kurz gegriffen.^[61]

1.3 Metallphosphonate

Metallphosphonate stellen im Gegensatz zu den beiden bereits vorgestellten Ligandenklassen ein deutlich weniger intensiv untersuchtes Forschungsfeld dar. Dies liegt zum einen in der geringeren kommerziellen Verfügbarkeit von als Liganden geeigneten Phosphonsäuren begründet. Zum anderen bilden Phosphonsäurebasierte Koordinationspolymere bevorzugt dichte eindimensionale Ketten- bzw. zwei- oder dreidimensionale Säulenschichtstrukturmotive aus, was für eine Vielzahl von Anwendungen nicht gewünscht ist. Phosphonationen binden durch ihre höhere Gesamtladung und Anzahl von Bindungen stärker an die Metallzentren, was häufig in geringerer Fernordnung resultiert. Andererseits können so natürlich sehr robuste Materialien synthetisiert werden.

Phosphonsäuren verfügen über drei Sauerstoffatome und können ein- oder zweifach deprotoniert vorliegen, womit sie eine deutlich komplexere Koordinationschemie als Amine oder Carbonsäuren aufweisen. Der Koordinationsmodus kann mit der Harris-Notation der allgemeinen Form $[X, Y_1 Y_2 Y_3 \dots Y_n]$ beschrieben werden, wobei X die Anzahl an gebundenen Metallatomen pro Ligand angibt und Y die Anzahl von gebundenen Metallatomen an jedem Donoratom. Unterschiedliche Donoratome werden nach dem Cahn-Ingold-Prelog-System geordnet, die entsprechend tiefgestellten Zahlen bezeichnen unterschiedliche Metallatome.^[62] Da Phosphonsäuren mit drei Sauerstoffatomen nur über gleichartige Donoratome verfügen, wurde in dieser Arbeit auf tiefgestellte Zahlen verzichtet. Beispiele für verschiedene Koordinationsmodi sind in Abbildung 15 gezeigt.

Diese vielfältige Koordinationschemie sorgt dafür, dass die Strukturen neuer Metallphosphonate kaum vorhersagbar sind. Obwohl ein genereller Trend zu Säulenschichtstrukturen besteht, ist der Koordinationsmodus im Einzelnen kaum abzuschätzen. Dies liegt zum einen an der großen Variabilität der anorganischen Baueinheit, da die Koordinationsumgebung der Metallzentren in Metallphosphonaten zur Verzerrung neigt. Dazu kommt zum anderen eine häufige Verknüpfung der Metalloxid-Polyeder zu Ketten oder Schichten über Kanten oder Ecken. Aufgrund dieser strukturellen Vielfalt ist eine Vorhersage der anorganischen Baueinheit und damit eine Ableitung der Struktur meist unmöglich. Man ist auf Ergebnisse aus Einkristallröntgenbeugung oder fortgeschritteneren Methoden angewiesen. Die Beugung von Elektronen oder Synchrotronstrahlung sind hier zu nennen, sie erlauben die Strukturaufklärung von noch kleineren Kristalliten.

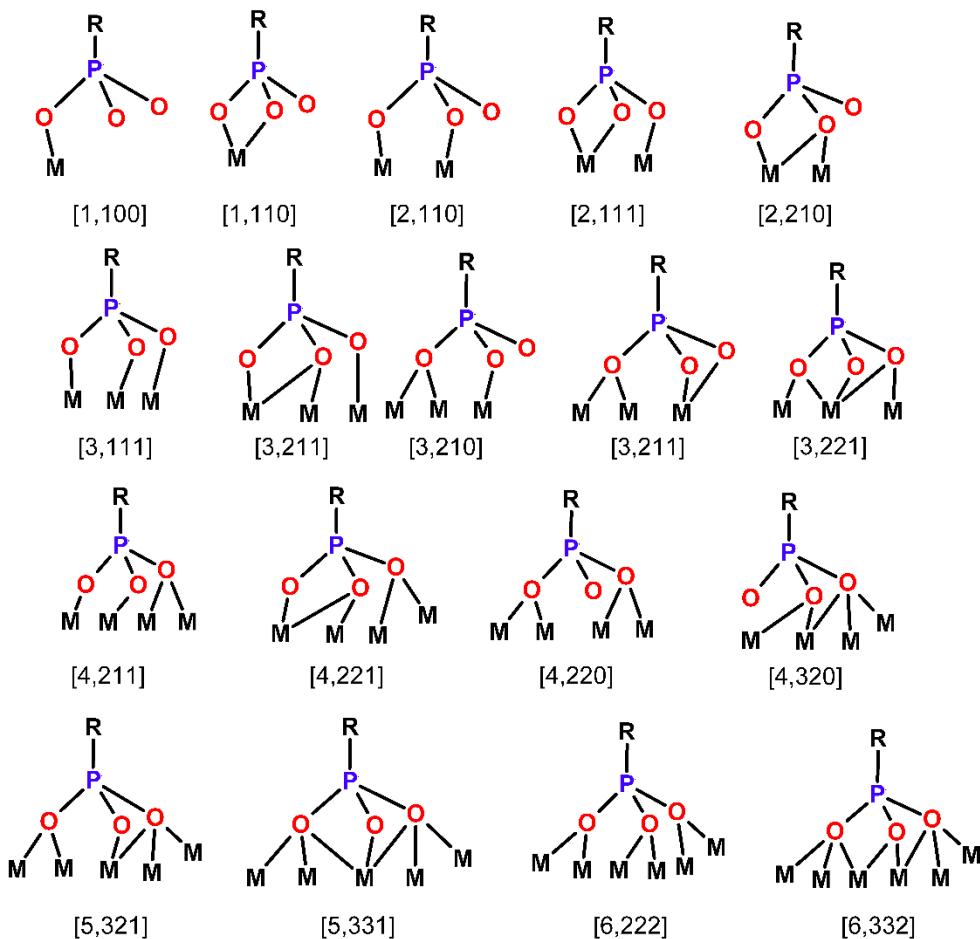


Abbildung 15: Verschiedene Koordinationsmodi von Metallphosphonaten mit entsprechender Harris-Notation.

Das Interesse an Metallphosphonaten liegt in ihrer höheren Robustheit begründet: Bedingt durch die tendenziell stärkere Phosphonat-Metall-Bindung, besitzen die so synthetisierten Materialien eine ebenso tendenziell höhere chemische Stabilität.^[63] Besonders in Kombination mit harten Kationen sind chemisch besonders widerstandsfähige Materialien zugänglich.^[64]

Die Erforschung von Metallphosphonaten beschränkte sich zunächst auf gelartige, röntgenamorphe Zirconiumphosphate. Ein erster Durchbruch erfolgte 1964 mit der Aufklärung der Kristallstruktur von $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Clearfield et al. (in der Literatur häufig mit α -ZrP abgekürzt).^[65] Die Struktur dieser Verbindung ist schichtartig aufgebaut, wobei die in der Ebene liegenden Zirconiumatome oktaedrisch von sechs Phosphatgruppen koordiniert und über die Phosphatreste zu einer Schicht verknüpft vorliegen (Abb. 16a). Das Wassermolekül befindet sich in Kavitäten, die von in den Schichtzwischenraum ragenden P-OH-Einheiten aufgespannt werden. Ein sehr ähnliches Strukturmotiv weist das 1968 entdeckte (γ -ZrP) $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf, in dem zwei Ebenen von Zirconiumatomen und PO_4^{3-} -Einheiten vorliegen, die dann zu einer

Doppelschicht über die Hydrogenphosphonat-Untereinheit $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2^-$ verknüpft werden (Abb. 16b).^[66]

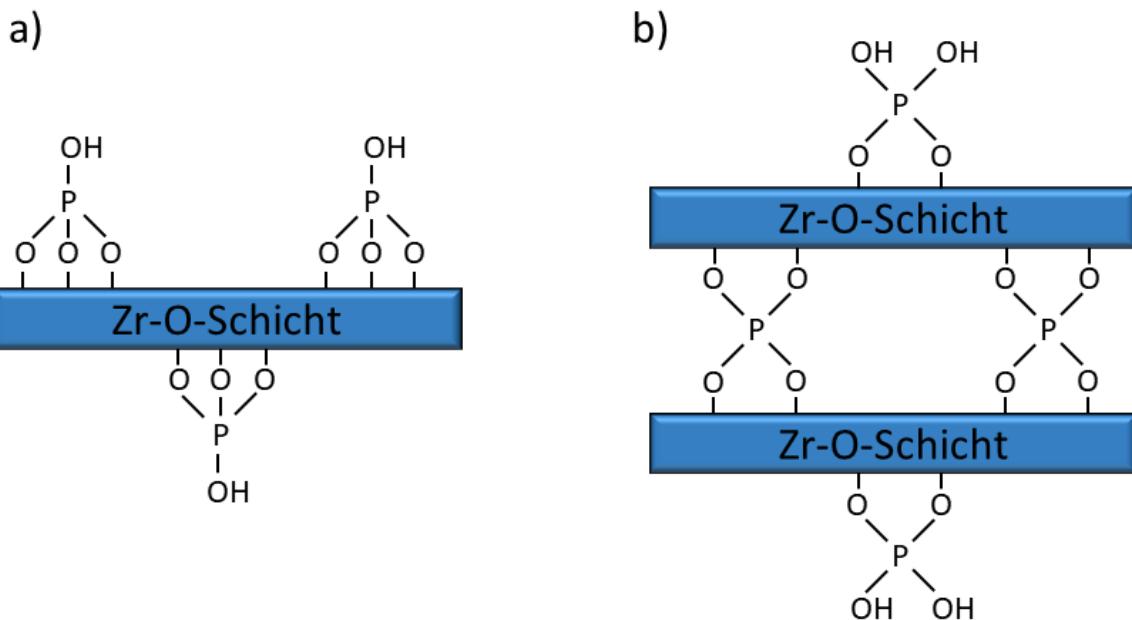


Abbildung 16a) Schematische Darstellung der α -ZrP-Struktur, b) schematische Darstellung der γ -ZrP-Struktur.

In den folgenden Jahren wurden viele Zirconiumphosphonate des α - oder γ -Typs synthetisiert, in denen die Phosphat-Baueinheit durch Organophosphonatgruppen ersetzt wurde. Das große Potential dieser Verbindungsklasse für Anwendungen wie Ionenaustausch, Ionenleitung und Gastrennung liegt in ihrer Unlöslichkeit begründet. Phosphate und Phosphonate bilden sehr stabile Bindungen zu Metallionen aus, was in Kombination mit der hohen Ladung der Zr^{4+} -Ionen außerordentlich stabile Verbindungen hervorbringt. Dies war allerdings auch ein großer Nachteil für die Strukturanalytik: Mikrokristalline Pulver oder gar Einkristalle blieben seltene Ausnahmen, sodass anhand der Daten aus der Röntgenpulverdiffraktometrie meist nur der Schichtabstand abgeschätzt werden konnte. So ist beispielsweise die Kristallstruktur von Zirconiumphenylphosphonat, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, als Verbindung erstmals publiziert im Jahr 1978^[67], erst 1992 von Poojari et al. aufgeklärt worden.^[68] Die Probe, an der die Struktur bestimmt wurde, ist unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen 30 Tage bei 190-200 °C in Gegenwart von Flusssäure behandelt worden. Für Zirconiumphenylphosphonat konnten Dines et al. Porosität mittels Gassorptionsmessungen nachweisen und bestimmten (abhängig von der Synthesemethode) eine Oberfläche von 180-220 m^2/g . Interessanterweise weist das Titan-basierte Analogon eine spezifische

Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, was einer Monoschicht adsorbierten Gases im Schichtzwischenraum entspricht.^[69]

In den folgenden Arbeiten wurde die Verwendung von linearen Diphosphonsäuren untersucht, um die Schichten über kovalente und koordinative Bindungen miteinander zu verknüpfen. Die organischen Liganden sind senkrecht zu den Metalloxidschichten ausgerichtet, was zur Ausbildung einer Säulenschichtstruktur führte. Diese Verbindungen zeigten auch Porosität, obwohl die idealisierte Struktur keine Hohlräume aufweist. Dies konnte später durch ein Strukturmodell erklärt werden, welches Fehlstellen in der Struktur durch unterbrochene Metalloxid-Schichten postuliert.^[70] Diese Fehlstellen werden in Abbildung 17 gezeigt und können ihre Ursache in der schnellen Präzipitation der Kristallite haben. Dies wird durch das experimentell bestimmte Phosphor-zu-Zirconium-Verhältnis von über Zwei bestätigt.^[71]

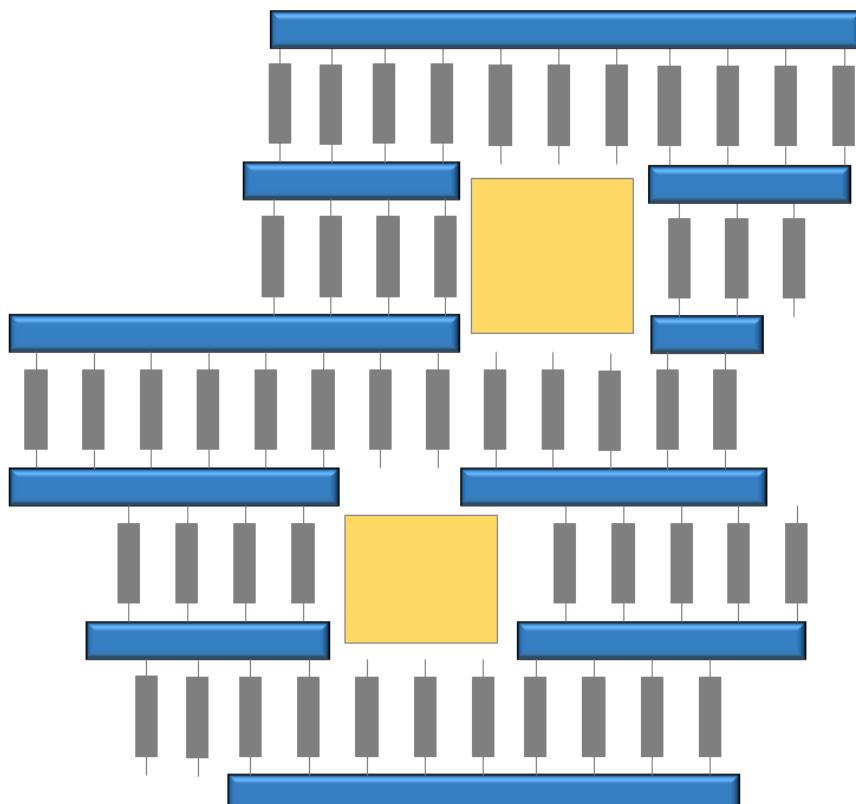


Abbildung 17: Strukturmodell für Zirconiumbisphenylphosphonat. Abbildung adaptiert nach Ref.[72]. Die Poren werden durch gelbe Rechtecke visualisiert.

Um Mikroporosität abseits von Fehlstellen in dieser Verbindungsklasse zu erzeugen und somit eine bessere synthetische Kontrolle zu erlangen, wurden Mischverbindungen synthetisiert, die niedermolare Monophosphonsäuren als Sekundärliganden enthielten. So wird die Porenhöhe von der Länge des als Säule agierenden Liganden vorgegeben, während die Breite der Pore durch die

Säulendichte bestimmt wird (Abb. 18). Der Einbau der jeweiligen Liganden erfolgt statistisch, so wies beispielsweise die Verbindung des γ -ZrP-Strukturtyps Porendurchmesser von 5-12 Å auf.^[73]

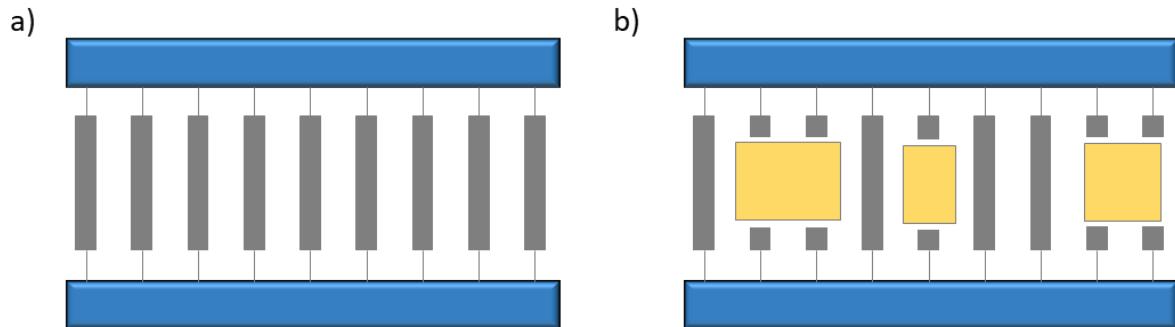


Abbildung 18: a) Für Metallphosphonate, basierend auf linearen Diphosphonationen, häufig anzutreffendes Schichtmotiv, b) Erzeugung von Porosität in einer solchen Schichtverbindung durch den Einbau von Monophosphonationen.

Ein anderer Ansatz, um Porosität innerhalb eines Schichtmotivs zu erzeugen, beinhaltete die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden. Damit kann der säulenartig verknüpfende Ligand nicht so häufig eingebaut werden, was die Kontrolle über die gebildete Struktur erhöht (Abb. 18). Mit diesem sog. „Säule mit Basis“-Ansatz konnte beispielsweise die Verbindung $[Zr(HPO_4)_{1.33}((O_3P)(CH_3)_2C_6H_4C_6H_4(CH_3)_2(PO_3))_{0.33}]$ des α -ZrP-Typs mit einer Oberfläche von $405 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer relativ schmalen Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 5 Å hergestellt werden.^[74]

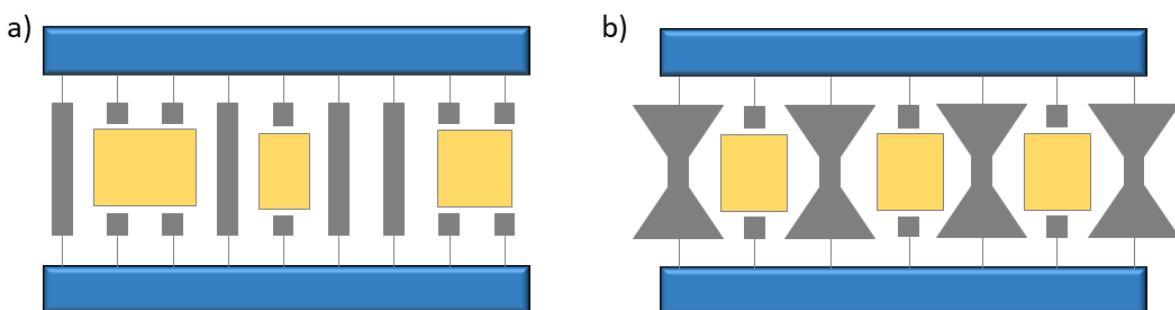


Abbildung 19: a) Erzeugung von Porosität in einer Schichtverbindung durch den statistischen Einbau von Monophosphonationen, b) Definierter Einbau von Monophosphonationen durch den „Säule mit Basis“-Ansatz.

Aus den gegebenen Beispielen wird ersichtlich, dass schichtartig aufgebaute Strukturen selten zu wirklich definierter Porosität führen können. Zudem führte die Verwendung von vierwertigen Metallkationen wie Ti^{4+} und Zr^{4+} zu geringer Kristallinität und statistischen Fehlstellen in den Strukturen, was seine Ursache

in der schnellen Präzipitation und geringen Löslichkeit der Verbindungen hat. In den 1990er Jahren und den frühen 2000ern wurden daher Mono- und Diphosphonsäuren mit zwei- und dreiwertigen Metallen umgesetzt. Das Ziel bestand darin, anorganische Baueinheiten abseits der bekannten Metalloxidschichten zu synthetisieren und so Porosität in den Verbindungen zu erzeugen. Diese Strategie war recht erfolgreich und hatte eine Anzahl an Metallphosphonaten basierend auf Metallionen wie Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Al^{3+} mit 1D-Poren zur Folge.^[75] Die erste poröse Verbindung dieser Art war $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$, welche helikale Ketten aus quadratisch-pyramidal koordinierten Kupferionen aufweist, die durch die Liganden zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden.^[76] Die von 24 Atomen aufgespannten, wabenförmig angeordneten Poren sind allerdings mit einem Durchmesser von $\sim 3 \text{ \AA}$ zu klein für die Aufnahme von Stickstoff. Als weitere bekannte Vertreter sind $\text{Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)_3\text{-}\alpha$ und $\text{-}\beta$ (AlMePO) von Maeda et al. zu nennen, deren Struktur aus oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Al^{3+} -Ionen besteht, die wiederum zu einer dreidimensionalen Struktur (Abb. 20) verknüpft werden.^[77,78] Für die von 36 Atomen aufgespannten Kanäle ergibt sich ein größerer Durchmesser (6-7 \AA) und es konnte die Aufnahme von Stickstoff, Wasser und verschiedenen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.^[79] Für weitere Verbindungen dieser Art wird auf das Review von Maeda et al. verwiesen.^[75]

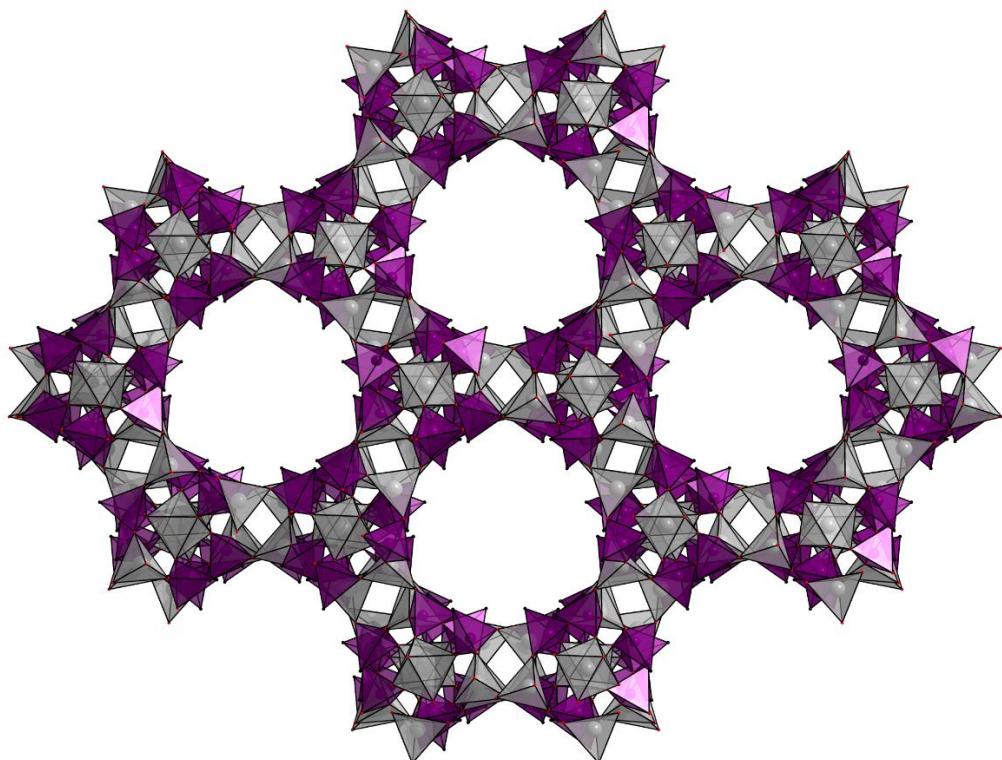


Abbildung 20: Kristallstruktur von AlMePO- β . Abbildung mit Daten aus Ref.[78] erzeugt.

Als wegweisend für die weitere Erforschung von Metallphosphonaten erwies sich die Entdeckung der Metall-organischen Gerüstverbindung MIL-91 (MIL=Material Institut Lavoisier). Die Verbindung der Summenformel $[MO(H)_n(H_2L)] \cdot xH_2O$ ($M = Al^{3+}/Ti^{4+}$, $n = 1/0$, $x \sim 3/4.5$, $L = N, N'$ -Piperazinbismethylenhydrogenphosphonat) wurde erstmals 2006 von Serre et al. publiziert. Die Struktur ist aus trans-eckenverknüpften MO_6 -Polyedern aufgebaut, die über den Linker N, N' -Piperazinbismethylenhydrogenphosphonat (H_2L^{2-}) zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden. Die Poren der Größe 3.5×4 Å verlaufen als eindimensionale Kanäle entlang der kristallographischen b -Achse und die Verbindung ist porös gegenüber Stickstoff (500 m²/g, BET).^[80] In einer Folgepublikation wurde das Absorptionsverhalten von MIL-91 (Ti) gegenüber N_2 , CH_4 und CO_2 getestet. Im Zusammenhang mit molekularen Simulationen konnte eine hohe Selektivität für CO_2 festgestellt werden, was MIL-91(Ti) für Anwendungen im Zusammenhang mit CO_2 -Abtrennung und -speicherung äußerst interessant macht.^[81] Die Bildung der bemerkenswert offenen Gerüststruktur wird meist auf den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt, welche die protoniert vorliegenden Stickstoffatome mit den unkoordinierten P=O-Untereinheiten der Phosphonatfunktion eingehen.

Einen ähnlich positiven Einfluss übt die Stickstofffunktion von N, N' -Piperazinbismethylenhydrogenphosphonsäure in der Kristallstruktur von STA-12 (St. Andrews Microporous Material, $[M_2(H_2O)_2(L)] \cdot xH_2O$, $M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$) aus.^[82] Das Metallion wird hier sowohl von Phosphonatfunktionen als auch vom tertiären Amin koordiniert. In der Summe ergeben sich Ketten aus kantenverknüpften MO_5N -Polyedern, die durch die Linkermoleküle zu einer dreidimensionalen Wabenstruktur verknüpft werden. Die dadurch gebildeten eindimensionalen Kanäle sind ca. 10 Å im Durchmesser groß und in der nicht aktivierten Form üblicherweise von Wassermolekülen besetzt. Des Weiteren konnte an dieser Struktur das bisher einzige Beispiel für isoretikuläre Chemie für poröse Metallphosphonate gezeigt werden, was in Abbildung 21 gezeigt ist: Mit dem verlängerten Linkermolekül N, N' -4,4'-Bipiperidinbismethylenphosphonsäure konnte eine zu STA-12 isostrukturelle Verbindung, das STA-16 ($[M_2(H_2O)_2(L)] \cdot 11H_2O$, $M^{2+} = Ni, Co$) hergestellt werden, welches einen Porendurchmesser von 18 Å aufweist.^[83]

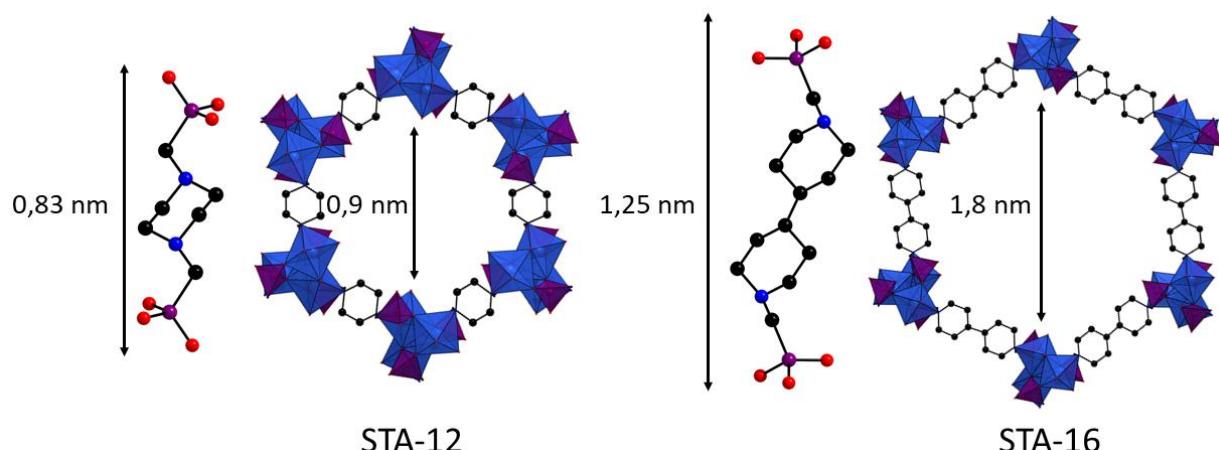


Abbildung 21: Anwendung des Prinzips der isoretikulären Chemie bei Phosphonaten. Links: Linker und Kristallstruktur von Co-STA-12, rechts: Erweiterter Linker und dadurch vergrößerter Porendurchmesser von Co-STA-16. Abbildung adaptiert nach Ref. [63].

Der Einbau von stickstoffhaltigen Gruppen oder tertiären Aminen als Hilfsliganden zur Synthese poröser Metallphosphonate fand daraufhin weite Verbreitung. So konnte beispielsweise der gemischtfunktionalisierte Ligand 4-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)phenylphosphonat zur Synthese der porösen Verbindung $[\text{La}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}] \cdot \text{nH}_2\text{O}$ eingesetzt werden. Neben einem großen Porendurchmesser (1,9 nm, Abb. 22) weist die Verbindung eine Protonenleitfähigkeit von $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ auf.^[84]

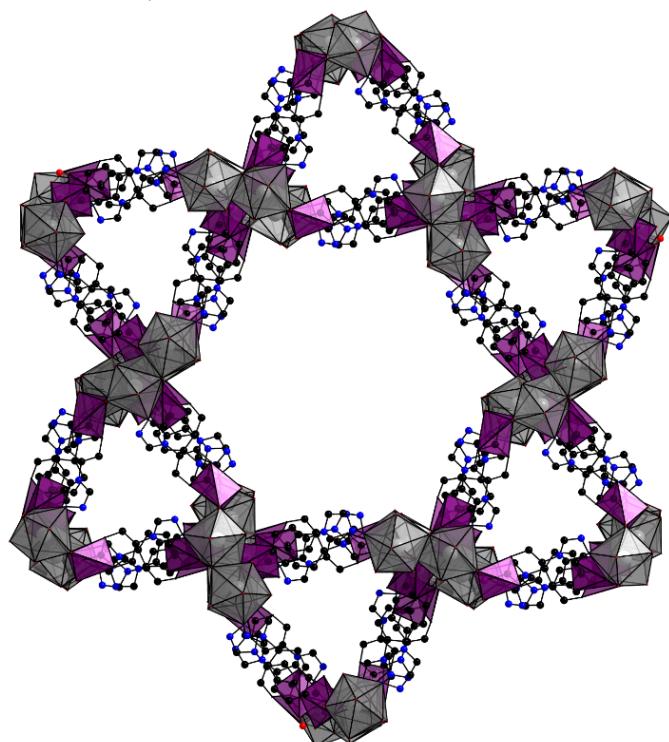


Abbildung 22: Kristallstruktur von $[\text{La}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}] \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Abbildung erzeugt mit Daten aus Ref. [84].

Als Hilfsliganden werden in Synthesen häufig Moleküle wie z.B. 4,4`-Bipyridin oder DABCO eingesetzt, die Schichten miteinander verknüpfen und den Schichtzwischenraum aufweiten sollen. Als Beispiele können die zwei Verbindungen derselben Summenformel $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH})_4\text{CC}(\text{CH})_4\text{N}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genannt werden, wobei der Ligand einmal meta- und einmal para-Xylylendiphosphonsäure darstellt. Die 4,4`-Bipyridinliganden verknüpfen die durch die Liganden gebildete 1D-Kette zu einer 2D-Schicht.^[85]

Ganz allgemein ist der Zusatz von Hilfsliganden in der Metallphosphonat-Chemie beliebt, da sich so recht schnell kristalline Verbindungen herstellen lassen und das Schichtmotiv unterbrochen wird. Allerdings können so wiederum die für MOFs mit koordinierenden Stickstoffatomen bekannten Stabilitätsprobleme auftreten, welche eigentlich durch den Einsatz von Phosphonsäuren umgangen werden sollten. Zur Lösung dieses Problems hat sich seit 2012 eine weitere Synthesestrategie herausgebildet, mit der leichter poröse Metallphosphonate zugänglich sein sollen. Hierbei steht der Einsatz von Linkermolekülen im Vordergrund, die durch ihre räumliche Ausdehnung sowie die Geometrie der Liganden die Ausbildung eines Schichtmotivs unterbinden und eine 3D-Netzwerkstruktur mit Hohlräumen bedingen. Anders als bei den bisher erläuterten Beispielen soll so der Ligand das Strukturmotiv vorgeben. Zur Erzeugung von Porosität sollte dieser also möglichst groß gewählt werden und durch seine nichtlineare Geometrie die Ausbildung von durchgehenden Metalloxidschichten verhindern. Dabei ist es sinnvoll, die Flexibilität des Linkers (beispielsweise durch Phenylringe) einzuschränken. Die bislang zur Synthese von Koordinationspolymeren mit Hohlräumen eingesetzten sieben Triphosphonsäuren und fünf Tetraphosphonsäuren werden in Abbildung 24 gezeigt, wobei bei den wenigsten Verbindungen die Zugänglichkeit der Poren durch Gassorptionsmessungen nachgewiesen wurde (Tabelle 4). Der Einsatz von Liganden mit mehr als vier Phosphonsäurefunktionen, wie z.B. Hexaphosphonsäuren, ist bis heute kaum untersucht worden.^[86]

Der Einsatz dieser Strategie führte 2012 zur Entdeckung des ersten porösen Triphosphonats ($[\text{Al}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$).^[87] Die Struktur ist aus AlO_6 -Oktaedern aufgebaut, die jeweils ein Wassermolekül in der Koordinationssphäre aufweisen. Die isolierten Oktaeder werden über den Linker zu einer Kette verbunden, welche wiederum zu einer wabenartigen 3D-Struktur verknüpft werden. Es folgten Veröffentlichungen von weiteren Triphosphonat-basierten MOFs, aus denen ersichtlich wurde, dass diese zur Ausbildung eines wabenartigen Gerüsts führen. Beispiele sind in Abbildung 24 (**1-7**) gezeigt, für detailliertere Ausführungen wird auf Referenz [88] verwiesen.

Dagegen weisen die auf Basis der in Abbildung 24 gezeigten tetraedrischen Phosphonsäuren (8-10) hergestellten Koordinationspolymere zu große strukturelle Differenzen auf, sodass keine übergreifenden Strukturmotive aufgezeigt werden können. Für die MOFs auf Basis der quadratisch-planaren Phosphonsäuren (11 und 12) wird allgemein ein Stapeln der Liganden und eine dadurch aufgespannte rechteckige Porengometrie erwartet (Abbildung 25). Tendenzen können aber aufgrund der wenigen Berichte nicht abgeleitet werden. Die Porphyrin-basierten MOFs M-CAU-29 und M-CAU-30 passen recht gut in das in Abbildung 25 aufgezeigte Schema, während die Biphenyl-basierte Verbindung eher an das von MIL-53 bekannte Strukturmotiv erinnert.^[89] Die Phenylringe des Liganden liegen hier nicht gestapelt vor, sondern sind senkrecht zur Pore ausgerichtet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der bis dahin unbekannte Ligand H₈TPPE (Tetraphosphonophenylethylen) synthetisiert, um die Strukturmotive der sich daraus bildenden MOFs zu erforschen.

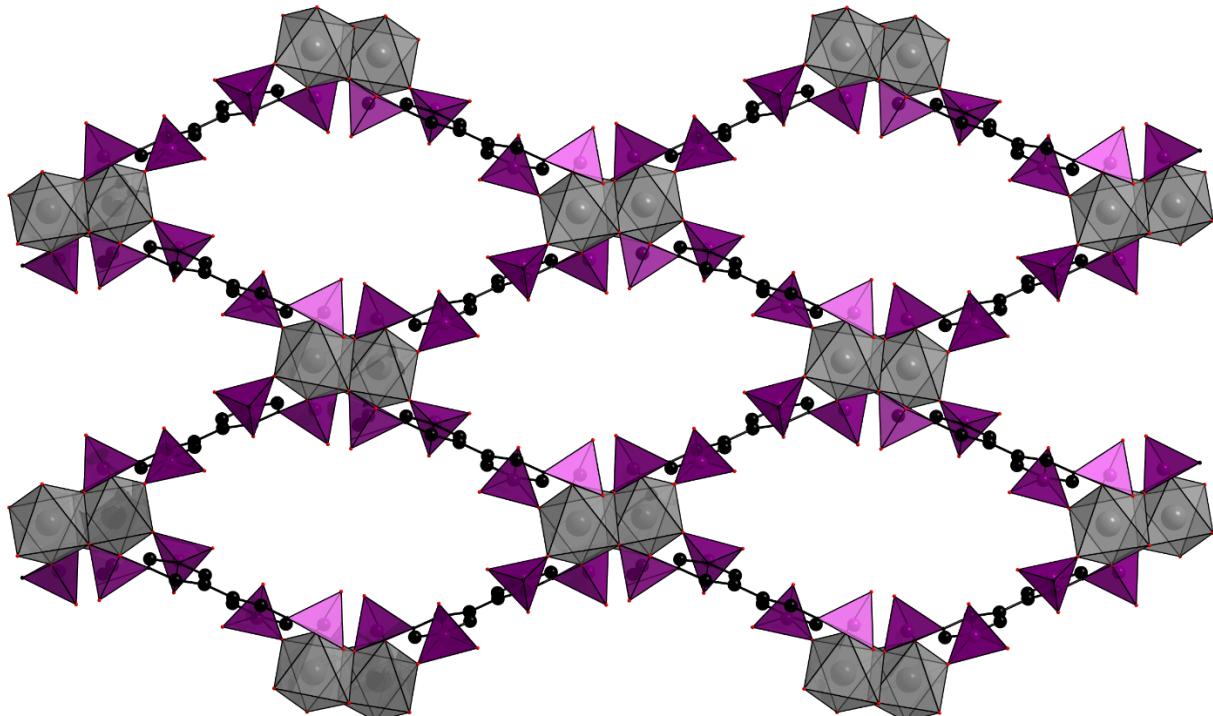


Abbildung 23: Kristallstruktur von $[Y(H_5L)] \cdot 5.5H_2O$. Abbildung erzeugt mit Daten aus Ref. [89].

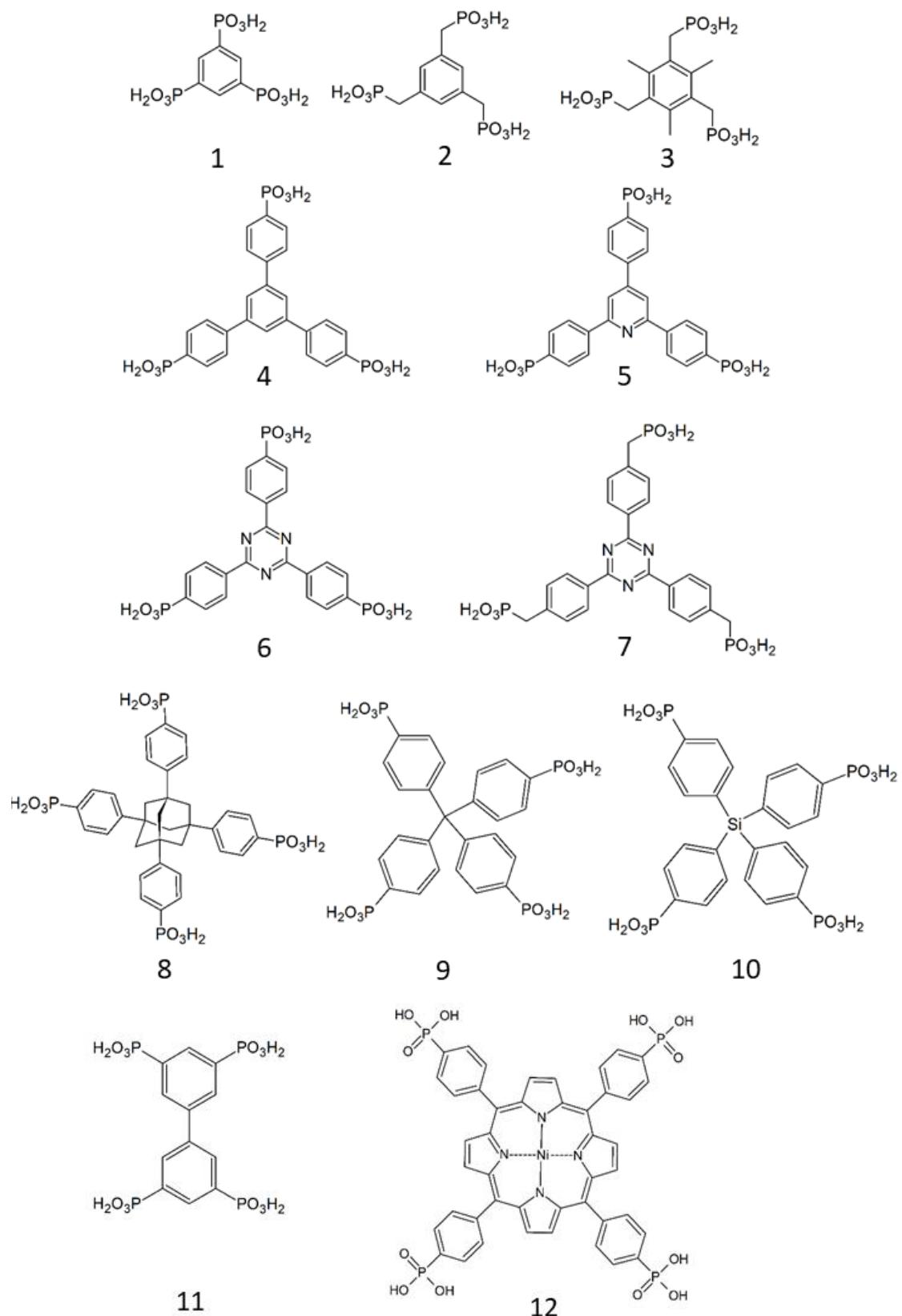


Abbildung 24: Für die Synthese von MOFs bisher eingesetzte Tri- und Tetraphosphonsäuren.

Tabelle 4: Alle Metallphosphonate, die auf tri- und tetratopen Phosphonsäuren basieren. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Strukturen wurden amorphe Verbindungen und solche mit Hilfsliganden nicht berücksichtigt. Die Zuordnung der Ziffern zu Liganden ist in Abbildung 24 vorgenommen.

Linker	Verbindung	Porosität	Raumgruppe
Tritop			
1	$[\text{Cu}_6(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ^[90]	Nicht gemessen	$P\bar{1}$
1	$[\text{Zn}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[91]	Nicht gemessen	<i>Cmca</i>
1	$[\text{Zn}_{2.5}(\text{H})_{0.4-0.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{1.9-2}(\text{NH}_4)_{0.5-0.6}]$ ^[92]	Nicht gemessen	<i>Ibam</i>
1	$[\text{Zn}_{2.5}(\text{H})_{0.75}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.25}]$ ^[92]	Nicht gemessen	<i>Ibam</i>
1	$[\text{La}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[93]	Nicht gemessen	$P2_1/c$
2	$[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{3.6}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[94]	Nicht gemessen	$P2_1/n$
3	$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[94]	Nicht gemessen	$P\bar{1}$
3	$[\text{Co}_6(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[94]	Nicht gemessen	<i>Pbca</i>
3	$[\text{Al}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ ^[87]	$687 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$R\bar{3}$
4	$[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$	$146 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CO ₂)	$P\bar{1}$
4	$[\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_3\text{L})_2] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ^[95]	Nicht gemessen	<i>Pnma</i>
4	$[\text{Zr}_3(\text{H}_3\text{L})_4] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ^[96]	Unporös	$P\bar{3}1c$
4	$[\text{M}_3(\text{H}_3\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]$ (M = Ni, Co) ^[97]	Nicht gemessen	<i>P6₃/m</i>
4	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[98]	0.4 mmol g^{-1} (CO ₂)	$C2/c$
5	$[\text{M}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M=Ba, Sr) ^[99]	0.86 mmol g^{-1} (CO ₂)	
6	$[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[100]	$647 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	<i>Cm</i>
7	$[\text{Zr}(\text{H}_4\text{L})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[101]	$410 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$R\bar{3}$
Tetraedrisch			
8	$[\text{Cu}_3(\text{H}_3\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ ^[102]	$198 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CO ₂)	$P2_1/n$
8	$[\text{C}_2\text{py}]_2[\text{Zr}_{3.5}(\text{HL})\text{F}_9] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ^[64]	$572 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	$P2_1/n$
9	$\text{Zn}_2(\text{H}_4\text{L})$ ^[103]	Nicht gemessen	$C2/m$
9	$[\text{C}_4\text{mpyr}]_2[\text{Zr}_{2.5}(\text{H}_3\text{L})\text{F}_6] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[64]	$10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	<i>Pbca</i>
9	$[\text{C}_4\text{mpyr}]_2[\text{Zr}_{1.5}(\text{L})_{0.5}\text{F}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ^[64]	$225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	<i>I4/m</i>
10	$\text{Zn}_2(\text{H}_4\text{L})$ ^[103]	Nicht gemessen	<i>I2_12_12_1</i>
10	$[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[103]	Nicht gemessen	$P\bar{1}$
10	$\text{Zr}(\text{H}_4\text{L})$ ^[104]	Nicht gemessen	$P2_1/c$
Planar tetratop			
11	$[\text{Y}(\text{H}_5\text{L})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[89]	Nicht gemessen	$P2_1/c$
12	$[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{H}_4\text{L})] \cdot (\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2$ ^[105]	Nicht gemessen	$P\bar{1}$
12	$[\text{M}(\text{Ni-H}_6\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ (M=Ni, Mn, Co, Cd) ^[106]	$0, 90, 145, 180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$P\bar{1}$
12	$[\text{M}_2(\text{Ni-H}_2\text{L})(\text{OH/F})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Zr, Hf) ^[107]	$970, 910 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	<i>I4₁/acd</i>

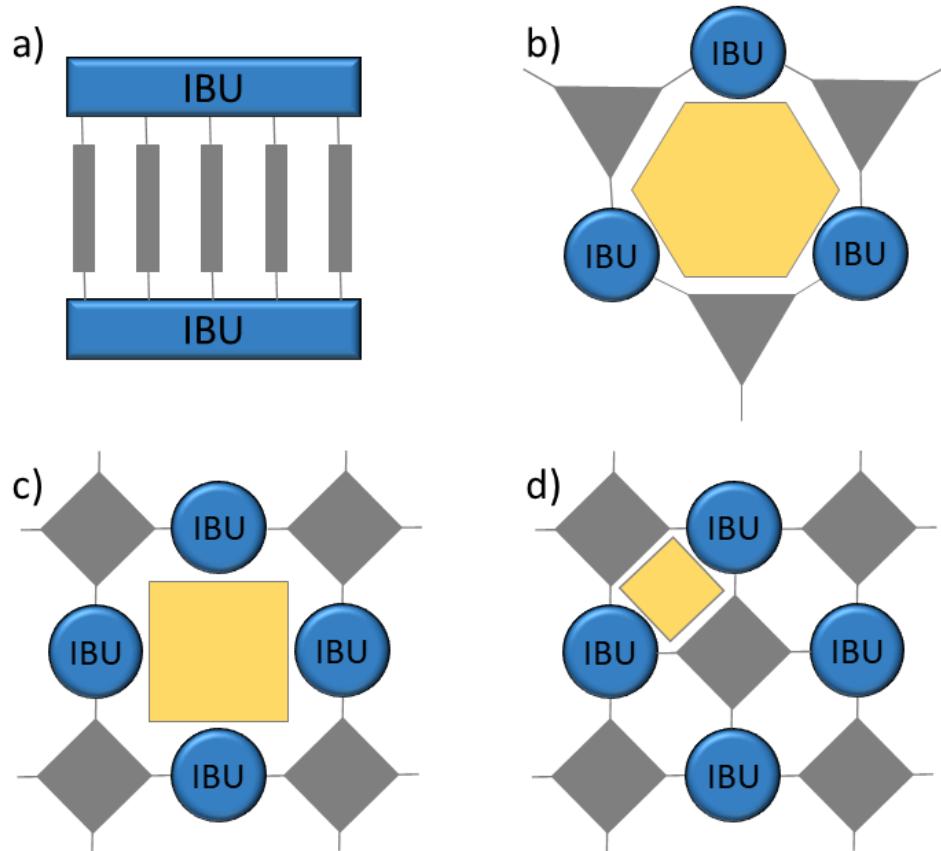


Abbildung 25: Unterbrechung des Schichtmotivs (a) durch b) Tri- und c) und d) Tetraphosphonsäuren. Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry adaptiert.^[107]

1.4 Metallsulfonate

Obwohl sich Sulfonsäuren von den Phosphonsäuren hinsichtlich ihrer Koordinationschemie und grundlegenden Strukturmotiven kaum unterscheiden und häufig als einkristalline Produkte anfallen, spielen sie im Bereich der Koordinationspolymere nur eine untergeordnete Rolle.^[108] Sulfonsäuren sind ebenso kommerziell kaum verfügbar, allerdings synthetisch leichter zugänglich. Eine entsprechende Funktionalisierung kann über gebräuchliche Sulfonierungsmittel (Oleum, Schwefelsäure oder Sulfonylchlorid) erreicht werden, während P-C-Knüpfungsreaktionen meist methodisch aufwändiger sind. Lediglich die aus der Literatur bekannten Isolierungsprobleme bei Sulfonierungen können hinderlich sein.^[109]

Aus den wenigen Metallsulfonaten, die bekannt sind, lässt sich ein Trend zur Bildung dichter Schichtstrukturen ableiten. In der Synthese werden oft stickstoffhaltige Hilfsliganden eingesetzt, um eine Verknüpfung zu einem porösen 3D-Koordinationspolymer zu erreichen (Abbildung 26).

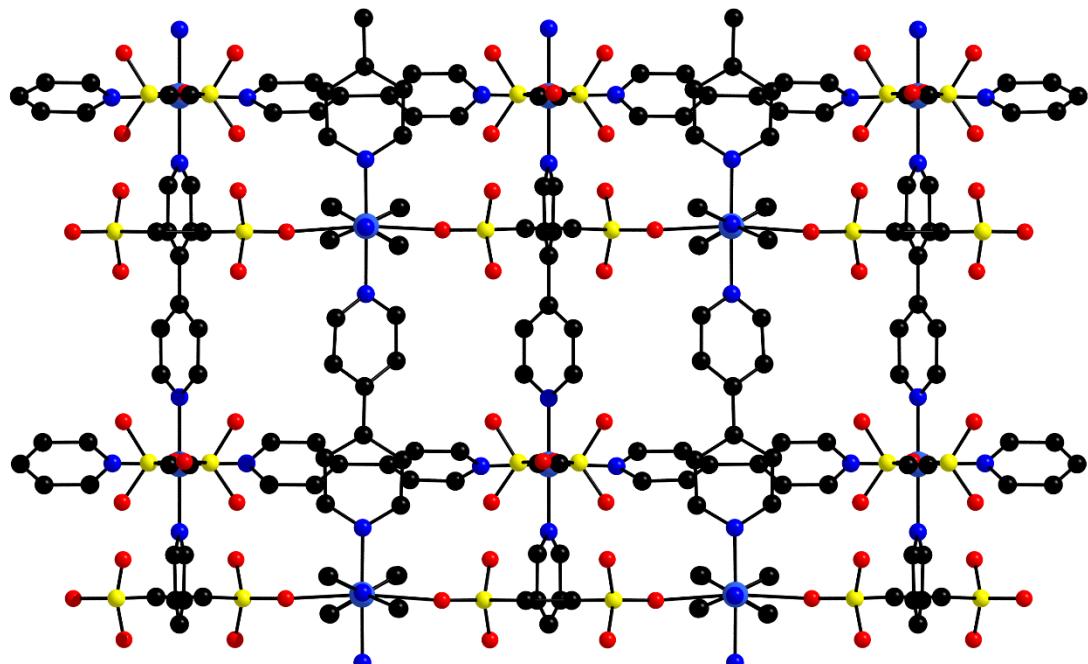


Abbildung 26: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{L})]$, eines porösen, wasserstabilen Metallsulfonats.^[108]

Häufig werden auch Liganden mit Sulfon- und Carbonsäurefunktionen an einem Liganden erfolgreich zur Synthese eingesetzt.^[110] Obwohl von einigen Metallsulfonaten berichtet wurde, die Hohlräume in ihrer Kristallstruktur aufweisen, gelingt der Nachweis durch Aktivierung und Gassorptionsmessung selten; Ausnahmen sind aber bekannt.^[111] Das geringe Interesse an dieser Verbindungsklasse kann mit der geringen chemischen Stabilität begründet

werden: Sulfonate sind weiche Anionen und binden entsprechend schwach an Metallzentren. Die dadurch bedingte hohe Wasserlöslichkeit der Metallsulfonate stellt einen zu großen Nachteil für Forschung und Anwendung dar.

1.5 Metallphosphonatosulfonate

Trägt ein Linkermolekül sowohl Phosphonsäure- als auch Sulfonsäurefunktionen, so erhält man die Substanzklasse der Metallphosphonatosulfonate. Auch diese Substanzklasse ist bislang kaum untersucht worden, was wieder mit der Bevorzugung des Schichtmotives und der fehlenden kommerziellen Verfügbarkeit von geeigneten Liganden erklärt werden kann. Die Kombination von Phosphon- und Sulfonsäuren in einem Koordinationspolymer birgt dabei sehr viel Potenzial. Während die Phosphonatfunktion für eine sehr stabile Bindung an das Metall sorgt, kann die Sulfonatfunktion unkoordiniert bleiben. Dies ist möglicherweise besonders nützlich für Anwendungen, für die azide Porenoberflächen von Vorteil sind, wie z.B. Protonenleitfähigkeit oder Katalyse.^[112] Zu Beginn dieser Arbeit waren lediglich vier Phosphonosulfonsäuren zur Synthese von kristallinen Koordinationspolymeren eingesetzt worden (Abb. 27 und Tab. 5):

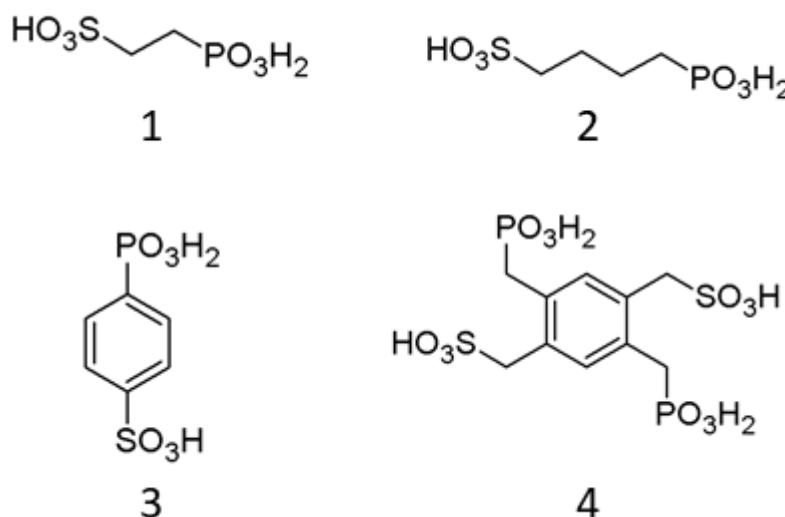


Abbildung 27: Phosphonosulfonsäuren, die bisher zur Synthese von Koordinationspolymeren eingesetzt wurden.

Ein prominentes Beispiel für einen amorphen Vertreter dieser Verbindungsklasse ist $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_{0.73}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{OH})_{1.27}\cdot\text{nH}_2\text{O}$, welches erstmals von Alberti et al. 1991 hergestellt und publiziert wurde.^[71] Die Struktur dieser Verbindung ist als zweidimensionale Schicht zu beschreiben (die Autoren gehen von der α -ZrP-Schicht aus), wobei die Phosphonsäurefunktion des Linkers an die Schicht koordiniert, während die Sulfonatgruppe nicht koordiniert und in den Schichtzwischenraum zeigt. Aufgrund dieser Eigenschaft wurde die Verbindung im Hinblick auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht. Sie erzielt bei 90% relativer Luftfeuchte und 20 °C eine Leitfähigkeit von $1.6\cdot10^{-2}$ S/cm, was sehr

nah am dafür genutzten Standardmaterial Nafion® liegt. Bis heute ist lediglich ein Strukturmodell dieser Verbindung bekannt, da die Kristallinität zu gering für eine genaue Strukturbestimmung war. Die anderen Zirconiumphosphonatosulfonate $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2$ und $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H})_2$ von Dines et al.^[113] und $\text{Zr}(\text{O}_4\text{PH})_{1.1}(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.9}\cdot\text{H}_2\text{O}$ von Clearfield et al.^[114] waren ebenfalls von geringer Kristallinität, eigneten sich aber aufgrund ihrer Stabilität für Studien zu Ionenaustausch. In den darauffolgenden Jahren wurden noch einige Koordinationspolymere synthetisiert, deren Liganden Phosphon- und Sulfonsäurefunktionen enthalten. Keine der erhaltenen Strukturen wies freie Sulfonsäuren oder für Messgase zugängliche Poren auf. Bis zu Beginn dieser Arbeit war bis auf die genannten Zirconium-basierten Schichtverbindungen kein anderes Beispiel für freie Sulfonatgruppen bekannt. In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals kristalline, poröse Metallphosphonatosulfonate sowie solche mit freien Sulfonatgruppen synthetisiert und charakterisiert werden.

Tabelle 5: Kristalline Metallphosphonatosulfonate. Amorphe Verbindungen und solche mit Hilfsliganden wurden zur besseren Vergleichbarkeit nicht berücksichtigt. Die Zuordnung der Ziffern zu Liganden ist in Abbildung 27 vorgenommen.

Linker	Verbindung	Dimensionalität	Raumgruppe
1	$\text{Ba}(\text{HL})^{[115]}$	3D	<i>Ibam</i>
1	$\text{Ca}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2^{[116]}$	2D	<i>P2_1/c</i>
1	$\text{Sr}(\text{HL})^{[116]}$	2D	<i>Cc</i>
1	$\text{Ba}_2(\text{HL})_2^{[116]}$	3D	<i>Pca2_1</i>
1	$[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[117]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
1	$[\text{Cu}_{2.5}(\text{L})(\text{OH})_2]^{[118]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
1	$[\text{Cu}_{1.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[118]}$	2D	<i>P\bar{1}</i>
1	$[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[118]}$	2D	<i>P2_1/n</i>
1	$[\text{NaCu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[118]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
1	$[\text{Ln}(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La-Dy}$) ^[119]	3D	<i>P2_1/c</i>
1	$\text{Ln}(\text{L})$ ($\text{Ln}=\text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$) ^[120]	3D	<i>Pn</i>
1	$\text{Sr}(\text{HL})^{[121]}$	3D	<i>C2/c</i>
1	$[\text{Sr}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[121]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
2	$[\text{Cu}_{1.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.15\text{H}_2\text{O}^{[122]}$	2D	<i>P\bar{1}</i>
2	$[\text{Cu}_{2.5}(\text{L})(\text{OH})_2]^{[122]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
2	$\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) ^[123]	3D	<i>P2_1/c</i>
3	$[\text{Pb}_2(\text{L})(\text{OH})]^{[124]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
3	$[\text{Cu}_{1.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{[124]}$	3D	<i>P\bar{1}</i>
3	$[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{[124]}$	3D	<i>P2_1/c</i>
3	$[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[124]}$	2D	<i>P\bar{1}</i>
4	$[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})_4]^{[125]}$	3D	<i>C2/m</i>

2. Strukturbestimmung aus Röntgeneinkristalldaten

Um die Struktur einer Verbindung aus Einkristalldaten zu bestimmen, muss zunächst ein vollständiges Beugungsbild aufgenommen. Hierzu wird meist auf die Technik eines Vierkreis-Diffraktometers zurückgegriffen. Der Kristall wird auf einer Nadel befestigt und im Strahl gedreht. Dadurch werden die verschiedenen Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht, wobei ein beweglich montierter Detektor das Beugungsbild aufnimmt. Das Beugungsbild wird anschließend indiziert, darauf basierend ein Strukturmodell erstellt und anschließend verfeinert. Die Indizierung und das Aufstellen des Strukturmodells durch Fouriertransformation erfolgt meist automatisiert; die Indizierung wird häufig schon von Diffraktometer-interner Software durchgeführt, während die Strukturlösung über weiterführende Programmpakete durchgeführt wird (z.B. SHELX^[126]). Die Verfeinerung wird zwar rechnerisch ebenfalls von Programmen wie SHELX übernommen, hier sollte aber keineswegs blind der Programmausgabe vertraut werden. Die Struktur und jeder Verfeinerungsschritt müssen kritisch beurteilt werden, um zu einem chemisch sinnvollen Ergebnis der Strukturanalyse zu gelangen oder ggf. abzubrechen und das Strukturmodell zu verwerfen. Ein Strukturmodell kann zu absoluten Aussagen, wie z.B. über Atomabstände und -winkel, Wasserstoffatompositionen /Protonierungsgrad oder Atomsorten verleiten, während die Datensätze diese Aussagen aber nicht oder nur mit Ungenauigkeiten zulassen. Nur eine kritisch beurteilende Schritt-für-Schritt-Verfeinerung vermittelt einen objektiven Eindruck über die Aussagekraft des jeweiligen Datensatzes. Einige Fehler können schon vor der Verfeinerung passieren, z.B. ein Übersehen von Überstrukturreflexen bei der Datensammlung oder eine Strukturlösung in einer falschen Raumgruppe. Allerdings kann an dieser Stelle nicht auf sämtliche möglichen Fehler eingegangen werden, im Folgenden sollen lediglich die grundlegenden Arbeitsschritte beschrieben werden.

Um die Struktur zu bestimmen, muss die Elektronendichtefunktion des Kristalls berechnet werden:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{Gl. 15}$$

Tatsächlich genügt es natürlich, die Elektronendichten der asymmetrischen Einheit zu berechnen, die dann durch die Symmetrieroberungen zur Kristallstruktur vervollständigt werden. Da man aber, wie bereits dargelegt, das Vorzeichen des Strukturfaktors nicht kennt, beschäftigt sich ein Großteil der Strukturlösung mit der Lösung des Phasenproblems. Zu Anfang muss ein

Strukturmodell erstellt werden. Die dafür am häufigsten genutzten Methoden sind die *Direkten Methoden* und die *Patterson-Methode*, die zunächst erläutert werden sollen.

Die Direkten Methoden versuchen, das Phasenproblem direkt aus der Messgröße $|F_{hkl}|^2$ zu bestimmen. Hierzu wird ein Zusammenhang zwischen den Strukturamplituden bestimmter Reflexgruppen bei Anwesenheit von bestimmten Symmetrieelementen ausgenutzt. Anstelle der Strukturfaktoren wird mit den sog. unitären Strukturamplituden U gerechnet, die das gleiche Vorzeichen wie der Strukturfaktor aufweisen. Zu ihrer Berechnung wurde ein Satz an Ungleichungen eingeführt, die Harker-Kasper-Ungleichungen, welche für jede Raumgruppe abgeleitet werden können. Sie liefern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das richtige Vorzeichen für einige Reflexe. Darauf aufbauend liefern weitere, allgemeinere Beziehungen genügend Phasen für ein Startmodell. Bei der **Patterson-Methode** wird die Fouriertransformation aus der messbaren Größe $|F_{hkl}|^2$ durchgeführt. Für die sich daraus ergebende Patterson-Funktion ergeben sich dann einige Eigenschaften, wobei eine besonders nützlich ist: Die relative Intensität der sich aus der Fouriertransformation ergebenden Patterson-Maxima ist proportional zu dem Produkt der Ordnungszahlen der durch die jeweiligen Abstandsvektoren verbundenen Atome:

$$I_P = Z_1 \cdot Z_2 \quad \text{Gl. 16}$$

Sind wenige Schwer- neben vielen Leichtatomen vorhanden, so heben sich die Abstandsvektoren zwischen den Schweratomen stark von den anderen ab. Dies kann zur Berechnung der Schweratompositionen genutzt werden, die aufgrund ihres großen Anteils an den Strukturfaktoren so zu einer chemisch sinnvollen Fourierkarte führen können.

Nach der Erstellung des Startmodells wird dieses anschließend verfeinert. Hierbei werden zyklisch kleine Änderungen an den Atomkoordinaten und thermischen Auslenkungsparametern vorgenommen; ergeben sich daraus bessere Gütefaktoren, wird die jeweilige Änderung beibehalten. Je nach Güte des Startmodells müssen noch weitere Atome aus der Fourierkarte gefunden werden oder es genügt, die Atomsorten richtig zuzuordnen. Da mit jedem Verfeinerungszyklus die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die Vorzeichen der Strukturfaktoren korrekt berechnet werden, nähert sich das Modell mit jedem Verfeinerungszyklus immer mehr der Realität an. Somit können alle Nicht-H-Atome gegen Ende der Verfeinerung als anisotrop verfeinert und eventuell sogar die Wasserstoffatome aus der Fourierkarte identifiziert und isotrop verfeinert werden. Bei einigen Leichtatomstrukturen ist es möglich, die Wasserstoffatompositionen frei zu verfeinern, wobei man sich bewusst sein

sollte, dass die X-H-Bindung meist zu kurz bestimmt wird. Dies liegt an der Lokalisation des einzigen H-Elektrons in der Bindung. Bei schweratomhaltigen Verbindungen ist es aufgrund des geringen Anteils der H-Atome am Strukturfaktor üblich, sie auf geometrisch optimierten Positionen zu platzieren und „reitend“ zu verfeinern. Abschließend sollte die Fourierkarte auf Restelektronendichten untersucht werden, die eventuell für nicht zugeordnete Atome sprechen. Gerade bei porösen Metall-organischen Gerüstverbindungen kommt es vor, dass sich in den Poren ungeordnete Gastmoleküle befinden, die zu diffuser Restelektronendichte führt. Aufgrund der Unordnung können die Positionen der Lösemittelmoleküle selten verfeinert werden und die Restelektronendichte muss mit dem sog. SQUEEZE-Algorithmus, wie er z.B. in PLATON^[127] implementiert ist, entfernt werden. Dazu werden zunächst die Strukturfaktorbeiträge der Solvensmoleküle und des Wirtsgitters separat verfeinert.^[128] PLATON gibt nun eine Korrekturdatei (.fab) aus, welche den Einfluss der diffusen Elektronendichte auf die Strukturfaktoren enthält und von SHELXL von den gemessenen Strukturfaktoren subtrahiert werden kann. Obwohl mitunter sehr sinnvoll, sollte dieser Befehl mit Umsicht angewandt und in jedem Falle entsprechend dokumentiert werden. Ebenfalls in Platon implementiert sind Algorithmen, die die fertige Struktur auf Verzwilligung oder mögliche übersehene Symmetrien überprüfen, was eine abschließende Bestätigung der Struktur erlaubt.

Ebenfalls sollten zu Ende bestimmte Gütefaktoren überprüft werden, die eine schnelle Beurteilung der Struktur erlauben. Der konventionelle R-Wert berechnet sich nach

$$R = \frac{\sum_{hkl} | |F_0| - |F_c| |}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad \text{Gl. 17}$$

mit F_0 als beobachteten Strukturfaktor und F_c als berechnetem Strukturfaktor. Er wird meist prozentual angegeben und gibt die mittlere Abweichung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren an. Bei guten Datensätzen und richtigen Strukturen sollte er bei 3-5% liegen. Des Weiteren gibt es noch den wR_2 und den *Goodness of Fit (Goof)*, die Werte von unter 0,15 bzw. um 1 annehmen sollten.

Das gebräuchlichste Programmpaket zur Bestimmung einer Struktur ist die SHELX-Software^[126], in der schon die gebräuchlichsten Ansätze zur Lösung des Phasenproblems implementiert sind (direkte Methoden sowie Patterson-Algorithmus) und viele weitere Feinheiten, Parameter und Gütefaktoren in die Lösung und Verfeinerung miteinbezogen werden. Sämtliche Einkristalldaten

wurden in Rahmen dieser Arbeit mit dem SHELX-Programmpaket zusammen mit Olex2^[129] als graphischer Benutzeroberfläche bearbeitet.

3. Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten

Gerade auf dem Gebiet der Metall-organischen Gerüstverbindungen ist es häufig nicht möglich, die gewünschte Verbindung in Form von Einkristallen zu erhalten. Man erhält meistens ein mikrokristallines Pulver, dessen einzelne Kristallite zu klein für Röntgenbeugung am Einkristall sind. Zur Untersuchung von kristallinen Pulvern greift man daher auf die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie zurück. Sie basiert auf exakt denselben physikalischen Grundlagen, die bereits im Kapitel der Beugung an Gittern besprochen wurden. Nun werden aber viele Kristallite untersucht, die im Idealfall statistisch orientiert sind. Wie in Abbildung 28 gezeigt, entstehen durch die zufällige Orientierung der Netzebenen bei erfüllter Beugungsbedingung sog. Debye-Scherrer-Ringe anstelle von einzelnen Reflexen.

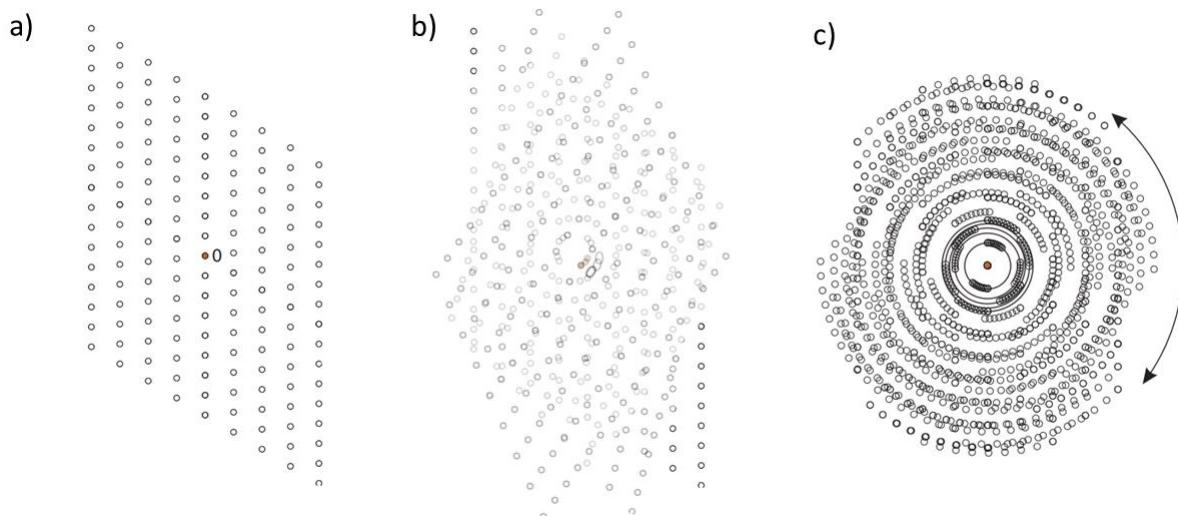


Abbildung 28: Projektion eines Beugungsbildes von a) einem Einkristall, b) mehreren Kristalliten, c) einem kristallinen Pulver. Modifiziert nach Ref. [130].

Anstelle der gesamten Ringe wird der Detektor entlang des Radius bewegt, sodass sich ein eindimensionales Beugungsbild ergibt. Das Hauptanwendungsgebiet der Röntgenpulverdiffraktometrie besteht im Vergleich von gemessenen zu berechneten Daten, da hier relativ schnell ein Abgleich von Strukturen erfolgen kann. Ebenso können schnell Aussagen über Phasenreinheit und Kristallinität getroffen werden; eine Strukturbestimmung aus Pulverbeugungsdaten ist eher unüblich. Dies liegt in ihrem mühsamen Gang,

dem hohen Aufwand und den Ungenauigkeiten begründet, mit denen die abschließende Struktur immer noch behaftet ist. Da im Rahmen dieser Arbeit viel mit diesen Pulverbeugungsmethoden gearbeitet wurde, sollen im Folgenden einige Aspekte näher beleuchtet werden.

3.1 Indizierung

Das Ziel des Indizierens eines Röntgenpulverdiffraktogramms ist die Bestimmung der Elementarzellparameter und der Raumgruppe. Der Name für diesen Arbeitsschritt resultiert aus dem Versuch, die beobachteten Netzebenenabstände zu Miller-Indices zuzuordnen und so die Zellparameter zu bestimmen. Die Schwierigkeit in diesem Arbeitsschritt besteht in der Reflexüberlappung: Durch die Projektion eines dreidimensionalen Beugungsbildes auf eine Dimension können Reflexe von anderen verdeckt werden oder treten nur als Schulter auf. Überlappen zwei oder mehr Reflexe, kann gerade bei höheren Beugungswinkel nicht genau gesagt werden, wie viele Reflexe vorliegen oder ob es sich sogar nur um einen breiten Reflex handelt. Des Weiteren kann auch eine Verunreinigung durch eine andere Phase vorliegen (im Bereich der Metallcarboxylate ist dies häufig der auskristallisierte Linker), was eine korrekte Identifizierung der Reflexe der Zielverbindung erschwert. Bei Phasengemischen werden deshalb häufig trikline Zellen mit geringer Güte vorgeschlagen. Andersherum ist die Indizierung einer triklinen Zelle kein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen eines Phasengemisches.

Zur Indizierung wurde in dieser Arbeit ausschließlich das Programm TOPAS^[131] verwendet. Meist wird eine Liste von möglichen Zellen und Raumgruppen ausgegeben, aus der die „Richtige“ identifiziert werden muss. Eine gute Indizierung wird durch viele ähnliche oder ineinander überführbare Raumgruppen/ Zellparameter angezeigt, während schlechte Indizierungen nicht einmal Hinweise auf die richtige Metrik und Raumgruppe erlauben. Eine richtige Indizierung ist jedoch Voraussetzung für die nachfolgenden Arbeitsschritte, weshalb Unsicherheiten hier schon so weit wie möglich ausgeschlossen werden sollten. Dies kann nachfolgend durch Fits nach der PAWLEY- oder LEBAIL-Methode erfolgen: Hierbei werden die indizierten Zellparameter in der gefundenen Raumgruppe gegen das gemessene Diffraktogramm angepasst. Ist der Fit erfolgreich (zu erkennen an den Güteparametern und dem Differenzplot zwischen berechnetem und gemessenen Diffraktogramm) kann von einer richtigen Indizierung ausgegangen werden. Abschließend sollten noch Auslöschungsgleiche Raumgruppen in Betracht gezogen werden: Auch, wenn

Indizierung und Pawley- oder Lebail-Fit z.B. in der Raumgruppe Cc erfolgreich sind, ist es sinnvoll, das Strukturmodell in der auslöschungsgleichen, aber höhersymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ aufzustellen.

3.2 Aufstellen eines Strukturmodells

Zur Strukturlösung muss auch bei der Röntgenpulverbeugung zunächst das Phasenproblem gelöst werden. Da in einem Pulverdiffraktogramm deutlich weniger Reflexe zur Auswertung herangezogen werden können als bei Einkristallen, ist die Strukturlösung extrem schwierig und man erhält üblicherweise chemisch nicht sinnvolle Ergebnisse. Es können allerdings strukturchemische Zusammenhänge herangezogen werden, die es manchmal ermöglichen, eine sinnvolle Strukturlösung zu erhalten. Es gibt einige Programme, die in der Lage sind, Strukturen aus Pulverbeugungsdaten zu lösen, wovon EXPO^[132] und FOX^[133] im Folgenden näher beleuchtet werden.

EXPO arbeitet im reziproken Raum. Es versucht zunächst über direkte Methoden vorgegebene Strukturfragmente den Elektronendichten zuzuordnen.^[132] Die Fourierkarte ist aber durch die dünne Datengrundlage nur ungenau; man sieht diffuse, „verschmierte“ Elektronendichten. Für Metall-organische Gerüstverbindungen mit Schwermetallen und Carboxylat-Liganden kann diese Strategie zum Erfolg führen, da der Unterschied der Strukturfragmente bezüglich ihrer Elektronendichte recht hoch ist. Bei leichtmetallbasierten Metallcarboxylaten wie z.B. Al-MOFs stößt diese Strategie an ihre Grenzen.

Das Programm FOX arbeitet im Realraum. Es werden Strukturfragmente vorgegeben (meist Metallzentrum und Linkermolekül) und über einen Zufallsalgorithmus durch die Elementarzelle bewegt. Für jeden Schritt wird das Pulverdiffraktogramm des gegenwärtigen Strukturmodells berechnet und mit dem experimentellen Diffraktogramm verglichen. Dies erfolgt üblicherweise im „parallel tempering“-Modus, die Optimierung wird in 30 „Welten“ parallel durchgeführt, wobei nur das gegenwärtig beste Modell angezeigt wird. So kann die Struktur immer näher an die gemessenen Daten angepasst werden, was im Idealfall zu einem chemisch sinnvollen Modell führt. Nach einer sinnvollen Zyklenzahl (zwischen 500.000 und 10.000.000) wird die Optimierung abgebrochen und mit einem neuen Zufallsmodell gestartet. Konvergiert die Struktur, gibt FOX das entsprechende Strukturmodell als Datei aus. Diese Herangehensweise bietet den Vorteil, dass Unterschiede in den Elektronendichten der Fragmente nicht so stark zur Geltung kommen. Für die Kristallstrukturbestimmung von Metallphosphonaten ist diese Strategie häufig

geeigneter. Zudem können Probleme, die durch zu niedrige oder zu hohe Symmetrie auftreten, bemerkt und durch die Wahl entsprechender Raumgruppen behoben werden. Abschließend sei noch erwähnt, dass auch moderne Versionen von EXPO zunehmend Realraum-Methoden zur Strukturlösung integrieren.^[134]

Beide Methoden erfordern einen hohen Rechenaufwand, können sich beliebig aufwändig gestalten und lange hinziehen. Es gibt zahlreiche potenzielle Fehlerquellen, die in jedem Schritt bis zu diesem Punkt auftreten können. Bei modular aufgebauten Verbindungen kann die Chance auf ein gutes Modell erhöht werden, indem ganze Molekülfragmente vorgegeben werden, z.B. Linkermolekül und Koordinationspolyeder.

Abschließend sei noch erwähnt, dass gerade bei vermuteten strukturellen Verwandtschaften auch „per Hand“ ein Strukturmodell aufgestellt werden kann. Hierzu werden entsprechende Linkerfragmente oder Metallzentren im verwandten Strukturmodell ausgetauscht und mittels Kraftfeldrechnung optimiert. Die so erhaltene neue Struktur mit minimaler Energie kann im Anschluss verfeinert werden. Im Falle von isoretikulären Metallcarboxylaten ist dies eine zu beachtende Alternative, für Metallphosphonate jedoch vernachlässigbar. Durch die Vielfalt an Koordinationsmodi und koordinativer Umgebung kann das entstehende Strukturmotiv kaum abgeschätzt werden, womit der Erhalt eines verfeinerungstauglichen Startmodells mit dieser Methode als unrealistisch betrachtet werden muss. Ausnahmen davon sind jedoch bekannt.^[117]

3.3 Rietveld-Verfeinerung

Konnte ein Modell erfolgreich aufgestellt werden, muss dieses anschließend verfeinert werden. Hierzu wird hauptsächlich die Rietveld-Methode angewandt, die das Problem der Reflexüberlappung dadurch adressiert, dass alle Reflexbeiträge über kleine Beugungswinkelabschnitte summiert werden. Allgemein wird versucht, über eine Verfeinerung diverser Parameter eine Annäherung des berechneten Diffraktogramms an das experimentelle Diffraktogramm zu erreichen. Zu den zu verfeinernden Parametern gehören nicht nur die eigentlichen kristallographischen Eckdaten wie Atompositionen und Zellparameter, sondern auch viele weitere Kenngrößen, die spezifisch für Pulverdiffraktogramme sind. Hierzu gehören zum Beispiel der Untergrund und die Form der Reflexe, welche mit Profilfunktionen nach Voigt, Pseudo-Voigt oder Pearson VII beschrieben werden können. Des Weiteren kann eine mögliche

Vorzugsorientierung berücksichtigt werden. Diese ergibt sich durch die bevorzugt parallele Anordnung von plättchen- oder nadelförmigen Kristallen. Die Verfeinerung bedient sich dabei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die Abweichung zwischen jedem theoretischen und gemessenen Punkt des Diffraktogramms ($y_{i(c)}$ und $y_{i(0)}$) minimiert wird. Daraus ergibt sich der zu verfeinernde Gütefaktor einer Rietveld-Verfeinerung, der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(0)} - y_{i(c)})^2}{\sum w_i (y_{i(0)})^2}} \quad \text{Gl. 18}$$

Bei einer Rietveld-Verfeinerung muss allerdings besonders auf den sog. „Differenzplot“ geachtet werden, der Unterschiede in theoretischem und gemessenen Diffraktogramm besonders deutlich sichtbar macht. Für eine gelungene Verfeinerung nähert sich dieser Differenzplot idealerweise einer geraden Linie an, was sich in der Realität allerdings kaum erreichen lässt.

Zu beachten ist bei dieser Methode, dass über eine Vielzahl von Kristalliten gemittelt wird, womit der für Einkristalle so wichtige Spezialfall der Verzwilligung hier nicht berücksichtigt werden kann. Die Rietveld-Verfeinerung eignet sich für kleine Strukturen, beispielsweise Metalloxide oder –sulfide, bei Metallorganischen Gerüstverbindungen kommen Schwierigkeiten hinzu. Dies liegt zum einen in den üblicherweise großen Elementarzellen und ausgedehnten asymmetrischen Einheiten begründet, womit eine hohe Anzahl von Parametern (alle Atomkoordinaten x, y und z sowie der isotrope Auslenkungsparameter) mit einer geringen Anzahl von Reflexen verfeinert werden muss. Um eine Überparametrisierung zu vermeiden, wird auf Wasserstoffatome im Strukturmodell verzichtet. Zudem gibt es die Möglichkeit, bestimmte Strukturfragmente über „*constraints*“, „*restraints*“ oder „*rigid bodies*“ hinsichtlich ihrer Geometrie oder bestimmten Atomabständen festzusetzen. Obwohl dies dem eigentlichen Sinn einer Verfeinerung widerspricht, kann auf anderem Wege manchmal keine chemisch sinnvolle Struktur erhalten werden. Auf eine anisotrope Verfeinerung der Atompositionen wird bei der Rietveld-Verfeinerung von MOFs generell verzichtet.

4. Strukturbestimmung aus Elektronenbeugungsdaten

Elektronen können gemäß des Welle-Teilchen-Dualismus als Teilchen und als Welle beschrieben werden und verhalten sich in Beugungsexperimenten als Welle. Damit können mit Elektronen analog zu Röntgenstrahlen Beugungsexperimente an kristallinen Materialen durchgeführt werden. Die Wellenlänge der Elektronen hängt dabei von der verwendeten Beschleunigungsspannung ab:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad \text{Gl. 19}$$

mit h =Planck'sches Wirkungsquantum, m_e =Masse des Elektrons und v =Geschwindigkeit des Elektrons.

Wie bereits erwähnt, wechselwirken Elektronen aufgrund ihrer Ladung deutlich stärker mit Materie, wodurch mit dieser Methode die Untersuchung von deutlich kleineren Kristalliten möglich wird. Damit ist diese Methode besonders wichtig für Materialien, bei denen aus Röntgenpulverdaten kein Strukturmodell erhalten werden kann.

Anders als bei den relativ offenen Röntgeneinkristalldiffraktometern, wobei ein auf einer Nadel montierter Kristall in einem Röntgenstrahl bewegt wird, wird bei Elektronenbeugungsuntersuchungen auf die Technik der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zurückgegriffen. Es handelt sich um einen abgeschlossenen Kasten, in dem ein Ultrahochvakuum herrscht. Je nach Einstellung können nun elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht oder Beugungsbilder aufgenommen werden.

Obwohl die Elektronenbeugung eine seit langem bekannte Methode für die Aufnahme von Beugungsbildern ist (eine Elektronendichtheckarte von $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte schon 1949 durch Vainshtain et al. publiziert werden^[135]), kommt sie erst seit dem letzten Jahrzehnt routinemäßig zum Einsatz. Dies liegt zum einen in den fortschrittlicheren Programmen, schnelleren Rechnern und preiswerter werdenden Computern und Messtechnik begründet, zum anderen erfordert die Einarbeitung in diese Technik einen hohen Aufwand: Es wird geschätzt, dass die Beherrschung eines solchen Geräts mit den dafür erforderlichen Grundlagen ein Jahr und länger dauert, für Expertise in diesem Bereich entsprechend länger.^[136] Die schematische Strahl- und Messgeometrie eines TEMs sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 gezeigt.

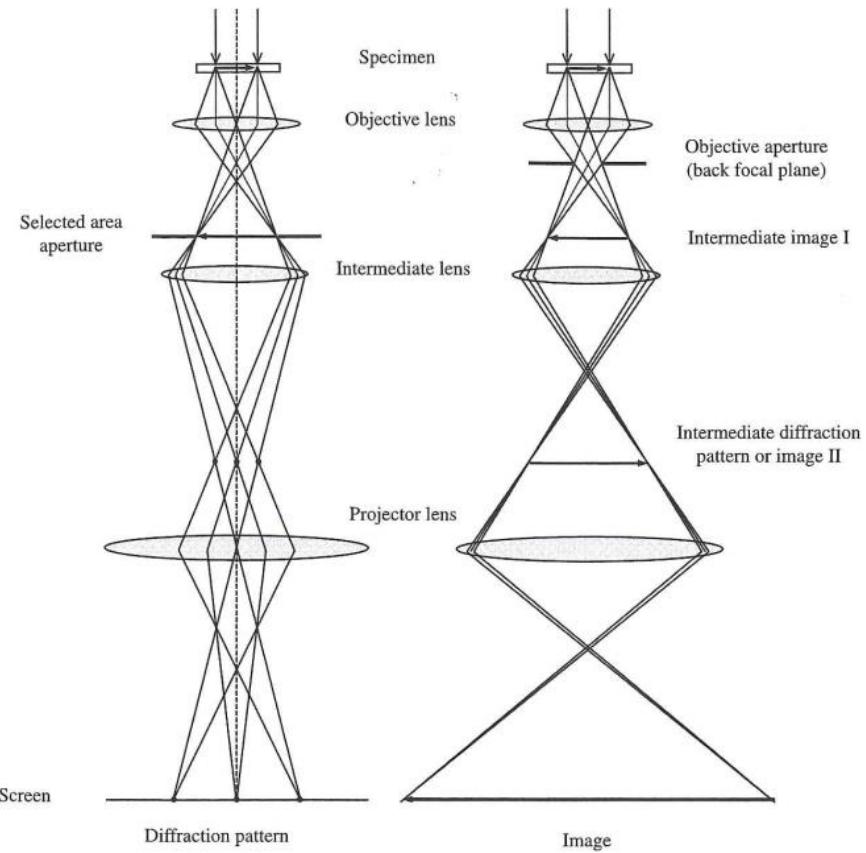


Abbildung 29: Strahlgeometrie für die Aufnahme von Beugungsbildern oder optischen Aufnahmen im TEM.^[137]

Bei der Elektronenbeugung wird selten in Euler-Geometrie gearbeitet, der Kristall kann also nicht dreidimensional im Strahl gedreht werden, während ein beweglich montierter Detektor das Beugungsbild aufnimmt. Viele TEMs arbeiten in der Laue-Geometrie, wobei die Probe einfach vom Strahl durchstrahlt wird und ein direkt dahinter fest montierter Detektor für die Aufnahme des Beugungsbildes zuständig ist.

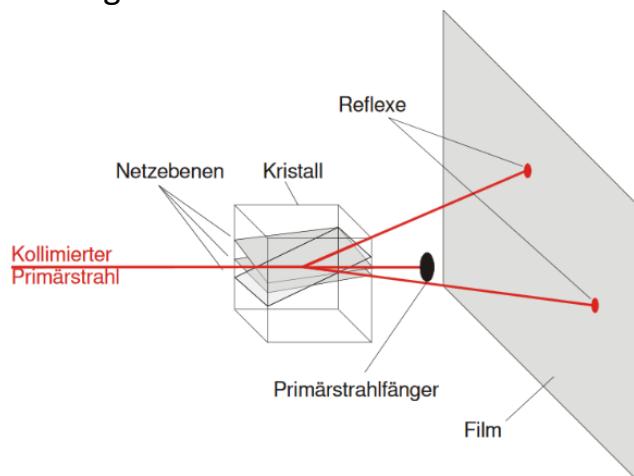


Abbildung 30: Schemadarstellung der LAUE-Geometrie. Abbildung entnommen aus Ref.[138].

Der Kristallit wird schrittweise im Strahl gedreht und das zugehörige Beugungsbild aufgenommen, was einen zweidimensionalen Schnitt durch das dreidimensionale reziproke Gitter darstellt. Das Beugungsmuster wird entlang sog. *Zonenachsen [uvw]* aufgenommen, deren Reflexe hkl der Bedingung

$$uh + vk + wl = n \quad \text{Gl. 20}$$

mit n als ganzer Zahl gehorchen.^[139]

Aus den einzelnen Beugungsbildern und dem Drehwinkel, um den der Kristall jeweils gekippt wurde, kann mittels Computerprogrammen ein Teil des dreidimensionalen reziproken Gitters rekonstruiert werden. Dieses kann anschließend indiziert werden, wobei die Zellparameter aber aufgrund der relativ großen Unsicherheit des Drehwinkels Fehler aufweisen können. Bei der Aufnahme des Beugungsbildes wird als zu durchstrahlender Punkt des Kristallits eine möglichst dünne Stelle gewählt, um ein wiederholtes Beugen eines abgebeugten Strahles an einer zweiten Netzebene wie in Abbildung 31 zu vermeiden. Dies kann prinzipiell auch bei der Verwendung von Röntgenstrahlung passieren, tritt konkret aber durch die geringere Wechselwirkung mit Materie kaum auf. Der Effekt der erneuten Beugung wird zusammen mit dem Intensitätsverlust durch Absorption und Extinktion im Kristall im Rahmen der dynamischen Streutheorie beschrieben, während für Röntgenstrahlung die Beschreibung im Rahmen der kinematischen Streutheorie genügt. Die meisten kristallographischen Programme arbeiten im Rahmen der kinematischen Streutheorie, wie sie auch in den Grundlagenkapiteln dieser Arbeit erläutert wurden. Trotz Durchstrahlung von möglichst dünnen Kristallitabschnitten ist bei der Elektronenbeugung ein erheblicher dynamischer Streuanteil vorhanden, was dazu führt, dass hier selten R-Werte von unter 20% erzielt werden können.

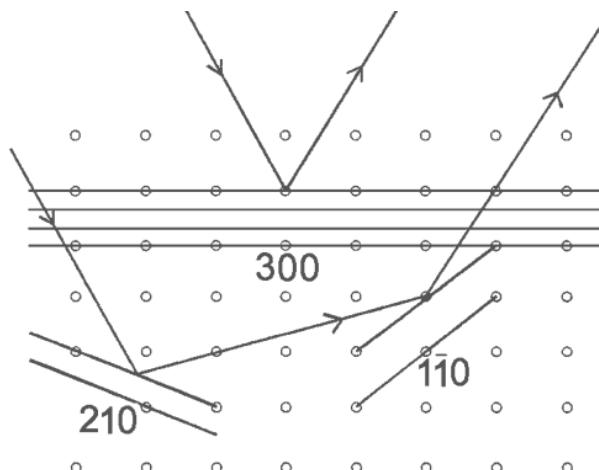


Abbildung 31: Strahlbeugung unter gleichem Winkel an mehreren Netzebenen.^[22]

Trotz der Nachteile bzw. Ungenauigkeiten im Vergleich zu Einkristallbeugungsbildern ist es auch hier möglich, direkte oder Patterson-Methoden anzuwenden, um aus dem dreidimensionalen Beugungsbild die Struktur zu lösen. Je vollständiger das dreidimensionale Beugungsbild aus den 2D-Aufnahmen rekonstruiert werden konnte, desto einfacher gelingt das Aufstellen eines sinnvollen Strukturmodells. Dieses wird anschließend meist über die Rietveld-Methode an Pulverdaten verfeinert, um die Zellparameter mit größerer Sicherheit zu bestimmen und sicherzugehen, dass die extremen Bedingungen im TEM (Energieeintrag durch den Elektronenstrahl und Hochvakuum) nicht strukturelle Änderungen im Material induziert haben. Schon heute ist eine stetige Verbesserung dieser Technik zu beobachten, beispielsweise durch Rotation des Einkristalls im Strahl (rotation electron diffraction, RED^[140]), deren Weiterentwicklung in den kommenden Jahren erwartet werden kann.

5. Phosphor-Kohlenstoff-Knüpfungsreaktionen

In der Ligandensynthese für Phosphonat-basierte MOFs stellen P-C-Knüpfungsreaktion wahrscheinlich die größte Hürde dar. Sofern die Reaktion eines neuen Substrates gelingt, muss mit schlechten Ausbeuten, Isolierungs- und Aufreinigungsproblemen gerechnet werden. Die Aufreinigung ist z.B. aufgrund der hohen Polarität der Phosphonsäuregruppe erschwert; wenn möglich, sollte umkristallisiert werden.^[141] Die Reinigung über Säulenchromatographie erfordert sehr polare Lösungsmittel (MeOH, H₂O etc.), bei Liganden mit ausgedehntem aromatischem Kern ist darin jedoch die Löslichkeit begrenzt. Daher wird meist auf die Aufreinigung der Vorstufe zurückgegriffen, beispielsweise können Phosphonsäureester deutlich leichter gelöst und über Säulenchromatographie gereinigt werden.^[141] Im Folgenden sollen die beiden hauptsächlich (sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit) genutzten Reaktionswege vorgestellt werden, zusammen mit potentiellen Alternativen.

5.1 Mannich-artige Methylphosphonierung

P-C-Knüpfungsreaktionen nach einem Mannich-artigen Mechanismus werden nach ihren Entdeckern meist Moedritzer-Irani-Reaktionen genannt. Mit ihr werden primäre oder sekundäre Amine, Formaldehyd und Phosphonsäuren in halbkonzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht (Abb. 32). Primäre Amine reagieren im ersten Reaktionsschritt zu Aminomethylenphosphonsäuren. Das so generierte sekundäre Amin ist reaktiver als das primäre und reagiert entsprechend weiter zu Amino-Bismethylenphosphonsäure:

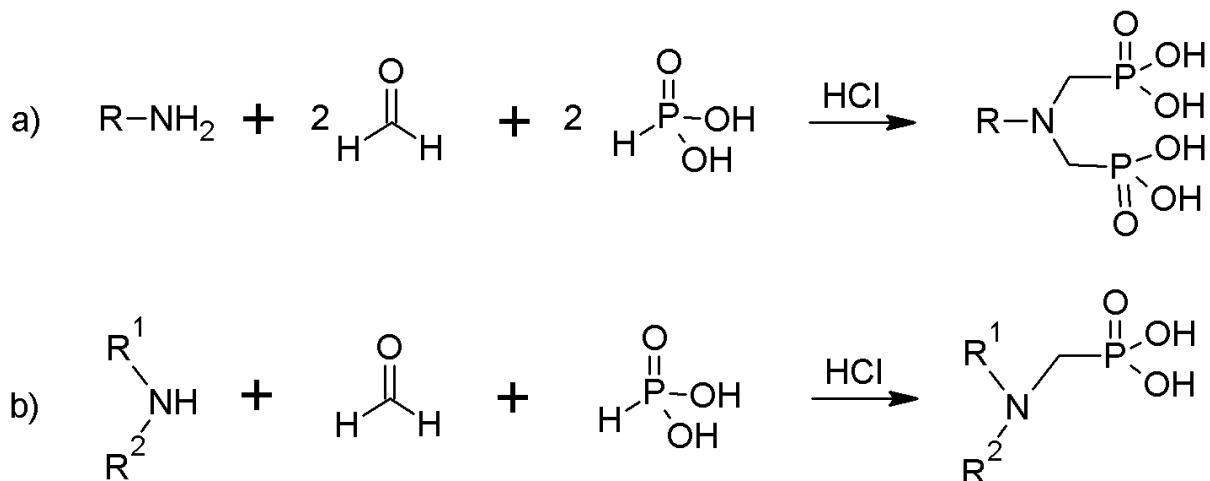


Abbildung 32: Moedritzer-Irani-Reaktion, ausgehend von a) einem primären Amin, b) einem sekundären Amin.^[141]

Der Reaktionsmechanismus ist nicht abschließend geklärt.^[142] Meist wird er aber in Anlehnung an den bekannten Reaktionsweg der Mannich-Reaktion wie in Abbildung 33 angenommen:

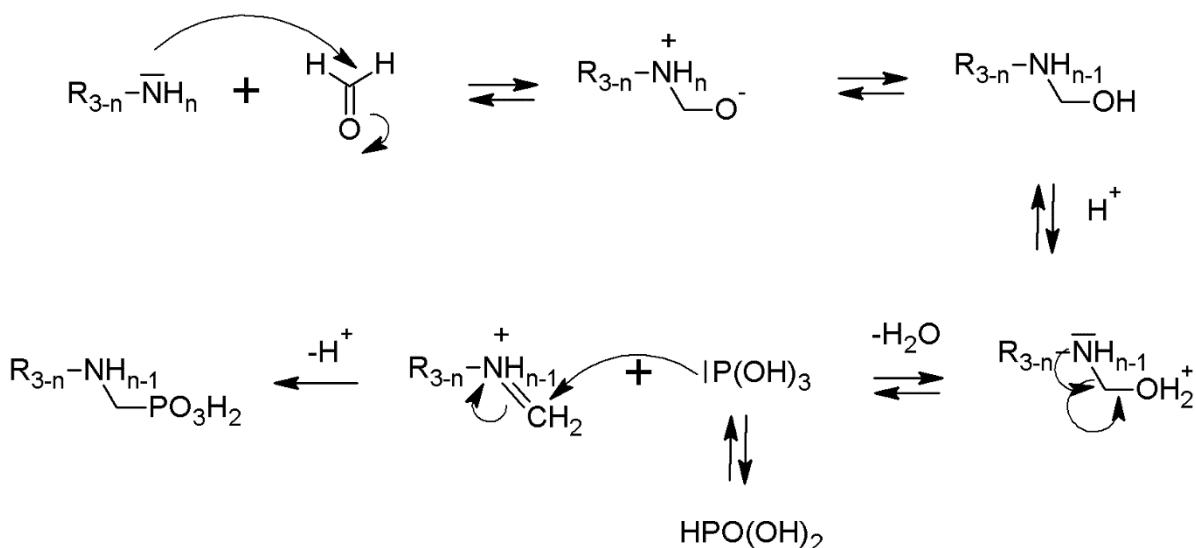


Abbildung 33: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Moedritzer-Irani-Reaktion.^[142]

Auch wenn die Aufarbeitung der meist hygrokopischen Produkte aus dem wässrigen Reaktionsmedium aufwändig sein kann, bietet diese Reaktion einen schnellen, unkomplizierten Zugang zu Phosphonsäuren. Ein Beispiel findet sich in dem MIL-91- und STA-12-Liganden N, N'-Piperazinbismethylenhydrogenphosphonsäure: Erfolgt das Erhitzen des Reaktionsgemisches über Mikrowellenstrahlung, kann die Reaktionszeit von üblicherweise 4h auf 15min verkürzt werden.^[143] Zudem fällt das Reaktionsprodukt aus dem Lösungsmittel aus und kann einfach abfiltriert werden, womit ein aufwändiger Trennungs- und Aufarbeitungsschritt entfällt.

Diese Reaktion bedingt natürlich, dass die Vorstufe des Liganden bereits eine Aminfunktion aufweisen muss. Diese sollte zudem nicht direkt an ein aromatisches System gebunden sein, da eine Umsetzung hier häufig nicht gelingt. Ausnahmen sind bekannt,^[144] bleiben aber selten.

Die Moedritzer-Irani-Reaktion ist ein Sonderfall der Kabachnik-Fields-Reaktion. In letzterer werden Ammoniak bzw. primäre oder sekundäre Amine, Carbonylverbindungen und Dialkyl- oder Diarylphosphite zur Reaktion gebracht. In der Reaktion nach Moedritzer und Irani wird die Carbonylverbindung auf Formaldehyd begrenzt und anstatt des Phosphites Phosphonsäure eingesetzt.^[145]

5.2 Michaelis-Arbuzov-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit zur Knüpfung von P-C-Bindungen ist die Michaelis-Arbuzov-Reaktion. Nach ihrer Entdeckung 1898 durch A. Michaelis war sie zunächst auf die Kopplung von nukleophilen Phosphiten und elektrophilen Alkylhalogeniden beschränkt, wodurch die korrespondierenden Alkylphosphonate zugänglich wurden (Abb. 34):

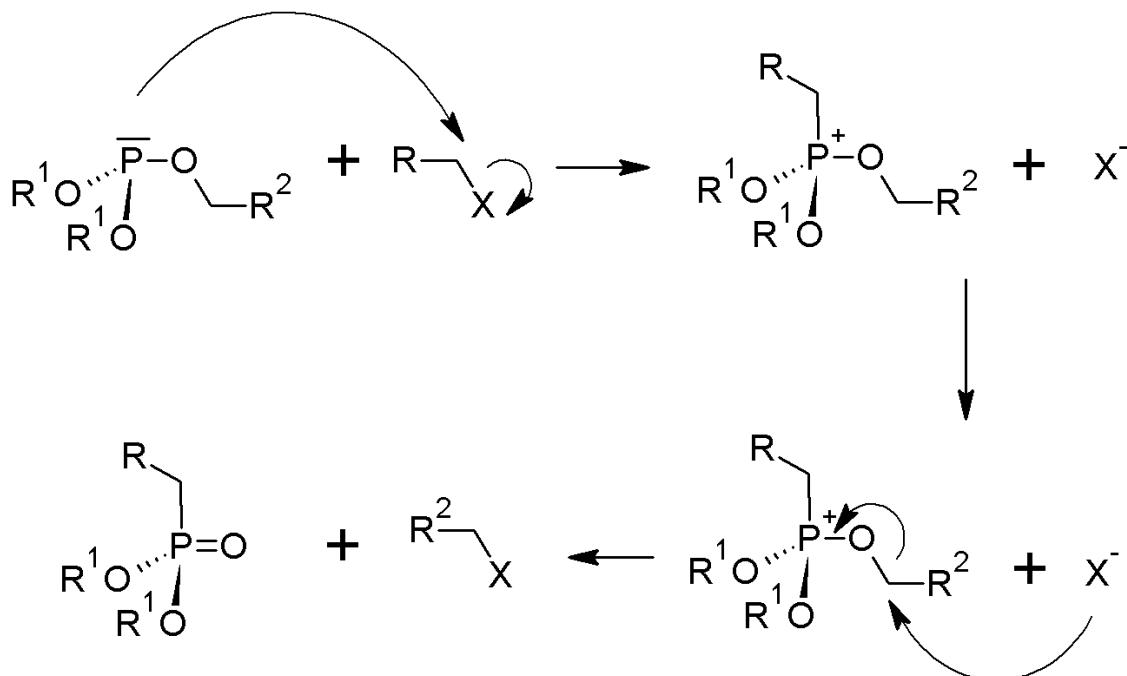


Abbildung 34: Reaktionsweg der unkatalysierten Michaelis-Arbuzov-Reaktion.^[8]

Arylhalogenide konnten zunächst nicht zur Reaktion gebracht werden. Dies gelang erstmals 1967 durch Tavs et al. durch die Verwendung einer Kupfer-Zinn-Legierung, die in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden musste.^[146] Die Bandbreite der möglichen Edukte wurde 1970 nochmals erweitert, die hierfür notwendigen Reaktionsbedingungen beinhalteten die Zugabe katalytischer Mengen Nickelsalze und hohe Reaktionstemperaturen von 160 °C.^[147] Wegen der hohen Reaktionstemperatur wird meist auf 1,3-Diisopropylbenzol als Lösungsmittel zurückgegriffen, welches sich für die Phosphonierung nach Tavs als Lösungsmittel der Wahl etabliert hat. Später wurden weitere Metallsalze gefunden, die zur Katalyse dieser Reaktion in der Lage sind. Hierzu gehören Pd(II)^[148]- und Cu(II)-Salze,^[149] die eine niedrigere Reaktionstemperatur ermöglichen und damit die Verwendung von umweltfreundlicheren Lösungsmitteln wie Acetonitril. Die Nickel-katalysierte Variante, deren Mechanismus in Abbildung 35 gezeigt ist, bleibt aber aufgrund ihrer nahezu universellen Anwendbarkeit die häufiger genutzte Reaktion.

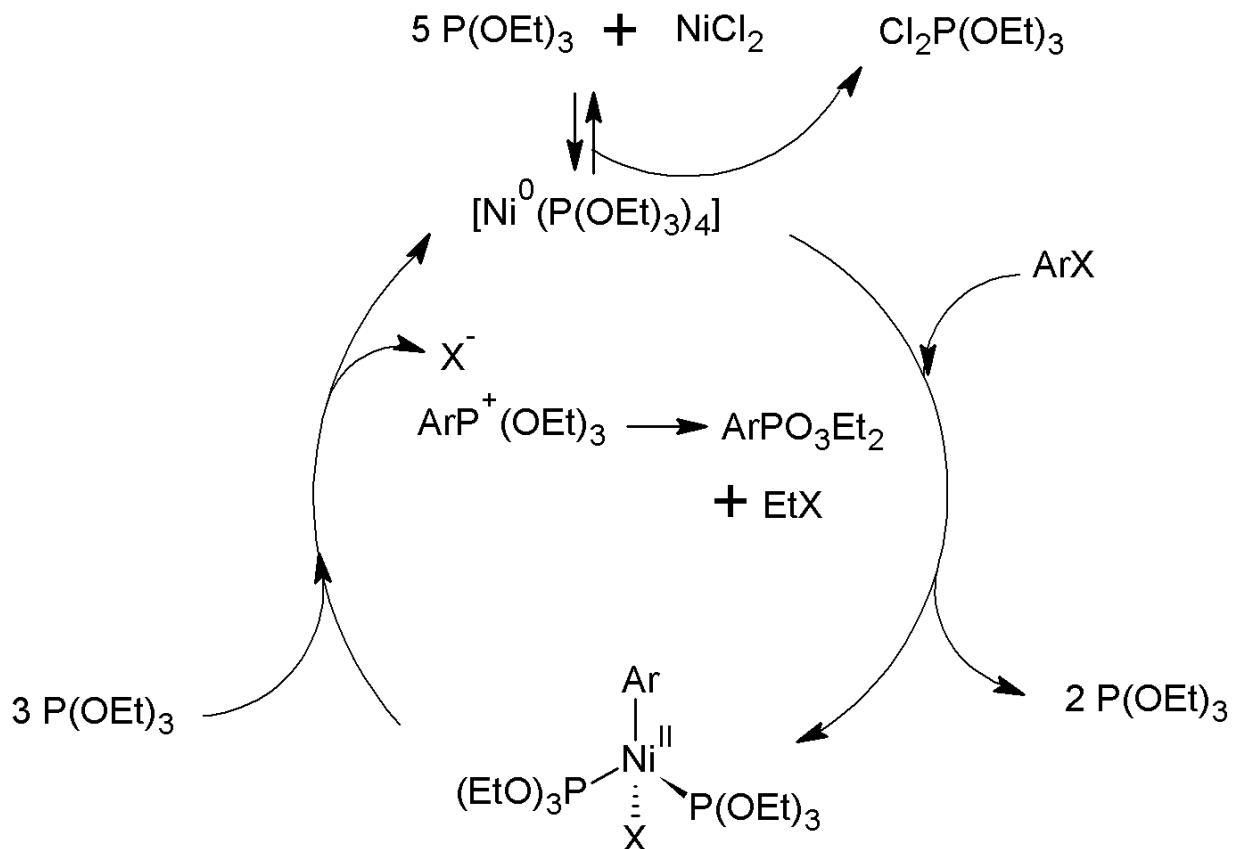


Abbildung 35: Reaktionsweg der Nickel-katalysierten Michaelis-Arbuzov-Reaktion.^[8]

Das Endprodukt einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion sind Phosphonsäureester, die mit den herkömmlichen Methoden der Esterspaltung in freie Phosphonsäuren überführt werden können.

5.3 Weitere Synthesemethoden

In der Literatur finden sich viele Wege, freie Phosphonsäurefunktionen zu erhalten, die allerdings auf eine schon bestehende P-C-Bindung zurückgreifen. Meistens werden Phosphonsäureester auf vielfältige Art gespalten, für eine erschöpfende Abhandlung der möglichen Varianten wird auf Referenz [141] verwiesen. Ebenso soll an dieser Stelle für weitere P-C-Knüpfungsreaktionen abseits der genannten Hauptmethoden auf Referenz [8] und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen werden. Abschließend wird ein aus persönlicher Sicht erwähnenswerter Reaktionsweg besprochen, der in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt ist:

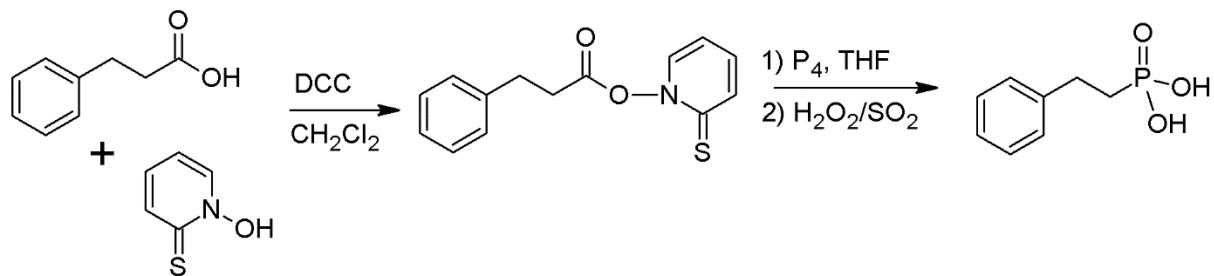


Abbildung 36: Ersetzen einer Carbon- durch eine Phosphonsäurefunktion durch Reaktion mit weißem Phosphor.

Eine im ersten Reaktionsschritt veresterte Carbonsäure wird mit weißem Phosphor umgesetzt, wodurch effektiv die Carbon- durch eine Phosphonsäurefunktion ersetzt wird. Diese Reaktion wurde bisher nur auf Carbonsäurehaltige Naturstoffe wie Linol- oder Aminosäuren angewendet.^[150] Der Umgang mit weißem Phosphor macht es notwendig, dass nicht nur die Reaktion, sondern auch die Aufarbeitung unter O₂-Ausschluss erfolgen müssen. Der weniger reaktive rote Phosphor konnte bisher nur zur Synthese von Benzyl- und Graphenphosphonsäure angewendet werden.^[151]

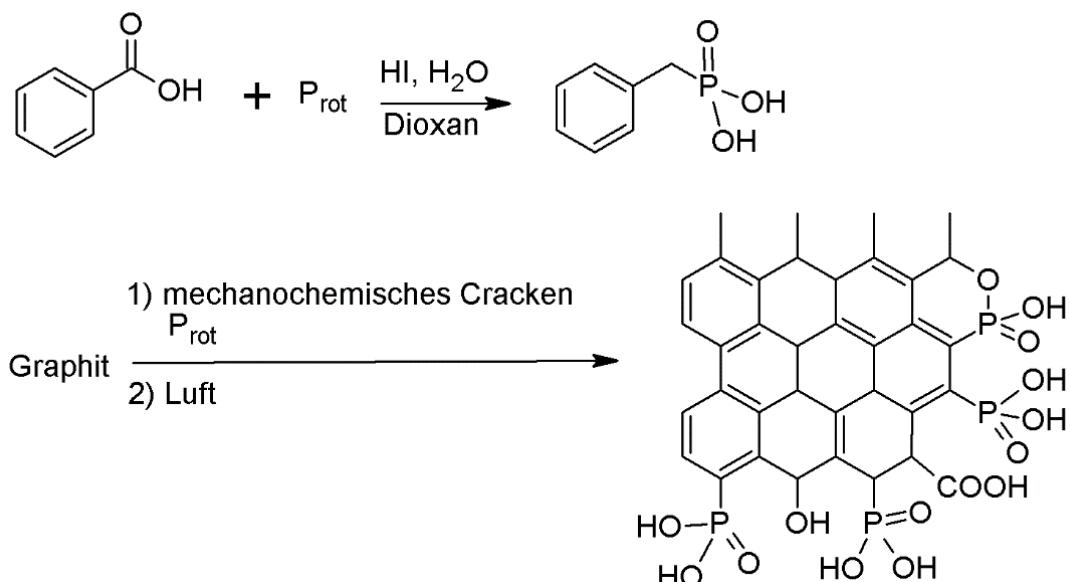


Abbildung 37: Phosphonierung von Benzoesäure und Graphen durch Reaktion mit rotem Phosphor.

Die Umsetzung mit elementarem Phosphor könnte theoretisch die Darstellung von Phosphonsäuren aus kommerziell erhältlichen, als Liganden geeigneten Carbonsäuren ermöglichen. Ob dies allerdings wirklich praktikabel ist, kann aufgrund der wenigen Berichte noch nicht abgeschätzt werden.

III. Kumulativer Teil

1. Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule

Der folgende Fachartikel mit dem Titel „Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule“ wurde 2019 in der *Zeitschrift für angewandte und anorganische Chemie (ZAAC)* publiziert.^[152]

Stephan Wöhlbrandt, Ole Beyer, Helge Reinsch, A. Ken Inge, Erik Svensson Grape, Ulrich Lüning, Norbert Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2019**, 645, 732-739.

DOI: 10.1002/zaac.201900056

Abdruck des Artikels genehmigt von Wiley. Copyright 2019 Wiley.

Dieser Artikel behandelt die Synthese von neuen Koordinationspolymeren aus Basis des Linkers $\mathbf{H}_5\mathbf{L}$ ([5-(Phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]-methansulfonsäure, $(\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$). Dieser konnte im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof Dr. Lüning von Dr. Ole Beyer erhalten werden. Mittels Hochdurchsatzuntersuchungen konnten fünf neue Koordinationspolymere synthetisiert werden: $([\text{Mg}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Pb}_4(\mathbf{L})(\text{OH})_3]$, $[\text{Ba}_2(\mathbf{H}_2\mathbf{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ba}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_4]$, und $[\text{Cd}_{2.5}(\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$). Aus Hochdurchsatzuntersuchungen konnte gefolgt werden, dass ein Lösungsmittelgemisch von Wasser und Ethanol zur Auskristallisation dieser Verbindungen gut geeignet ist. Während die Struktur von $[\text{Ba}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ab initio durch Pulverbeugungsmethoden aufgeklärt werden konnte, waren die Strukturen der anderen Verbindungen durch Einkristallröntgenbeugungsmessungen zugänglich. In jeder Struktur wurde dabei eine statistische Besetzung der P/S-Positionen in einem Verhältnis von 0,25 zu 0,75 festgestellt.

Die Strukturen der Verbindungen weisen eine außerordentlich hohe Variabilität auf: In $[\text{Mg}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_6]$ liegen die Metallionen isoliert in oktaedrischer Koordinationsgeometrie vor und bilden insgesamt ein ähnliches Strukturmotiv wie in $[\text{Ba}_2(\mathbf{H}_2\mathbf{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ beobachtet. In letzterer liegen die Ba-Ionen aber achtfach koordiniert vor. Diese Polyeder werden über Kanten zu Ketten verknüpft, die mit jeweils einer zweiten Kette über die $\text{S}|\text{PO}_3$ -Funktionen verknüpft werden. In der zweiten Ba-Verbindung $[\text{Ba}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_4]$ liegt Barium neunfach koordiniert vor, die über Kanten zu einer Kette verknüpften Polyeder werden in der zweiten Dimension über $\text{S}|\text{PO}_3$ -Funktionen zu einer Schicht aus Ketten verknüpft. Ein klassisches Schichtmotiv weist dagegen die Blei-basierte Verbindung $[\text{Pb}_4(\mathbf{L})(\text{OH})_3]$ auf: Die sechs- acht- und neunfach koordinierten

Bleiionen liegen über Kanten und Ecken verknüpft in Bleioxidschichten vor, die über die Linker in der dritten Dimension verbunden sind. Die komplizierteste Struktur weist das $[Cd_{2.5}(L)(H_2O)_7]$ dar; hier verknüpft der Linker drei verschiedene anorganische Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst: Das kantenverknüpfte Dimer Cd_2O_{12} , die über Kanten zu einer Kette verknüpften CdO_6 -Oktaeder und die ebenfalls über Kanten zu einer Kette verknüpften CdO_7 -Polyeder. Zu beachten ist bei der letzten Baueinheit, dass jedes Cd-Ion nur zu 50% besetzt vorliegt und deswegen streng genommen dadurch keine Ketten, sondern isolierte Polyeder gebildet werden.

In allen Verbindungen wurde der Protonierungsgrad der zusätzlich koordinierten O-Atome (entweder H_2O oder OH^-) durch Valenzsummenrechnungen bestimmt.

Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule

Stephan Wöhlbrandt,^[a] Ole Beyer,^[b] Helge Reinsch,^[a] A. Ken Inge,^[c] Erik Svensson Grape,^[c] Ulrich Lüning,^[b] and Norbert Stock^{*[a]}

Abstract. The bifunctional linker molecule [5-(phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]methanesulfonic acid ($\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ abbreviated as $\text{H}_5\text{L}4$) was employed in systematic high-throughput investigations in order to discover new coordination polymers (CPs). Employing 27 metal salts of 17 different metals in this investigation, five new compounds $[\text{Mg}_2(\text{HL}4)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**1**), $[\text{Pb}_4(\text{L}4)(\text{OH})_3]$ (**2**), $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L}4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (**3**), $[\text{Ba}_2(\text{HL}4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**), and $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L}4)(\text{H}_2\text{O})_7]$ (**5**) were discovered and their crystal structures were

determined. In all compounds, the sulfonate and phosphonate groups could not be resolved since the P and S atoms are statistically occupying the atom site with a ratio of 0.25 to 0.75. This is reflected in the P–O and S–O bond lengths. Four of the structures were determined from single-crystal X-ray diffraction data, whereas the structure of **4** was solved ab initio from powder data using real-space methods and refined using Rietveld methods.

Introduction

Coordination polymers (CPs) have been intensively investigated in the last decade. These compounds have gathered special interest due to their possible application in sorption,^[11] catalysis,^[2] and proton conduction.^[3] Many CPs use carboxylate-based ligands due to their commercial availability and their well-known coordination modes, which often leads to the formation of defined inorganic building units (IBUs). This allows synthetic chemists to carry out isoreticular synthesis.^[4]

In contrast to the carboxylate ligands, their sulfonate- and phosphonate-functionalized counterparts have been investigated less extensively. The additional oxygen atom in these functional groups results in a higher number of possible coordination modes. This fact, combined with the higher charge of the $-\text{PO}_3^{2-}$ group, leads to far less predictable, often layered structures and dense networks.^[5] These compounds can be of great interest, particularly in the field of proton conduction, since due to the presence of mobile protons in the form of hydrogenphosphonate groups and water molecules in the crystal structure, defined proton conduction paths can be formed.^[6] However, there are only a few examples of CPs containing simultaneously sulfonate and phosphonate functions on the same linker molecule.^[7–34] The majority of such CPs have been obtained using flexible phosphonoalkylsulfonic

acids^[7–18] or rigid *m*- or *p*-phosphonobenzenesulfonic acid.^[19–34] First studies on 2-phosphonoethanesulfonic and 4-phosphonobutanesulfonic acids were carried out in the group of *Alberti* et al.^[7] Subsequently, high-throughput investigations allowed to identify fields of product formation and to establish synthesis-structure relationships of a variety of new CPs.^[9–14,16,17] In addition, *in situ* X-ray diffraction studies were carried out to study the crystallization process in detail.^[16]

The group of *Mao* et al. and others investigated the use of *m*-phosphonobenzenesulfonic acid in the synthesis of CPs. CPs containing Ba^{2+} ,^[19] Zr^{4+} ,^[20,21] Ti^{4+} ,^[22] Ce^{3+} ,^[23] Cu^{2+} ,^[24] Cd^{2+} ,^[25] Mn^{2+} ,^[26] Pb^{2+} ,^[27] Zn^{2+} ,^[29] and different lanthanides^[24,28] have been reported. These CPs were mostly investigated for their structural features and spectroscopic characteristics. *p*-Phosphonobenzenesulfonic acid was successfully employed in the synthesis of Cu^{2+} ,^[30,31,34] Ti^{4+} ,^[32] and Zr^{4+} -containing^[33] CPs.

Recently, we reported the elaborate synthesis of new tetratopic aromatic building blocks with mixed $-\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}_3\text{H}_2$ functionalities (Figure 1). Multi-step column chromatographic separation and purification steps were necessary to separate the different isomers and one of them ($\text{H}_6\text{L}1$) was successfully used in the synthesis of a La-based CP.^[35]



Figure 1. Examples of recently reported phosphonosulfonic linker molecules,^[35] from left to right $\text{H}_6\text{L}1$, $\text{H}_6\text{L}2$, $\text{H}_7\text{L}3$, and $\text{H}_5\text{L}4$. The latter was used in the current study.

Herein, we report the synthesis and crystal structures of five new phosphonosulfonates with the metal ions Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} employing the linker [5-(phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]methane-sulfonic acid ($\text{H}_5\text{L}4$).

* Prof. Dr. N. Stock

E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

[a] Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel, Germany

[b] Otto-Diels Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel, Germany

[c] Department of Materials and Environmental Chemistry
Stockholm University
Stockholm 106 91, Sweden

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201900056> or from the author.

Results and Discussion

The systematic synthetic investigation was carried out using our high-throughput methods, employing our 48 multiclaves with a maximum volume of 250 μL .^[36] This allowed us to rapidly screen for suitable reaction conditions employing only small amounts of starting materials. Figure 2 shows the set-up of a typical metal screening experiment as well as the results obtained from PXRD measurements. In this experiment twelve different divalent metal ions were investigated changing the molar ratio of linker to metal and the solvent composition.

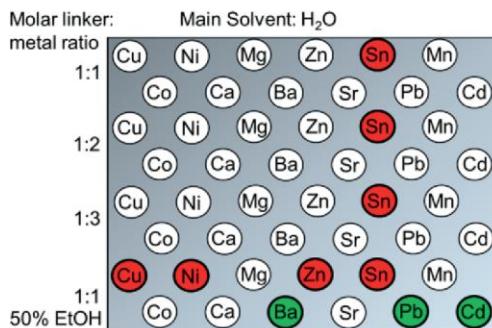


Figure 2. Typical set up and results of the first metal screening experiment using 12 different metal ions at various molar linker to metal ratios and different solvents (pure water, or a 50% ethanol/water mixture). Red circles indicate an X-ray amorphous product, green circles a crystalline product, white circles a clear solution. Subsequent high-throughput (HT) investigations were based on the formed products.

Only three crystalline compounds were obtained in this screening experiment and the addition of ethanol is mandatory probably due to the high solubility of the linker in water. Subsequent optimization experiments resulted in the formation of the title compounds (see Experimental Section). While with the metal ions Mg^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} single crystals of suitable size for single crystal X-ray diffraction were obtained, the syntheses employing Ba^{2+} ions resulted in a microcrystalline powder and a few single crystals of different composition. The structures of both compounds could be resolved from X-ray diffraction data.

In all the crystal structures reported herein, we were not able to observe ordering of sulfonate and phosphonate groups. This is due to a statistical occupancy of the P/S atom sites by P and S atoms with an occupancy factor of 0.25 and 0.75, respectively. This kind of statistical occupancy has previously been observed in structures containing $\text{H}_6\text{L}1$.^[35] When possible, atomic positions for hydrogen atoms were located from the difference Fourier map and refined without constraints. In the other cases hydrogen atoms were placed at calculated positions and refined using a riding model. In Table 1, the detailed crystallographic data of the title compounds $[\text{Mg}_2(\text{HL}4)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1), $[\text{Pb}_4(\text{L}4)(\text{OH})_3]$ (2), $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L}4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (3), $[\text{Ba}_2(\text{HL}4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (4), and $[\text{Cd}_{2,5}(\text{L}4)(\text{H}_2\text{O})_7]$ (5) are provided.

 $[\text{Mg}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1)

Compound 1 was obtained from the reaction of 2 equiv. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ with $\text{H}_5\text{L}4$ as a white, crystalline powder. Small, block-shaped crystals of roughly the size of $150 \times 100 \mu\text{m}$ were picked carefully for a SCXRD experiment.

The compound crystallizes in the space group $P2_1/n$. The asymmetric unit as shown in Figure 3a) consists of five C atoms, two SiPO_3 groups, one Mg atom, and three water molecules coordinated to the central metal atom.

One linker molecule connects six magnesium atoms in total and has an overall charge of -4 (Figure 3c). Thus the linker is monoprotonated. The formation of a three-dimensional framework is accomplished through the interconnection of each Mg^{2+} ion by three oxygen atoms provided by three different SiPO_3 groups. The coordination sphere is completed by the coordination of three water molecules (Figure 3b). The observed coordination environment and $M\text{-O}$ bond lengths are well known for coordination polymers containing Mg^{2+} ions.^[6,37] Hydrogen bonding between the water molecules and adjacent SiPO_3 groups is observed (Table S2, Supporting Information). According to the Harris notation,^[38] two different connection modes of the SiPO_3 groups, [1,100] and [2,110] are observed. Hydrogen atoms connected to C atoms and O atoms of the water molecules were located in the difference Fourier map and subsequently refined. Valence sum analysis (Table S9, Supporting Information) confirms the presence of water molecules in the crystal structure.

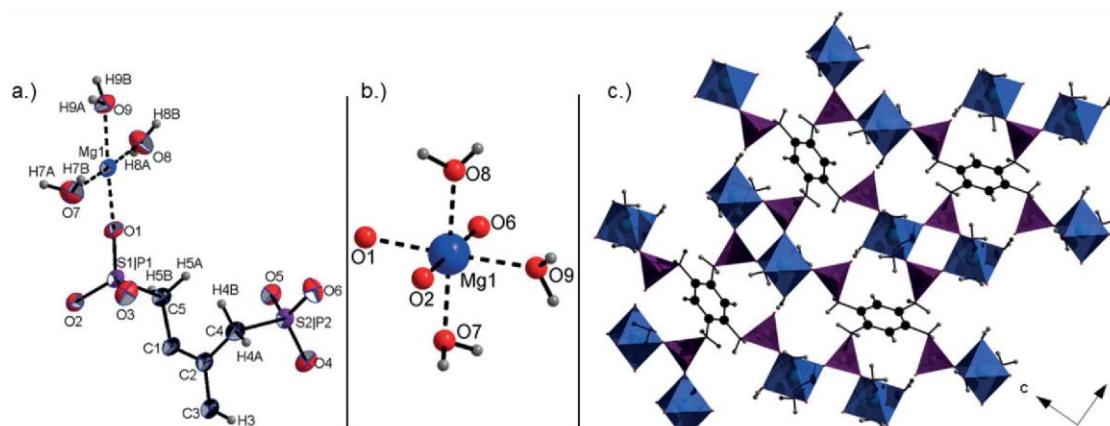
 $[\text{Pb}_4((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})_3]$ (2)

Compound 2 is obtained when a large excess of metal ions, i.e. 6 equiv. of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and 1 equiv. of $\text{H}_5\text{L}4$, are used. A white, crystalline powder was obtained, of which block-shaped crystals were selected and measured via SCXRD. The structure solution and refinement from these data was challenging due to the presence of lead atoms as heavy scatterers and small voids in the structure (Figure S5, Supporting Information). Using the SQUEEZE instruction electron density in the pores was removed. After absorption corrections, the structure could be refined to yield a chemically reasonable structure.

The asymmetric unit as shown in Figure 4 consists of one linker molecule, four lead atoms and three oxygen atoms, coordinated to the lead atoms, all on general positions. The three additional oxygen atoms are postulated to be hydroxide ions, due to charge balance, which is supported by a valence sum analysis (Table S9, Supporting Information). The resulting inorganic building unit is rather complicated (Figure 4b): It is based on the interconnection of two edge-sharing PbO_6 polyhedra, both exhibiting a stereochemically active lone pair of electrons, as well as one PbO_9 and one PbO_{10} polyhedron. A tetrานuclear rhombohedral PbO cluster is formed through edge- and face-sharing of the PbO_6 , PbO_9 , and PbO_{10} polyhedral (Figure 4b) which are further linked to the two-dimensional IBU (Figure 4a). These layers are interconnected through the linker molecules as shown in Figure 4d. The observed coordination environment and $M\text{-O}$ bond lengths are

Table 1. Crystallographic data of compounds **1**, **2**, **3**, **4**, and **5**.

	1	2	3	4	5
Sum formula	$Mg_2C_{10}H_{22}O_{18}PS_3$	$Pb_4C_{10}H_{13}O_{15}PS_3$	$Ba_2C_{10}H_{15}O_{14}PS_3$	$Ba_2C_{10}H_{19}O_{16}PS_3$	$Cd_{2.5}C_{10}H_{24}O_{19}PS_3$
Data determined from	single crystal data	single crystal data	single crystal data	powder diffraction data	single crystal data
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073	1.5405	0.71073
$a / \text{\AA}$	5.769(1)	9.606(1)	5.4649(4)	18.881(1)	10.424(1)
$b / \text{\AA}$	10.442(2)	10.724(2)	17.794(1)	11.317(1)	39.931(5)
$c / \text{\AA}$	18.341 (4)	13.430(3)	10.7949(6)	4.8557(2)	5.5871(6)
$\alpha / {}^\circ$	90	75.44(3)	90	90	90
$\beta / {}^\circ$	94.46(3)	75.19(3)	96.374(2)	93.194(5)	97.070(2)
$\gamma / {}^\circ$	90	67.17(3)	90	90	90
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/m$	$P2_1/c$
Cell volume $V / \text{\AA}^3$	1101.7(4)	1214.6(5)	1043.3(14)	1036.03(14)	2308.0(4)
Z	2	2	2	4	4
Tot., uniq. data, R_{int}	17424, 2726, 0.089	18222, 6009, 0.119	20090, 2607, 0.070		36934, 6959, 0.043
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.051, 0.138	0.096, 0.286	0.071, 0.1977		0.053, 0.126
Observed data [$I > 2\sigma(I)$]	2411	4428	2040		5330
GOF	1.055	1.072	1.123	1.71	1.016
R_{wp}				4.14	

**Figure 3.** Crystal structure of $[Mg_2(HL4)(H_2O)_6]$ (**1**). (a) ORTEP representation of the asymmetric unit. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) Coordination sphere of Mg^{2+} ions, a distorted octahedron. (c) Three-dimensional network of **1**. Color scheme: C (black), O (red), SIP and SIP-O-tetrahedra (violet), Mg and Mg–O polyhedra (blue).

well known for coordination polymers containing Pb^{2+} ions.^[27,39]

One linker molecule connects 15 Pb atoms in total and has an overall charge of -5 . Thus the linker is completely deprotonated. Charge balance is achieved through the presence of three OH^- groups. Valence sum analysis (Table S9, Supporting Information) confirms the presence of OH^- groups in the crystal structure. According to the Harris notation,^[38] four different connection modes of the $SiPO_3$ groups, [5,132], [3,212], [5,222], and [3,221] are observed.

[$Ba_2(H_2O_3S-CH_2)_3-C_6H_2-CH_2PO_3](OH)(H_2O)$ (3**) and [$Ba_2((O_3S-CH_2)_3-C_6H_2-H_2PO_3H)(H_2O)_4$] (**4**)**

The two barium containing title compounds **3** and **4** were obtained from the same reaction mixture. From the well-crystalline, light-brownish powder, block-shaped single crystals of **3** with roughly the size of $50 \times 30 \mu\text{m}$ were separated and their

crystal structure was determined from SCXRD data. The calculated PXRD pattern does not correspond to the measured one (Figure S4, Supporting Information) and hence a second, microcrystalline phase, compound **4**, is present in the reaction product (Figure 5). The structure of **4** was successfully solved ab initio from PXRD data using direct-space methods as implemented in FOX.^[40] Structure refinement was carried out via Rietveld methods using TOPAS Academics^[41], the resulting plot is shown in Figure 6.

The asymmetric unit of the first Ba compound, **3**, consists of five C atoms, two $SiPO_3$ groups, one barium atom, and two additional oxygen atoms coordinated to the central metal atom (Figure 7b). BaO_8 polyhedra with a distorted trigonal dodecahedral arrangement are formed through the coordination of five linker molecules. Each linker molecule contains two symmetry-independent $SiPO_3$ groups coordinating in a [3,111] and [2,210] fashion. Thus an inorganic building unit of corner sharing BaO_8 polyhedra along [100] is formed (Figure 7c). The

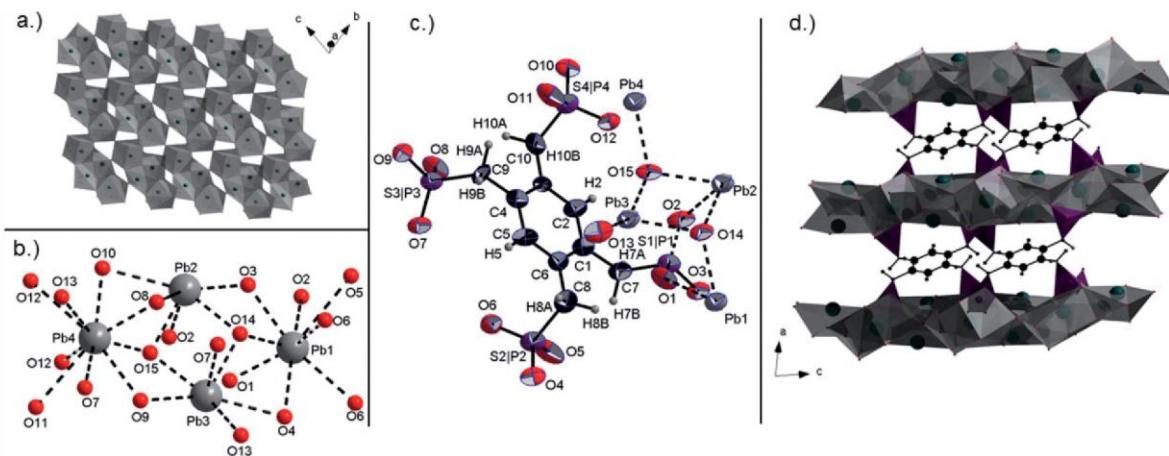


Figure 4. Crystal structure of $[\text{Pb}_4(\text{L}4)(\text{OH})_3]$ (2). (a) Tetranuclear PbO clusters formed by edge- and face-sharing of PbO_6 , PbO_9 , and PbO_{10} polyhedra. (b) Two-dimensional IBU formed by the connection of the tetranuclear PbO clusters. (c) ORTEP representation of the asymmetric unit, ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. (d) Three-dimensional network of 2. Color scheme: C (black), O (red), SiP and SiP-O-tetrahedra (violet), Pb and Pb-O polyhedra (grey).

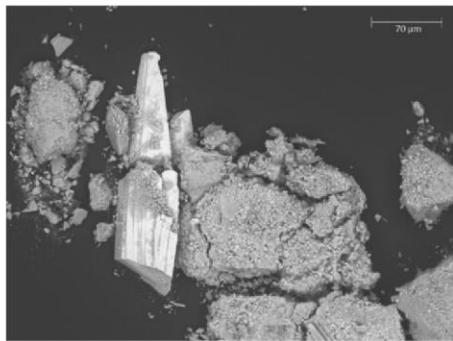


Figure 5. SEM micrograph of the occurring crystals in the bulk sample.

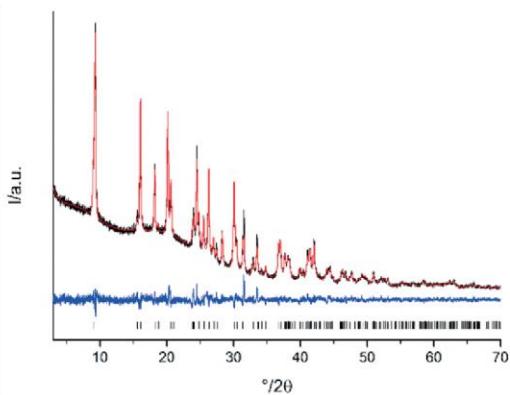


Figure 6. Results of the Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction pattern of 4. The observed PXRD pattern ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$) (black), the calculated curve (red), and the difference plot (blue) are shown. The allowed peak positions are marked as black ticks.

IBUs are interconnected to double-chains through SiPO_3 groups and the three-dimensional framework results through

linking by the organic groups. Bond valence calculations indicate the presence of an OH^- ($\text{O}2$) and a water molecule ($\text{O}6$) (Table S9, Supporting Information) and close inspection of the $\text{O} \cdots \text{O}$ distances supports the formation of hydrogen bonds (Table S5, Supporting Information).

The asymmetric unit of the other Ba compound, $[\text{Ba}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{H}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (4), consists of three C atoms, one SiPO_3 group, one barium atom, and two oxygen atoms coordinated to the central metal atom, which are proposed to be water molecules (Figure 8b). Thus, compounds 3 and 4 are pseudo polymorphs and contain the same molar ratio of metal to linker of 2 to 1. As in the structure of 3, one-dimensional IBUs are formed. In 4 this is accomplished through edge sharing BaO_{10} polyhedra and connection through SiPO_3 groups leads to inorganic layers in the bc plane. The observed coordination environment and $M\text{-O}$ bond lengths are well known for coordination polymers containing Ba^{2+} ions.^[13,42] The formation of the three-dimensional network is accomplished through the organic groups of the linker. Each linker molecule contains one symmetry independent SiPO_3 group, showing a [3,211] connection according to the Harris notation.^[38] The ten oxygen atoms forming the BaO_{10} polyhedron originate from five linker and two water molecules (Figure S6, Supporting Information). Due to the structure determination from PXRD data the low precision of the bond length valence sum calculations do not yield reliable values.

$[\text{Cd}_{2,5}((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]$ (5)

Compound 5 was obtained as a white, mostly microcrystalline powder using 3 equiv. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and 1 equiv. $\text{H}_5\text{L}4$. Small, block-shaped single-crystals of about $40 \times 30 \mu\text{m}$ were carefully selected for SCXRD experiments. From these data, the structure could be solved and refined to satisfying figures of merit. The crystal structure of 5 is the most complex one described within this manuscript. A non-coordinating SiPO_3

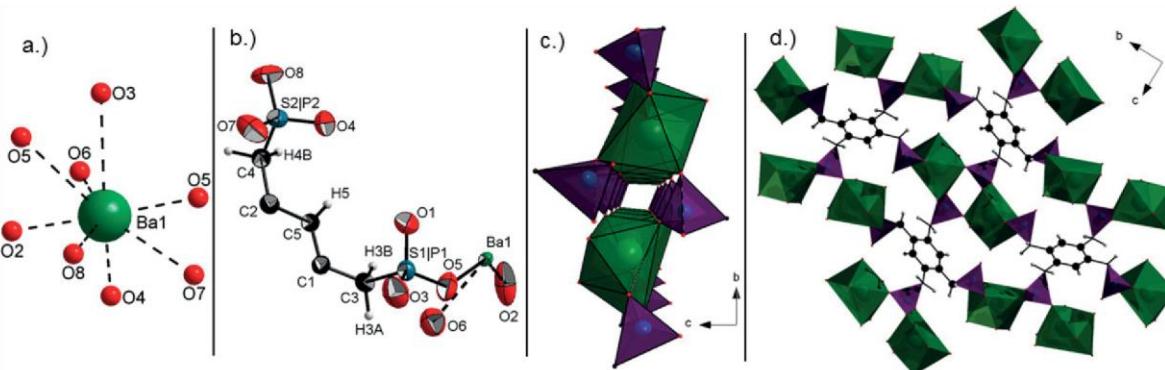


Figure 7. Crystal structure of $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L}4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (3). (a) Coordination environment of Ba^{2+} ions. (b) ORTEP representation of the asymmetric unit of 3. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. (c) Chains of corner-sharing BaO_8 polyhedra connected to double chains through SiPO_3 -groups along the a axis. (d) Three-dimensional network of 3. General color scheme: C (black), O (red), SiP and SiP-O-tetrahedra (violet), Ba and Ba-O polyhedra (green).

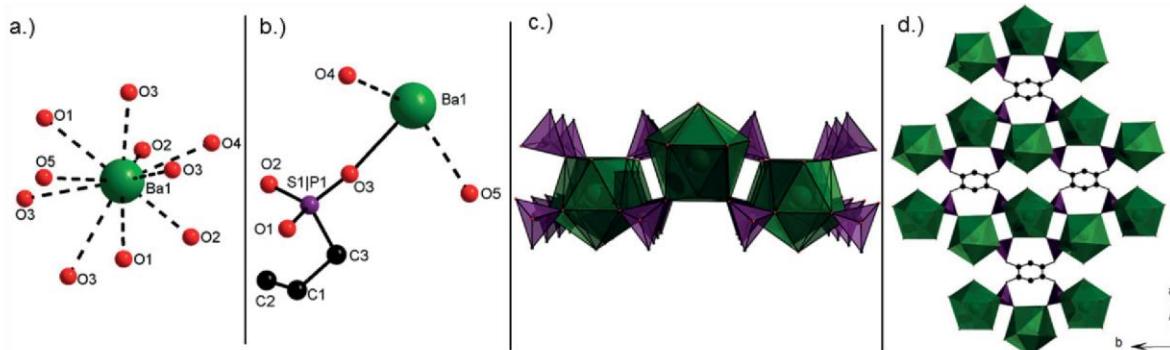


Figure 8. Crystal structure of $\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L}4)(\text{H}_2\text{O})_4$ (4). (a) Coordination environment of Ba^{2+} ions. (b) Asymmetric unit of 4. Due to the structure determination from powder X-ray diffraction data only isotropic displacement parameters are shown. (c) Chains of corner-sharing BaO_8 polyhedra. (d) Three-dimensional network of 4. The IBUs are connected to layers in the bc plane through SiPO_3 groups and further linking takes place through the organic group of the ligand. Color scheme: C (black), O (red), SiP and SiP-O-tetrahedra (violet), Ba and Ba-O polyhedra (green).

group is observed in 5, which is involved in hydrogen bonds to the coordinated water molecules. Additionally, the structure contains three different inorganic building units formed by three crystallographically independent Cd^{2+} ions (Figure 9).

The asymmetric unit consists of three cadmium positions, one linker molecule, and seven water positions (Figure 10). One metal position ($\text{Cd}3$) has an occupancy factor of 0.5 and due to interatomic $\text{Cd}3\cdots\text{Cd}3$ distances this site is likely alternatingly occupied. All three symmetry independent Cd atoms ($\text{Cd}1$, $\text{Cd}2$, and $\text{Cd}3$) form different IBUs. $\text{Cd}1$ is surrounded by seven oxygen atoms, forming edge-sharing dimers of composition Cd_2O_{12} (Figure 9a) which are further linked along [001] by SiPO_3 groups. Atom $\text{Cd}2$ is surrounded by six oxygen atoms in a distorted octahedral fashion (Figure 9b), which form chains by edge sharing. These chains are further stabilized through connection by SiPO_3 groups. The cadmium atom $\text{Cd}3$ forms isolated CdO_7 polyhedra. The observed coordination environment and $M\text{-O}$ bond lengths are well known for coordination polymers containing Cd^{2+} ions.^[43,44]

Each linker molecule connects five Cd atoms in total and has an overall charge of -5 , thus being completely deproton-

ated. According to the Harris notation^[38] three different connection modes of the SiPO_3 groups, [5,221], [1,100], and [3,221] are observed.

The connection of the IBUs containing $\text{Cd}2$ and $\text{Cd}3$ through SiPO_3 groups leads to chains along [001]. These chains are linked by the IBU containing $\text{Cd}1$ to layers parallel to the (010) plane. Extensive hydrogen bonding (Table S8, Supporting Information) between the layers results in the formation of the three-dimensional structure. The hydrogen atoms of the water molecules were localized from the Fourier map and refined. Bond valence calculations (Table S9, Supporting Information) support these findings.

A detailed insight into the different structural features in the structure is provided by the pictures in Figure 9.

Conclusions

Using the bifunctional linker molecule $(\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ($\text{H}_2\text{L}4$) as starting material for the synthesis of new coordination polymers, five new compounds were discovered in a high-throughput study. The crystal structures were deter-

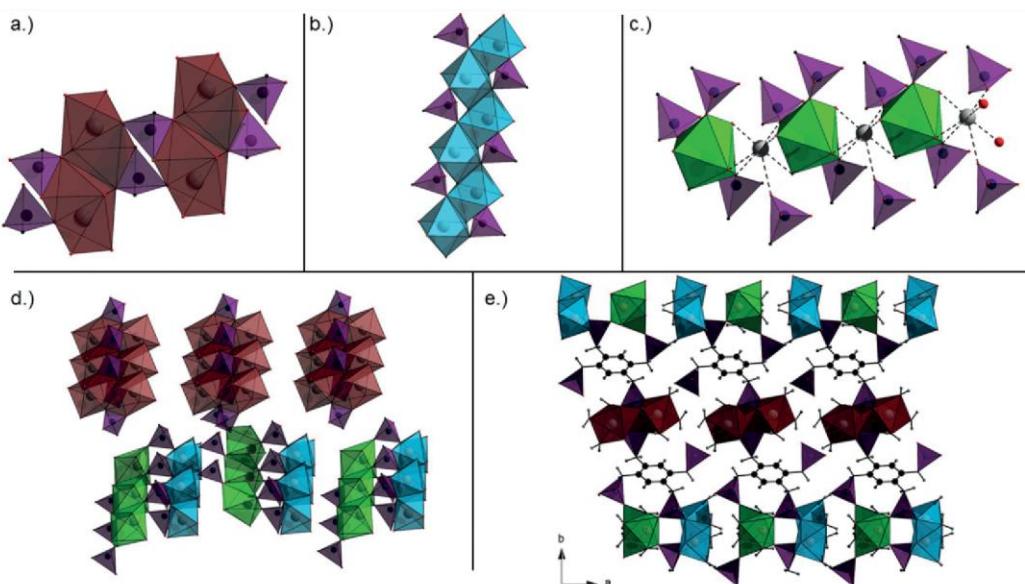


Figure 9. Crystal structure of $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L}4)(\text{H}_2\text{O})_7]$ (**5**). (a) IBU containing the atom Cd1, Cd_2O_{12} dimers, linked along $[001]$ by SiPO_3 groups (purple). (b) IBU containing the atom Cd2, chains of edge-sharing Cd_6 polyhedra, which are also connected through SiPO_3 -groups. (c) IBU containing the atom Cd3. The occupancy of 50 % is illustrated by every second Cd3 represented as a polyhedron. (d) Arrangement of the three different IBUs in the structure of **5**. (e) Three-dimensional network. General color scheme: C (black), O (red), SiP and SiP-O tetrahedra (violet), Cd1 and Cd1 polyhedra (dark red), Cd2 and Cd2 polyhedra (sky blue), Cd3 and Cd3 polyhedra (bright green).

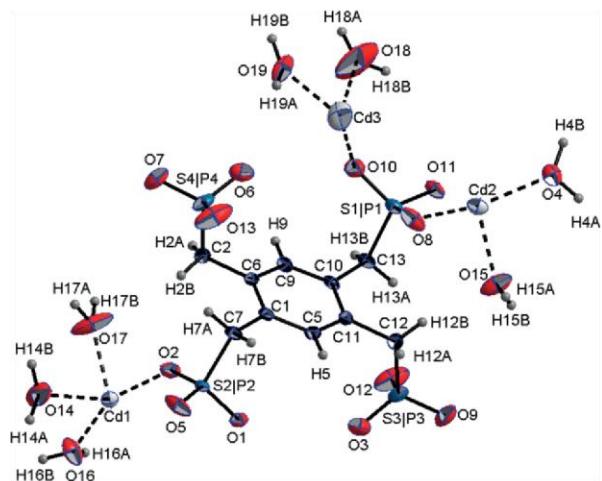


Figure 10. ORTEP representation of the asymmetric unit of **5**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

mined from single crystal and powder X-ray diffraction data. In all of the crystal structures presented, the linker was either fully deprotonated or monoprotonated and the connection through the metal ions led to dense layered or three-dimensional framework structures. To check the presence of solvent accessible void space the program Platon was employed.^[45] No solvent accessible pores/voids can be located anywhere in the structures. An ordering of the phosphonate and sulfonate groups could not be observed since the P and S atoms are statistically occupying the same atom sites with a ratio of

0.25 to 0.75. This is reflected in the P–O and S–O bond lengths. While for the corresponding tetrasulfonic acid $[(\text{HO}_3\text{SCH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2]$ only one coordination polymer is reported^[46], there are three reports on the use of the tetraphosphonic acid $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2]$ for the synthesis of coordination polymers.^[43,47] Close inspection of the crystal structures reveal no structural similarities or trends.

Experimental Section

General Procedure: A detailed description of the employed high-throughput methods was given in a previous paper^[36]. All chemicals were used without further purification. The metal salts were obtained from Sigma–Aldrich or Grüssing and used without further purification. The linker $(\text{HO}_3\text{SCH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ($\text{H}_5\text{L}4$) was obtained as previously reported.^[35]

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were measured with a STOE Stadi-P Combi diffractometer equipped with a Mythen Detektor ($\text{Cu}-K_{\alpha 1}$ radiation, transmission geometry). Single crystal X-ray diffraction (SCXRD) data were recorded with a Bruker APEX-II CCD diffractometer using $\text{Mo}-K_{\alpha 1}$ radiation or a Bruker D8 Venture equipped with a PHOTON II CPAD detector, using $\text{Mo}-K_{\alpha 1}$ radiation.

The single crystal structures were solved with the program SHELXT,^[48] and refined with the program SHELXL using Olex2 as GUI.^[49] The structure of **4** was solved in the space group $C2$ by real-space methods using the program FOX^[40]. For the structure solution, a single Ba atom and a Fenske–Hall-Z-matrix of half a linker molecule were used as input. For the Rietveld refinement using TOPAS Academic,^[41] all atoms were freely refined using only distance restraints. Afterwards, the structure was transformed into the space group $C2/m$

using the Addsym-SHX command embedded in Platon^[45] and subsequently refined again using the Rietveld algorithm using TOPAS academics.^[38] In all structure refinements, the positions of the sulfur and phosphorus atoms were treated as partially occupied by each of the elements, but with identical coordinates.

Solvothermal Syntheses: The HT investigation of the four reaction systems was performed in a 48 multireactor system. The linker and the metal salts were added as a solid and the desired ratio of H₂O:EtOH was adjusted using Eppendorf pipettes. A total fill volume of 200 μL per reactor was used. Details are given in Chapter S7 (Supporting Information).

Synthesis of [Mg₂((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃H)(H₂O)₆] (1): Small single crystals of **1** were obtained by filling the Teflon inserts with 12 μmol linker (5.1 mg) and 2 equiv. Mg(NO₃)₂·6H₂O (24 μmol, 6.1 mg). 100 μL of H₂O and 100 μL of EtOH were added, the reactor was closed, placed in an oven with the temperature program of heating up to 140 °C, 12 h held at 140 °C, and 12 h cooled down to room temperature. After that, the product was filtered and washed with water.

Synthesis of [Pb₄((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃)(OH)₃] (2): Small single crystals of **2** were obtained by filling the Teflon inserts with 12 μmol linker (5.1 mg) and 6 equiv. Pb(NO₃)₂ (72 μmol, 23.8 mg). 100 μL of H₂O and 100 μL of EtOH were added, the reactor was closed placed in an oven with the temperature program of heating up to 140 °C, 12 h held at 140 °C, and 12 h cooled down to room temperature. After that, the product was filtered and washed with water.

Synthesis of [Ba₂(H₂(O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃)(OH)(H₂O)] (3) and [Ba₂((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃H)(H₂O)₄] (4): Small single crystals of **3** and a powder of **4** were obtained by filling the Teflon inserts with 12 μmol linker (5.1 mg) and 4 equiv. BaCl₂·2H₂O (48 μmol, 11.7 mg). 100 μL of H₂O and 100 μL of EtOH were added, the reactor was closed placed in an oven with the temperature program of heating up to 140 °C, 12 h held at 140 °C, and 12 h cooled down to room temperature. After that, the products were filtered and washed with water.

Synthesis of [Cd_{2.5}((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃)(H₂O)₇] (5): Small single crystals of **5** were obtained by filling the microreactors with 12 μmol linker (5.1 mg) and 3 equiv. Cd(NO₃)₂·4H₂O (36 μmol, 11.1 mg). 100 μL of H₂O and 100 μL of EtOH were added, the reactor was closed placed in an oven with the temperature program of heating up to 140 °C, 12 h held at 140 °C, and 12 h cooled down to room temperature. After that, the product was filtered and washed with water.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): The SI contains details of the high throughput investigations, PXRD patterns, details of the structure descriptions, selected bond lengths and hydrogen bonds and results of the valence sum calculations.

Acknowledgements

We are thankful for single-crystal X-ray diffraction measurements by *Inke Jef*. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP 1928) is gratefully acknowledged. E. S. G. and A. K. I. acknowledge support from the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) and by the Knut and Alice Wallenberg Foundation (KAW 2016-0072).

Keywords: Coordination polymers; High-throughput studies; Metal phosphonate; Metal sulfonate; Crystal structure

References

- [1] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [2] F. X. Llabrés i Xamena (Ed.) *RSC Catalysis Series*, vol. 12, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- [3] T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6655.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [5] A. Clearfield, K. Demadis, *Metal Phosphonate Chemistry. From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, **2012**.
- [6] P. Ramaswamy, N. E. Wong, B. S. Gelfand, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7640.
- [7] M. G. Clerici, G. Alberti, M. Malentacchi, G. Bellussi, A. Prevedello, C. Corno, European Patent EP 0 386 845 B1, **1993**.
- [8] Z.-Y. Du, H.-R. Wen, Y.-R. Xie, *J. Mol. Struct.* **2008**, *891*, 272.
- [9] M. Feyand, A. Hübner, A. Rothkirch, D. S. Wragg, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12540.
- [10] A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höpke, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968.
- [11] A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5038.
- [12] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3065.
- [13] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 473.
- [14] A. Sonnauer, N. Stock, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 358.
- [15] Z. Xu, X. Ma, Y. Ma, Q. Wang, J. Zhou, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1261.
- [16] M. Feyand, C. Näther, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- [17] A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 586.
- [18] Z. Xu, X. Ma, Y. Ma, Q. Wang, J. Zhou, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1261.
- [19] F. Adani, M. Casciola, D. J. Jones, L. Massinelli, E. Montoneri, J. Rozière, R. Vivani, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 961.
- [20] G. Alberti, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 97.
- [21] G. Alberti, M. Casciola, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2893.
- [22] G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 249.
- [23] F. Dong, Z. Li, S. Wang, Z. Wang, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1431.
- [24] Z.-Y. Du, J.-J. Huang, Y.-R. Xie, H.-R. Wen, *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 112.
- [25] Z.-Y. Du, X.-L. Li, Q.-Y. Liu, J.-G. Mao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1501.
- [26] Z.-Y. Du, A. V. Prosvirin, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9884.
- [27] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4520.
- [28] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9780.
- [29] Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424.
- [30] P. Maniam, C. Näther, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3866.
- [31] P. Maniam, N. Stock, Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, *637*, 1145.
- [32] K. Melánová, J. Klevcov, L. Beneš, J. Svoboda, V. Zima, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 1452.
- [33] V. Zima, J. Svoboda, K. Melánová, L. Beneš, M. Casciola, M. Sganappa, J. Brus, M. Trchová, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 705.
- [34] V. Zima, J. Svoboda, Y.-C. Yang, S.-L. Wang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3469.
- [35] O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Lüning, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8870.
- [36] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287.
- [37] R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, D. Hernández-Alonso, M. A. G. Aranda, L. Leon-Reina, J. Rius,

- K. D. Demadis, B. Moreau, D. Villemain, M. Palomino, F. Rey, A. Cabeza, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7689.
- [38] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349.
- [39] a) C. Lei, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2449; b) Z.-M. Sun, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, H.-Y. Zeng, A. Clearfield, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1326.
- [40] V. Favre-Nicolin, R. Černý, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734.
- [41] Coelho Software, *Topas Academic*, Brisbane, Australia, **2016**.
- [42] a) S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464; b) J. Svoboda, V. Zima, L. Beneš, K. Melánová, M. Trchová, M. Vlček, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1533.
- [43] N. Stock, N. Guillou, J. Senker, G. Férey, T. Bein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 575.
- [44] a) F. Fredoueil, D. Massiot, P. Janvier, F. Gingl, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain, A. Clearfield, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1831; b) F. Fredoueil, M. Evain, D. Massiot, M. Bujoli-Doeuff, P. Janvier, A. Clearfield, B. Bujoli, *Dalton Trans.* **2002**, *69*, 1508; c) V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar, *Dalton Trans.* **2008**, 5189.
- [45] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
- [46] G. Zhang, H. Yang, H. Fei, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2519.
- [47] a) J. M. Taylor, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1193; b) P. Kaempfe, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 714.
- [48] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- [49] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.

Received: March 12, 2019

Published Online: May 7, 2019

2. Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule

Der folgende Fachartikel mit dem Titel „Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule“ wurde 2020 in der Zeitschrift *Dalton Transactions* publiziert.^[153]

Stephan Wöhlbrandt, Angela Igleska, Erik Svensson Grape, Sigurd Øien-Ødegaard, A. Ken Inge, Norbert Stock, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 2724-2733.
DOI: 10.1039/C9DT04571F

Abdruck des Artikels genehmigt von RSC. Copyright 2020, Royal Society of Chemistry.

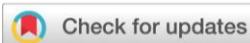
Dieser Artikel behandelt die Synthese von neuen Koordinationspolymeren auf Basis des neuen Linkermoleküls $\mathbf{H}_5\mathbf{L}$ ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PO}_3\right)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 4-{{[Bis(phosphonomethyl)amino]-methyl}benzolsulfonsäure}. Mittels Hochdurchsatzuntersuchungen konnten vier neue Koordinationspolymere synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Zur Synthese dieser Verbindungen hat sich der Einsatz eines Wassers-Ethanol-Gemischs bewährt, welches schon in der vorherigen Studie zum Einsatz kam. Die Strukturen der Verbindungen $[\text{Mg}(\mathbf{H}_3\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ba}(\mathbf{H}_3\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ waren über Einkristallstrukturanalyse zugänglich. Im Falle der Verbindung $[\text{Pb}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde aufgrund der geringen Kristallitgröße auf Synchrotronstrahlung zurückgegriffen.

Die Magnesium-basierten Verbindungen $[\text{Mg}(\mathbf{H}_3\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mg}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren in 1D- bzw. 2D-Strukturen aus, wie sie für Amino(bismethylphosphonsäure)-basierte Verbindungen bekannt sind. Die Sulfonatgruppe des Linkers, die unkoordiniert vorliegt, zeigt in den Schichtzwischenraum und bildet ein außerordentlich hohes Maß an Wasserstoffbrückenbindungen. Dies konnte durch die Berechnung der Hirshfeldoberfläche visualisiert und verdeutlicht werden.

Die schwermetallbasierten Verbindungen $[\text{Ba}(\mathbf{H}_3\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren als 3D-Polymere, da die Sulfonatgruppe hier an der Koordination der Metallionen teilnimmt. Somit stellen sie die ersten Amino(bismethylphosphonsäure)-basierten Verbindungen dar, die in MOF-artigen Strukturen auskristallisieren. Obwohl $[\text{Ba}(\mathbf{H}_3\mathbf{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ potentielle Hohlräume aufweist, sind diese zu klein, um Messgase aufzunehmen. $[\text{Pb}_2(\mathbf{H}\mathbf{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist dagegen gegenüber Wasser porös, was diese Verbindung zum

Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule

ersten porösen Phosphonatosulfonat macht. Alle Verbindungen wurden vollständig mittels TG, NMR, IR, PXRD und VT-PXRD charakterisiert.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 2724

Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule†

Stephan Wöhlbrandt,^a Angela Igleska,^a Erik Svensson Grape,^{id}^b Sigurd Øien-Ødegaard,^c A. Ken Inge^{id}^b and Norbert Stock^{id}^{*a}

The new linker molecule ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 4-[(bis(phosphonomethyl)amino)methyl]benzene-sulfonic acid, H_5L), bearing both phosphonic and sulfonic acid groups, was employed for the synthesis of new coordination polymers (CPs). Four new CPs of composition $[\text{Mg}(\text{H}_5\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Mg}_2(\text{H}_5\text{L})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ba}(\text{H}_5\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Pb}_2(\text{H}_5\text{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), were discovered using high-throughput methods and all structures were determined by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD). With increasing ionic radius of the metal ion, an increase in coordination number from $\text{CN} = 6$ (Mg^{2+}) to $\text{CN} = 9$ (Ba^{2+}) and an increase in the dimensionality of the network from 1D to 3D is observed. This is reflected in the composition of the IBUs and the number of metal ions that are connected by each linker molecule, *i.e.* from three in **1** to ten in **4**. The connection of the IBUs leads to 1D and 2D structures in **1** and **2** with non-coordinating sulfonate groups, while **3** and **4** crystallise in MOF-type structures and coordination of the sulfonate groups is observed. The compounds exhibit thermal stabilities between 200 (**2**) and 345 °C (**4**) as proven by variable temperature powder X-ray diffraction (VT-PXRD) measurements. Title compound **4** contains micropores of 4×2 Å and reversible H_2O uptake of 50 mg g⁻¹ was demonstrated by vapour sorption measurements, making it the first porous metal phosphonatosulfonate. Detailed characterisation, *i.e.* CHNS and TG analysis as well as NMR and IR spectroscopy measurements confirm the phase purity of the title compounds.

Received 28th November 2019,
Accepted 6th February 2020

DOI: 10.1039/c9dt04571f
rsc.li/dalton

1. Introduction

The field of metal organophosphonates is a diverse and ever-growing field of research.^{1–3} Most of the compounds are coordination polymers (CPs) featuring inorganic building units (IBUs) which can occur as isolated MO_x polyhedra in the structure, but also as dimers (M_2O_x), chains or layers.⁴ These IBUs are connected *via* organic linker molecules into crystalline networks, each with unique properties.^{5,6} The number of theoretical combinations is virtually limitless since for the synthesis only an organic linker molecule with a phosphonic acid

function and a suitable metal salt is needed. This variability results in compounds with various magnetic, luminescent, ion-exchange and proton-conducting properties.⁷ Furthermore, metal phosphonates were among the first porous coordination polymers,⁸ a field that is nowadays dominated by metal carboxylates.⁹ Nevertheless, recently important contributions to the field of porous metal phosphonates have been reported by various groups.^{1,3}

The introduction of additional functionalities to the organic linker, like amino, fluoro, methyl, or carboxylic groups, was carried out to study their influence on the formation of crystalline metal phosphonates. Many beautiful yet complex crystal structures were reported ranging from 0D-complexes to 2D-layered networks and 3D-connected porous frameworks.¹⁰

Organic linker molecules containing alkylamine groups have also been extensively used as starting materials for the synthesis of metal organophosphonates,¹¹ since the amino group can be straightforwardly converted into bis(phosphonomethyl)-amine groups ($(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-$). A dominant structural motif in these compounds are inorganic layers comprised

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

^bDepartment of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm 10691, Sweden

^cDepartment of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, N-0315 Oslo, Norway

† Electronic supplementary information (ESI) available: PXRD patterns, crystallographic data, ¹H NMR and IR spectroscopy, TGA and sorption data, CHNS analysis. CCDC 1968802–1968805. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c9dt04571f

of alternating MO_x polyhedra and phosphonate groups, which are separated by the organic part of the linker molecule, thus forming a hydrophobic region. The polarity of this region can be modified through the introduction of additional functional groups, such as $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$ and $-\text{COOH}$. Especially the addition of $-\text{COOH}$ groups proved to be interesting due to a possible interconnection of the layers and extended hydrogen bonding. This concept can be taken further through the addition of a sulfonic acid function, which has previously not been introduced into the chemistry of the arylbis(phosphonomethyl)amines.

Here we report our results on the incorporation of a sulfonic acid function into a linker molecule containing a $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-$ group and the use of this new linker in the synthesis of metal phosphonatosulfonates. Thus the linker molecule $(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (H_5L) was successfully synthesized and a high-throughput investigation resulted in the four new coordination polymers $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**). The syntheses, crystal structures and full characterization of these compounds are presented in detail.

2. Experimental

2.1 Materials and methods

All metal salts and solvents were used as received.

High-throughput powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured in transmission geometry using $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Mythen detector) radiation and employing a Stoe Stadi P Combi diffractometer equipped with a motorized XY stage. PXRD patterns used for in-depth analysis were recorded on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry using $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Mythen detector) radiation. Conventional, in-house single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) data were recorded with a Bruker APEX-II CCD diffractometer using $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or a Bruker D8 Venture equipped with a PHOTON 100 CPAD detector, using $\text{Mo-K}\alpha$ radiation.

Synchrotron SCXRD data were obtained at BioMAX, Max4 synchrotron, Lund.

Variable temperature (VT) PXRD measurements were recorded on a Stoe Stadi P Combi diffractometer ($\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Mythen detector) equipped with a capillary furnace. For the measurements, the samples were transferred into 0.5 mm quartz capillaries and heated up in steps of 10 K between 25 and 500 °C and measured for 5 minutes each.

Thermogravimetric analyses were carried out with a Netzsch STA-409CD analyser under air stream with a flow rate of 75 ml min⁻¹ and a heating rate of 4 K min⁻¹. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III spectrometer and IR spectra on a Bruker ALPHA-P A220/D-01 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) unit. Elemental analyses were carried out using a Euro EA 3000 analyser.

For the sorption measurements, the sample was activated for 16 hours at 120 °C under reduced pressure (10^{-2} kPa). The H_2O sorption experiment was carried out at 298 K. The stability of the sample during the sorption experiment was confirmed by PXRD measurements.

2.2 Synthetic procedures

2.2.1 Synthesis of H_5L . The linker $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ was synthesized in a two-step reaction. In the first step, benzylamine (240 ml, 2.196 mol) was added dropwise to conc. H_2SO_4 (240 ml) under ice cooling within 1 h. After letting the mixture warm up to room temperature, 720 ml fuming sulphuric acid (30%) was added slowly. The mixture was heated up and stirred for two hours at 100 °C. Filtration gave 114.63 g of 4-sulfo-benzylamine, yield: 33.4%.

In the second step, 4-sulfo-benzylamine (114.63 g, 612.3 mmol) was dissolved in 925 ml of 5.2 M hydrochloric acid and subsequently, 72 g phosphonic acid (882 mmol, 3 eq.) was added. The resulting mixture was heated to reflux and formaldehyde (130 ml 37% aqueous solution, 1.61 mol, 5 eq.) was added dropwise over two hours. The solution was kept at reflux for 72 hours and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting honey-textured product was repeatedly refluxed in 10 × 150 ml of acetone, which resulted in a grey powder. The crude product was stirred in 0.5 l of ethanol to give a white powder of H_5L (210.42 g, 91%).

¹H NMR (400 MHz, D_2O , TMS, 300 K): $\delta = 7.74$ (d, 2H, Ar-H), 7.57 (d, 2H, Ar-H), 4.64 (s, 2H, Ar-CH₂-N), 3.35 (d, 4H, N-CH₂-P) ppm.

Elemental analysis: calcd (%): C 28.61, H 4.03, N 3.73, S 8.55; found (%): C 28.55, H 4.13, N 3.61, S 8.29.

2.2.2 High-throughput investigation, discovery of the title compounds. High-throughput (HT) syntheses were carried out using a custom made 24-multiclavé reactor system with a total volume of 2 ml and a filling volume of 1 ml as described previously.¹² Starting materials, molar ratios, solvent compositions and various counter ions of the metal salts were investigated. A complete overview of the experiments and the discovery of the title compounds is given in Tables S1 and S2.†

2.2.3 Synthesis scale-up of the title compounds. Scale-up of reaction conditions optimized by HT methods by a factor of 20 was easily accomplished. First the linker H_5L was introduced into a 30 ml autoclave as a powder. Subsequently water, ethanol, base and a solution of the respective metal salt were added in the given order. The reactor was closed and heated up to 150 °C for six hours, kept at 150 °C for 24 hours and cooled down to room temperature within twelve hours. The obtained products were filtered off and dried at room temperature. Exact amounts, stoichiometry and yields are given in Table 1.

Elemental analysis for **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$): calcd (%): C 23.94, H 4.24, N 3.10, S 7.10; found (%): C 23.94, H 4.17, N 3.12, S 7.71.

Elemental analysis for **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$): calcd (%): C 19.17, H 4.83, N 2.48, S 5.69; found (%): C 17.48, H 4.90, N 2.11, S 4.88.

Elemental analysis for **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$): calcd (%): C 19.70, H 3.49, N 2.55, S 5.85; found (%): C 20.07, H 3.04, N 2.44, S 5.71.

Table 1 Overview of the optimized synthesis conditions for the title compounds. The yield given in the last column is based on the linker

Compound	Metal source	<i>M</i> [mg]	<i>M</i> [ml]	Ratio metal	Linker [mg]	<i>H</i> ₂ O [ml]	EtOH [ml]	2 mol l ⁻¹ NaOH [ml]	Yield [%]
1 ([Mg(H ₃ L)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O)	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1218	2	4	564	6.5	10	1.5	64.8
2 ([Mg ₂ (HL)(H ₂ O) ₆]·2H ₂ O)	Mg(OAc) ₂ ·3H ₂ O	428	2	4	188	8	10	0	79
3 ([Ba(H ₃ L)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O)	BaCl ₂ ·2H ₂ O	244	2	2	188	8	10	0	41.1
4 ([Pb ₂ (HL)]·H ₂ O)	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	189	2	1	188	8	10	0	41.8

Elemental analysis for **4** ([Pb₂(HL)]·H₂O): calcd (%):C 13.45, H 1.63, N 1.74, S 3.99; found (%):C 13.70, H 1.82, N 1.80, S 3.54.

2.3 Crystal structure determination

Compounds **1**, **2** and **3** were obtained as single crystals suitable for conventional single-crystal X-ray diffraction (SCXRD). The single crystal structures were solved using the program SHELXT¹³ and refined with SHELXL¹⁴ using Olex2¹⁵ as GUI. Title compound **4** formed dendritic crystals with very small dagger-shaped crystallites. Thus, data sets were acquired at the BioMAX beamline at Max4. The crystals endured severe radiation damage during the experiments, losing high angle diffraction (<1 Å) very fast and all diffraction after approximately one minute in the beam. The disordered nature of the crystals and the radiation damage gave very noisy data, but the structure could nevertheless be obtained by *ab initio* methods.

In the data sets of the Mg-based compounds **1** and **2**, H-atoms could unequivocally be observed in the Fourier map and were subsequently refined. While in **1**, all H-atoms were refined freely, during the structure refinement of **2** the H-atoms connected to the aromatic ring and free water molecules had to be added *via* AFIX instructions and refined using a riding model, the other H-atoms were refined using restraints. In **3** and **4**, the H-atoms could not be localized at all from the Fourier map due to the influence of Ba and Pb ions as heavy scatterers. H-atoms connected to carbon were added *via* AFIX instructions and refined using a riding model.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis

3.1.1 Synthesis of H₅L, (H₂O₃PCH₂)₂N-CH₂C₆H₄SO₃H. The new linker molecule H₅L was obtained in a two-step reaction as shown in Fig. 1. The first step, the sulfonation, was carried out according to Hubbuch *et al.* starting from benzylamine.¹⁶ For the second step, the phosphonomethylation, the procedure first described by Moedritzer and Irani¹⁷ was adapted with modified stoichiometry. The reported work-up procedure based on precipitation of the product upon addition of hot ethanol did not change the honey-like texture of H₅L. Thus, a different work-up procedure had to be evaluated, where repeated refluxing in acetone proved to be sufficient for converting the product into a solid powder. Further impurities were removed by stirring the powder in ethanol. NMR spectra (Fig. S12[†]) as well as CHNS analysis confirmed chemical purity.

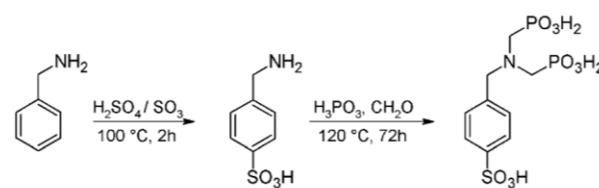


Fig. 1 Reaction scheme for the synthesis of H₅L, starting from benzylamine.

3.2 Synthesis of the coordination polymers

All metal phosphonatosulfonates were synthesized under solvothermal reaction conditions employing a water/ethanol mixture as solvent. A high-throughput (HT) screening experiment using 20 different divalent metal salts with ionic radii varying between 0.72 and 1.47 Å was carried out in order to discover new CPs. A list of all metal salts and the exact synthesis parameters are given in section S2 in the ESI.[†] The use of ethanol as a co-solvent proved mandatory for obtaining crystalline reaction products and coordination polymers containing Mg²⁺, Ba²⁺ and Pb²⁺ ions were obtained. For the formation of **1**, the concentration of the reactants had to be increased by a factor of three in order to obtain enough material for a full characterization.

The use of the different magnesium salts, *i.e.* MgCl₂·6H₂O and Mg(OAc)₂·4H₂O resulted in the formation of **1** and **2**, respectively. To investigate the influence of the addition of acid or base on the formation of either **1** or **2**, a systematic acid/base-screening was carried out. Synthetic details and results are summarized in Fig. S5.[†] Starting with MgCl₂·6H₂O as the metal source and adding NaOH (2 mol l⁻¹), the formation of **2** was observed, while the use of Mg(OAc)₂·3H₂O and adding HCl (2 mol l⁻¹) results in the formation of **1**.

3.3 Crystal structures

Since all four compounds were obtained as single crystalline materials, their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. Crystallographic details are given in Table 2.

Compound **1**, [Mg(H₃L)(H₂O)₂]·H₂O, exhibits the lowest degree of linker connectivity in all of the presented compounds, which is reflected in the IBU and the connection pattern of the linker. The asymmetric unit (Fig. S7[†]) contains one Mg²⁺ cation, three water molecules and a threefold protonated linker molecule. Isolated MgO₆ polyhedra are observed

Table 2 Crystallographic data of the title compounds

	1 ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$)	2 ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$)	3 ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$)	4 ($[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$)
Sum formula	$\text{MgC}_9\text{H}_{19}\text{NO}_{12}\text{P}_2\text{S}$	$\text{Mg}_2\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NO}_{17}\text{P}_2\text{S}$	$\text{BaC}_9\text{H}_{17}\text{NO}_{11}\text{P}_2\text{S}$	$\text{Pb}_2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_9\text{P}_2\text{S}$
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.72932
a [Å]	7.654(2)	18.8531(8)	15.569(3)	5.3434(1)
b [Å]	8.098(2)	5.3729(2)	24.683(5)	23.6346(3)
c [Å]	26.554(5)	23.791(1)	8.749(2)	13.1707(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90.64(3)	113.180(1)	90	91.839(1)
γ [°]	90	90	90	90
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Ama2$	$P2_1/c$
Tot., uniq. data, R_{int}	24123, 3752, 4.25	25674, 5014, 5.28	20223, 4303, 17.17	2337, 2337, 38.56
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	3.22, 8.61	5.36, 14.74	6.6, 18.5	16.8, 38.7
Observed data [$I > 2\sigma(I)$]	3489	3763	3882	1362
GOF	1.053	1.025	1.089	1.603

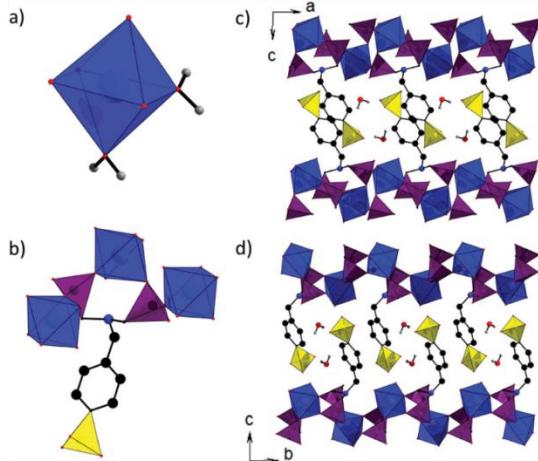


Fig. 2 Crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), (a) coordination environment of Mg^{2+} -ions, (b) connectivity of the linker molecule, and two-dimensional network of 1 (c) along $[010]$, (d) along $[100]$. General colour scheme: C (black), O (red), N (blue), P and P–O-tetrahedra (violet), S and S–O-tetrahedra (yellow), Mg (light blue) and Mg–O-octahedra (blue). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

with oxygen atoms from two coordinating water molecules and four oxygen atoms of two H_3L^{2-} ions (Fig. 2). Each linker molecule connects three Mg^{2+} cations in a $[2,110]$ fashion, according to the Harris notation.⁵ The third water molecule of the asymmetric unit is located between the layers forming several H-bonds (Fig. 8c and Table S4†). The remaining three acidic protons of the linker could be unequivocally localized from the Fourier map and were successfully refined. Zwitterions are present in the structure with $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{SO}_3^-$ and ammonium groups. Extensive hydrogen bonding (Fig. 8c and Table S4) leads to a supramolecular 3D-structure.

Compound 2 features a slightly higher degree of linker connectivity and M–O condensation (Fig. 3). The asymmetric unit consists of two Mg^{2+} cations, six coordinating water molecules and a monoprotonated linker molecule (Fig. S8†). One linker connects five Mg^{2+} cations via the phosphonate groups coordinating in a $[3,210]$ and a $[3,111]$ fashion according to the

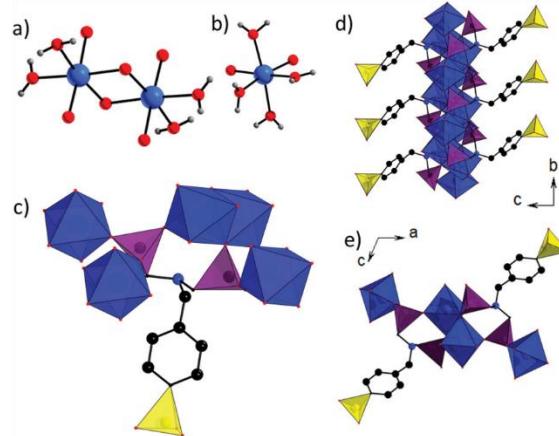


Fig. 3 Crystal structure of $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (2), (a) coordination environment of Mg1, (b) coordination environment of Mg2, (c) coordination mode of the linker molecule; and one-dimensional structure of 2, (d) view along $[100]$, (e) view along $[010]$. General colour scheme: C (black), O (red), N (blue), P and P–O-tetrahedra (violet), S and S–O-tetrahedra (yellow), Mg (light blue) and Mg–O-polyhedra (blue). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

Harris notation,⁵ while the sulfonate group does not coordinate. The acidic proton could be located from the Fourier map and was successfully refined. It is connected to the nitrogen atom of the linker and it is involved in hydrogen bonding (Table S6†). In addition to the six coordinating water molecules, electron density in the Fourier map indicated the presence of additional water molecules. The non-coordinating water molecules are localized through hydrogen bonds and their presence is confirmed by the excellent agreement with the analytical data (sections 3.7 and S4†). Extended hydrogen bonding (Table S6†) leads to the formation of a 3D supramolecular structure.

In contrast, the crystal structure of compound 3, $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, shows a clear increase in condensation in the IBU and linker connectivity and thus does not resemble the interdigitated structural motif found in 1 and 2. This is due to the fact that the dimensionality of the IBU is increased and chains

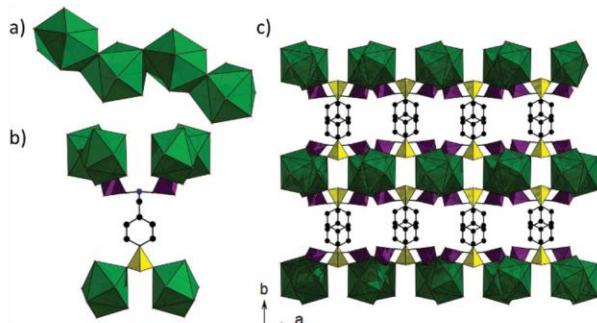


Fig. 4 Crystal structure of $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), (a) chain of edge-sharing BaO_9 -polyhedra, (b) coordination mode of the linker molecule, (c) three-dimensional network of **3**, view along [001]. General colour scheme: C (black), O (red), N (blue), P and P–O-tetrahedra (violet), S and S–O-tetrahedra (yellow), Ba and Ba–O-polyhedra (green). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

of interconnected BaO_9 polyhedra are formed (Fig. 4). The asymmetric unit consists of one Ba atom, two oxygen atoms assigned to water molecules and two linker molecules on special positions (Fig. S9†). The Ba centre is coordinated by nine oxygen atoms, forming a monocapped square antiprism and edge-sharing of the BaO_9 polyhedra leads to zigzag-chains along [001]. This fact, combined with a coordinating sulfonate group, leads to the formation of a three-dimensional coordination polymer. The presence of hydrogen phosphonate groups is indicated by a P–O bond length of $1.551(10)$ Å which is in excellent agreement with the P–O bond lengths found for the P–OH groups in **1** ($1.589(1)$ Å and $1.569(1)$ Å). The hydrogen phosphonate and sulfonate groups coordinate in a [2,110] fashion, according to the Harris notation.⁵ Thus, each linker molecule connects six Ba^{2+} cations in total and is only twofold deprotonated. The third remaining proton is bonded to the nitrogen atom, thus forming a zwitterionic molecule.

Compound **4**, $[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, exhibits similar structural features as **3**. In Fig. 5, similarities such as a one-dimensional chain of M–O-polyhedra and the coordination of the sulfonate group to the metal ion is shown. Yet, there are still differences regarding the structural motif found in **4**. The asymmetric unit is composed of two Pb^{2+} cations and one linker molecule. The Pb1 atom is coordinated by seven oxygen atoms in a distorted pentagonal bipyramidal fashion, while Pb2 is coordinated by five oxygen atoms and exhibits a distorted square-pyramidal coordination environment. The polyhedra of Pb1 and Pb2 are linked by edge-sharing to dimers, which are further connected via corner-sharing into chains along [001]. These chains are linked by phosphonate and sulfonate groups to layers which are further interconnected into a 3D framework by the organic part of the linker molecules. The increase in linker connectivity is reflected in the coordination of the two phosphonate and the sulfonate groups ([4,211], [3,211] and [4,211], respectively, according to the Harris notation).⁵ The compound exhibits a stereochemically active electron pair pointing into the pore. Due to the presence of lead as a heavy scatterer, no

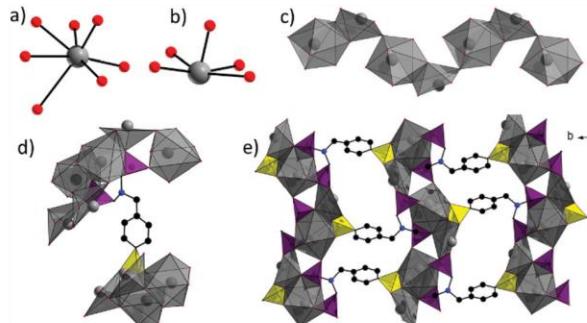


Fig. 5 Crystal structure of $[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), (a) coordination environment of Pb1, (b) coordination environment of Pb2, (c) chain of edge- and corner-sharing $\text{Pb}–\text{O}$ -polyhedra along [001], (d) coordination mode of the linker molecule, (e) three-dimensional network of **4**. General colour scheme: C (black), O (red), N (blue), P and P–O-tetrahedra (violet), S and S–O-tetrahedra (yellow), Pb and Pb–O-polyhedra (grey). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

hydrogen atoms could be located from the Fourier map and thus they were placed on idealized positions and refined using a riding model. In order to achieve charge balance, the linker must be monoprotonated. Based on the observed bond length and the coordinating properties of the linker we conclude that the acidic proton is probably located on the nitrogen atom as observed in the other title compounds.

3.4 Structure discussion

Several similarities between the crystal structures can be observed. First, similarities between both Mg-based compounds (**1** and **2**) will be discussed, followed by the heavy metal-containing compounds (**3** and **4**); subsequently, the section will be concluded with a comparison to the structures already reported in the literature.

In all four compounds, zwitterionic linker molecules are found due to the deprotonation of the $-\text{SO}_3\text{H}$ group, a variable degree of deprotonation of the $-\text{PO}_3\text{H}_2$ groups, and the protonation of the tertiary amine.

Both **1** and **2** contain octahedrally surrounded Mg^{2+} cations with a minimum of two water molecules in their coordination environment. While only isolated MgO_6 polyhedra are observed in **1**, an IBU with higher degree of condensation, *i.e.* dimeric Mg_2O_{10} units are found in **2**. Both compounds exhibit a similar structural motif, layers with interdigitated aromatic cores and non-coordinating sulfonate groups. This results in a 2D-layered structure for **1** and a 1D-chain structure for **2**. The high amount of crystal water in the coordination sphere of Mg2 in **2** leads to a lower dimensionality, since it prevents the linker molecule from connecting the chains further.

The increase in ionic radius from 0.72 (Mg^{2+}) to 1.23 (Ba^{2+}) and 1.47 Å (Pb^{2+}) leads to an increase in the coordination number in **3** and **4** and thus a more variable coordination environment. One-dimensional chains of edge-/corner-sharing M–O polyhedra are observed in **3** and **4** and the higher degree of condensation of the IBU in combination with coordinating

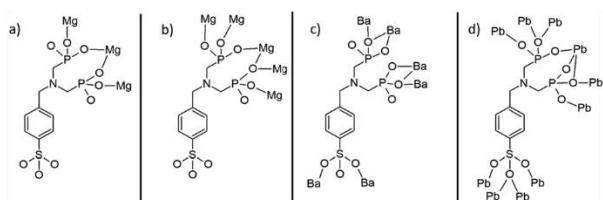


Fig. 6 Coordination modes of the linker molecules in the four title compounds, which reflects the increase in connectivity. (a) $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), (b) $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), (c) $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), (d) $[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).

sulfonate groups (Fig. 6) results in the formation of three-dimensional open framework structures with one-dimensional channel systems.

As previously stated, the dominant structural motif found in compounds containing amino bismethylenephosphonate groups are inorganic layers comprised of metal–oxygen–clus-

ters and phosphonate groups (motif A, Fig. 8, top left). The organic part of the linker molecules, the phenyl ring, is located between the layers, which leads to interdigititation.¹⁸ The crystal structure of **1** fits nicely into this pattern and the presence of the $-\text{SO}_3^-$ groups results in the formation of hydrogen bonds between the layers. The second motif (motif B, Fig. 8, top right) can be found in **2** but instead of 2D inorganic layers, interdigitated 1D-chains are formed. Due to the presence of sulfonate groups, coordinating water molecules and water of crystallisation, **1** and **2** exhibit an extensive network of hydrogen bonds. There are a few linker molecules of similar geometry (Fig. 7) that have also been used for the synthesis of coordination polymers. Interestingly, their crystal structures can be categorized according to the two motifs observed in the title compounds **1** and **2**. Details are given in the ESI, Table S12.[†]

Regarding the structure of **3** and **4**, the sulfonate group now takes part in the coordination of metal ions. This results in a 3D network structure. To the best of our knowledge, comparable structural motifs are not known to this date. Although there are several reports of a coordinating carboxylate group, the crystal structures arising thereof are best to be described as 2D-layered.¹⁹

3.5 Hirshfeld surface analysis

Hirshfeld surface analysis is a powerful tool for studying intermolecular interactions between molecules in crystalline solids, resolving various interatomic distances in a single picture.

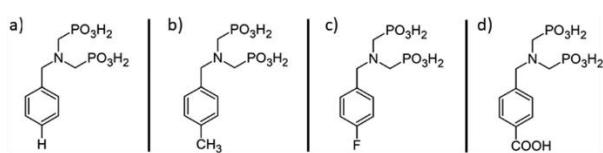


Fig. 7 Linker molecules of similar geometries and containing $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}^-$ groups, which were employed in previous studies.^{19,20}

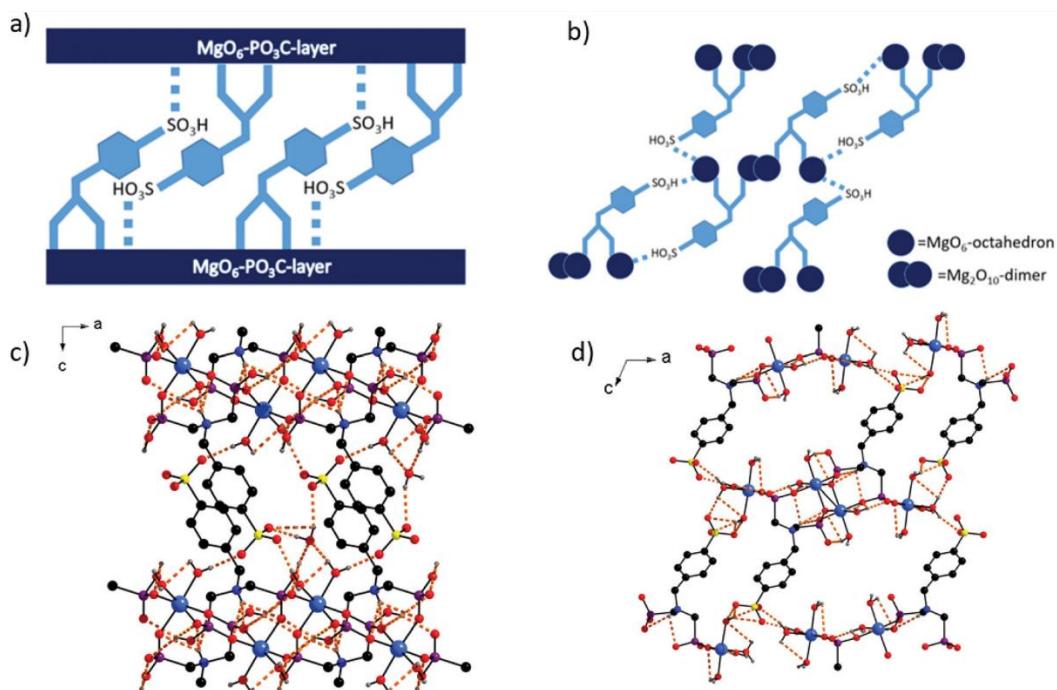


Fig. 8 Detailed insight into the structures of the Mg-based compounds (hydrogen bonds are represented through dashed lines), (a) simplified 2D-layered motif of **1** (motif A), (b) simplified 1D-layered chain-like motif of **2** (motif B), (c) network of hydrogen bonds in **1**, (d) network of hydrogen bonds in **2**.

This allows for detailed studies of the interactions which lead to a certain crystal packing, such as van der Waals-interactions, hydrogen bonds and other types. In order to study the nature of interactions between the layers in **1** and the chains in **2** in more detail, we carried out a Hirshfeld surface analysis. The calculations were performed using the Crystal Explorer¹⁷ program²⁰ and Hirshfeld surfaces were mapped using the normalized contact distance d_{norm} which is calculated according to the equation:

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$$

where d_{norm} is the normalized contact distance, derived from d_e (the nearest atom outside the Hirshfeld surface), d_i (the nearest atom inside the Hirshfeld surface) and their respective van der Waals (vdW) radii.²¹ The 3D surfaces were mapped for d_{norm} and are shown in Fig. 9 using the standard red-white-blue colour scheme. Contacts shorter than van der Waals-radii are encoded in red and are characteristic for hydrogen bonds and other types of internuclear interactions. Close inspection of the Hirshfeld surfaces for **1** and **2** reveals that hydrogen bonding occurs at the sulfonic acid groups and the water molecules attached to the metal centres. This provides additional evidence for the extent of hydrogen bonding discussed in section 3.4.

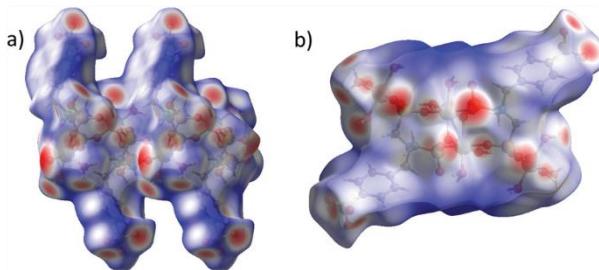


Fig. 9 (a) Hirshfeld surface of **1**, view along [100], (b) Hirshfeld surface of **2**, view along [010]. Contacts shorter than van der Waals contacts (i.e. covalent bonds and hydrogen bonds) are encoded in red, contacts longer than van der Waals interactions are encoded in blue. Details on the chosen structure sector are given in Fig. S16.†

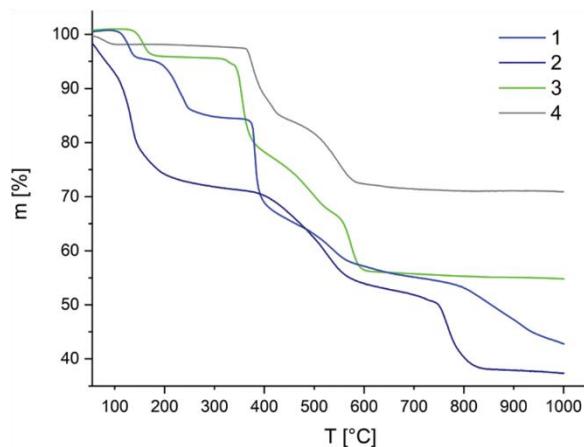


Fig. 11 TG curves of the title compounds under air.

3.6 Porosity and sorption

Since the crystal structure determination of **4** revealed the existence of pores, a sorption experiment was carried out. A detailed view of the pore, the water sorption isotherm and PXRD patterns of the sample before and after measurement are shown in Fig. 10. While compound **4** is non-porous to nitrogen at 77 K, a water uptake of 50 mg g^{-1} at 298 K was detected which corresponds to 2.2 water molecules per formula unit. PXRD measurements confirmed the stability of the compounds towards H_2O de- and adsorption (Fig. 10c).

3.7 Thermal analysis

For all compounds, thermogravimetric analyses were carried out in order to verify the formulas deduced from the SCXRD experiments and to investigate the thermal stabilities between 30 and 1000 °C. The TG curves are shown in Fig. 11 and the assignment of the weight losses are given in Table 3. For each compound various weight losses are observed and the first one is related to the loss of water molecules while the second step corresponds to linker decomposition. For **1**, the loss of water is divided into two steps: the first step up to 150 °C corresponds to one water molecule per formula unit and can be assigned to the water of crystallisation, while the second step

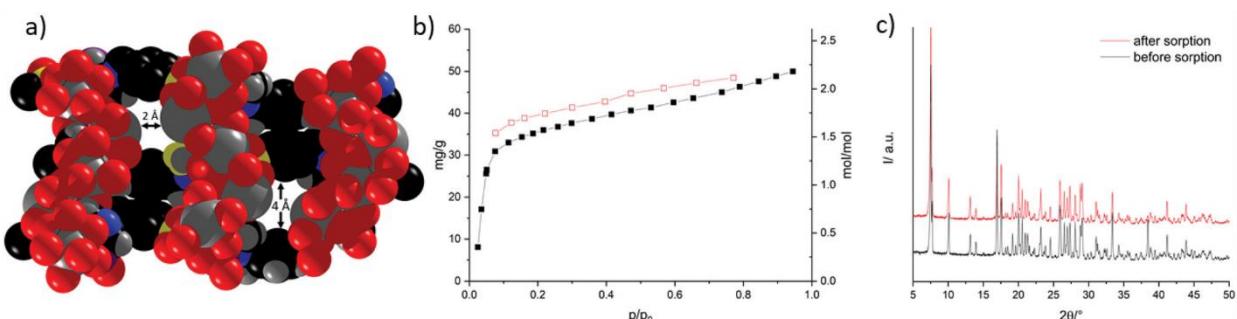


Fig. 10 (a) Pores in the structure of **4**, (b) water sorption curve of **4**, (c) PXRD pattern of **4** before and after sorption measurement.

Table 3 Overview of the TG analysis results

Compound	Mass loss H_2O			Mass loss linker decomposition			Residual mass	
	Obs. [%]	Calc. [%]	ΔT [°C]	Obs. [%]	Calc. [%]	ΔT [°C]	Obs. [%]	Calc. [%]
1 ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$)	13.7	11.97	25–370	43.56	47.67	370–1000	42.74	40.36
2 ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	26.4	25.6	25–400	34.7	35	400–850	38.9	39.4
3 ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$)	5.8	6.5	25–185	40.4	39.61	310–600	53.8	53.82
4 ($[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$)	1.7	2.2	25–100	26.4	—	360–640	71	—

between 150 and 370 °C, presumably corresponds to the loss of the coordinating water molecules.

For each compound, the thermogravimetric analysis leads to a sum formula which is in good agreement with the results of the structure determination. A detailed comparison between calculated and measured values is given in Table 3. These results are further confirmed by elemental analyses.

3.8 IR-spectroscopy

The IR spectra of the title compounds and the linker molecule H_5L are shown in Fig. 12. The complete assignment of the bands is given in Table S11†²² and selected bands are discussed in this section. For the linker molecule, the strong and broad absorption bands between 3000 and 2000 cm^{−1} can be assigned to the OH-stretching vibration of the sulfonic and phosphonic acid groups. In the structures of the CPs this group are partially or fully deprotonated, which leads to lower intensities or the absence of these bands in the IR spectra. Other broad adsorption bands between 3660 and 3100 cm^{−1} can be assigned to the OH-valence vibration of the water molecules. An assignment of the bands to coordinating and non-coordinating water molecules is not possible since the water molecules are involved in hydrogen bonding (section S5†). Nevertheless, the intensity of these bands correlates with the amount of water molecules found within the structures *via* SCXRD and TG analysis. The weak bands at 1413 and 1431 cm^{−1} can be assigned to the P–CH₂–R-groups (CH₂ defor-

mation vibration) and the strong band at 1647 cm^{−1} observed for **1** and **2** corresponds to deformation vibrations of the water molecules. This band can be also be observed in the spectrum of **3**, but as expected from the composition with much smaller intensity.

The full assignment of the bands corresponding to the $-\text{SO}_3$ and $-\text{PO}_3$ groups is not straightforward, but trends are visible. The S–O and P–O stretching vibrations are anticipated between 1000 and 1300 cm^{−1}.²² In comparison to the bands observed in H_5L many shifts and changes in intensity are observed due to the coordination of these functional groups, the different degrees of protonation and their involvement in hydrogen bonding (section S5†). For compound **4** only one broad band is observed in this region which is in line with its crystal structure, *i.e.* the full deprotonation of the acid functions and the involvement of all oxygen atoms in the coordination of the Pb^{2+} ions (Fig. 6d).

4. Conclusions

The use of the new polyfunctional linker molecule $(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ led to the discovery of four new coordination polymers. While compounds **1** and **2** exhibit layered structures, for compound **3** and **4** 3D-framework structures are observed. The latter is a result of coordinating sulfonate groups, connecting two and four metal ions, respectively. Both framework compounds are potentially porous and permanent porosity was confirmed for **4** by water sorption measurements. In addition to the synthetic study and the crystal structure determinations presented herein, the full characterization of all title compounds is given.

The inclusion of a sulfonic acid group in linker molecules containing the $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}^-$ moiety can result in the formation of 3D CPs due to the coordination of the $-\text{SO}_3$ group. However, when the sulfonate group does not coordinate to the metal ions, the resulting structure resembles the layered, interdigitated motifs found for linker molecules containing the $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}^-$ moiety and $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{COOH}$ functions.

Thus, the compounds presented herein are excellent examples for inorganic–organic hybrid materials with mixed functionalities. We have demonstrated that the use of these linker molecules can lead to the formation of free acid functionalities and porous materials. The anticipation of the structural motif remains a challenging task due to

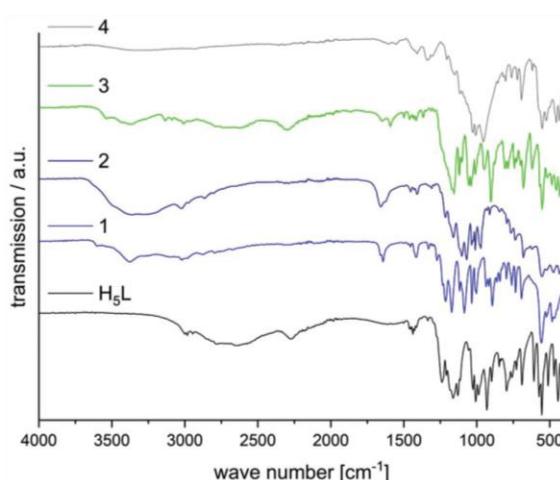


Fig. 12 IR spectra of H_5L and the title compounds.

the many unknown factors which control the formation of the final structure. Nevertheless, the reported title compounds will contribute to a better understanding of the chemistry of metal phosphonates and metal phosphonatosulfonates.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors would like to thank Inke Jefß for the collection of single-crystal X-ray data and Prof. Christian Näther for helpful comments concerning the structure elucidations. E. S. G and A. K. I acknowledge support from the Swedish Foundation for Strategic Research. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP 1928) is gratefully acknowledged.

References

- 1 G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker and J. Beckmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **369**, 105–122.
- 2 S. J. I. Shearan, N. Stock, F. Emmerling, J. Demel, P. A. Wright, K. D. Demadis, M. Vassaki, F. Costantino, R. Vivani, S. Sallard, I. Ruiz Salcedo, A. Cabeza and M. Taddei, *Crystals*, 2019, **9**, 270.
- 3 M. Taddei, F. Costantino and R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 4300–4309.
- 4 (a) B. Wang, T. Rhauderwiek, A. K. Inge, H. Xu, T. Yang, Z. Huang, N. Stock and X. Zou, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 17429–17433; (b) P. Ramaswamy, N. E. Wong, B. S. Gelfand and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7640–7643; (c) J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14338–14340.
- 5 A. Clearfield and K. Demadis, *Metal Phosphonate Chemistry. From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, 2012.
- 6 (a) E. Armakola, R. M. P. Colodrero, M. Bazaga-García, I. R. Salcedo, D. Choquesillo-Lazarte, A. Cabeza, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov and K. D. Demadis, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 10656–10666; (b) K. D. Demadis, E. Armakola, K. E. Papathanasiou, G. Mezei and A. M. Kirillov, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5234–5243; (c) K. D. Demadis, A. Panera, Z. Anagnostou, D. Varouhas, A. M. Kirillov and I. Císařová, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 4480–4489.
- 7 (a) Y. Zorlu, D. Erbahir, A. Çetinkaya, A. Bulut, T. S. Erkal, A. O. Yazaydin, J. Beckmann and G. Yücesan, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3053–3056; (b) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330–1352; (c) M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio and T. Rega, *Solid State Ionics*, 1995, **77**, 229–233; (d) G. Alberti, *Solid State Ionics*, 1996, **84**, 97–104; (e) R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, D. Hernández-Alonso, M. A. G. Aranda, L. Leon-Reina, J. Rius, K. D. Demadis, B. Moreau, D. Villemain, M. Palomino, F. Rey and A. Cabeza, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7689–7698; (f) J. M. Taylor, K. W. Dawson and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1193–1196.
- 8 G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani and P. Zappelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1357–1359.
- 9 K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiou, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin and M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3402–3430.
- 10 (a) W.-Q. Kan, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, J. Yang and B. Liu, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 2268; (b) Q. Yue, J. Yang, G.-H. Li, G.-D. Li and J.-S. Chen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4431–4439; (c) K. D. Demadis, Z. Anagnostou, A. Panera, G. Mezei, M. V. Kirillova and A. M. Kirillov, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 17788–17799; (d) N. Hermer and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 3720–3723; (e) T. Rhauderwiek, H. Zhao, P. Hirschle, M. Döblinger, B. Bueken, H. Reinsch, D. de Vos, S. Wuttke, U. Kolb and N. Stock, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 5467–5478.
- 11 (a) R. M. P. Colodrero, G. K. Angeli, M. Bazaga-García, P. Olivera-Pastor, D. Villemain, E. R. Losilla, E. Q. Martos, G. B. Hix, M. A. G. Aranda, K. D. Demadis and A. Cabeza, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8770–8783; (b) M. Feyand, C. F. Seidler, C. Deiter, A. Rothkirch, A. Lieb, M. Wark and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8761–8770; (c) M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco, A. Comotti, P. V. Dau and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1315–1317.
- 12 N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 287–295.
- 13 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 14 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 15 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 16 A. Hubbuch, R. Bindewald, J. Föhles, V. K. Naithani and H. Zahn, *Angew. Chem.*, 1980, **92**, 394–395.
- 17 K. Moedritzer and R. R. Irani, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 1603–1607.
- 18 (a) Y.-Q. Guo, S.-F. Tang, B.-P. Yang and J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 2713–2718; (b) Z.-M. Sun, J.-G. Mao and Z.-C. Dong, *Polyhedron*, 2005, **24**, 571–577; (c) Z.-M. Sun, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, H.-Y. Zeng and A. Clearfield, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1326; (d) Z.-M. Sun, J.-G. Mao, B.-P. Yang and S.-M. Ying, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 295–300; (e) Z.-M. Sun, B.-P. Yang, Y.-Q. Sun, J.-G. Mao and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.*, 2003, **176**, 62–68; (f) R. Vivani, F. Costantino, M. Nocchetti and G. D. Gatta, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 4013–4022; (g) R. Zeng, X. Fu, Y. Sui, X. Yang, M. Sun and J. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 2666–2672; (h) Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun,

- F. Tong, Z.-M. Liu, C.-Y. Huang, W.-N. Wang, C.-Q. Jiao, C.-L. Wang, C. Li and K. Chen, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5584–5590; (i) Z.-M. Sun, J.-G. Mao and Z.-C. Dong, *Polyhedron*, 2005, **24**, 571–577; (j) Z.-M. Sun, B.-P. Yang, Y.-Q. Sun, J.-G. Mao and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.*, 2003, **176**, 62–68; (k) H. Xu, H. Zhou, L. Feng, Q. Wang, R. Chen, W. Huang and X. Wu, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 11226–11238.
- 19 (a) S. Bauer, T. Bein and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5882–5889; (b) S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9998–10002; (c) H. Luo, C. Ma, C.-Q. Jiao, Z.-G. Sun, T. Sun, M.-X. Ma, Y.-Y. Zhu, W.-Z. Li, M.-L. Wang and X.-W. Zhang, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 6611–6622; (d) H. Luo, Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun, C.-Q. Jiao, G.-N. Zhang, T. Sun, M.-X. Ma and W.-Z. Li, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 49892–49899; (e) J.-L. Song and J.-G. Mao, *J. Mol. Struct.*, 2005, **740**, 181–186; (f) S.-F. Tang, J.-L. Song and J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2006**, 2011–2019; (g) W. Zhou, J. Zhang, Z.-G. Sun, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao, S.-P. Shi, L.-L. Dai, T. Sun, W.-Z. Li, M.-X. Ma and H. Luo, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **47**, 37–41; (h) W. Zhou, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao, Z.-G. Sun, S.-P. Shi, L.-L. Dai, T. Sun, W.-Z. Li, M.-X. Ma and H. Luo, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 1174.
- 20 M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, 2017.
- 21 M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19–32.
- 22 George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2004.

3. Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-Sulfonate-Based Coordination Polymer: Mechanistic Insight

Der folgende Fachartikel mit dem Titel „Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-Sulfonate-Based Coordination Polymer: Mechanistic Insight“ wurde 2020 in der Zeitschrift *ChemPhysChem* publiziert.^[154]

Ali Javed, Thorsten Wagner, Stephan Wöhlbrandt, Norbert Stock, Michael Tiemann, *ChemPhysChem*, **2020**, *21*, 605-609. DOI: 10.1002/cphc.202000102

Abdruck des Artikels genehmigt von Wiley. Copyright 2020, Chemistry Europe.

Dieser Artikel behandelt die Untersuchung der protonenleitenden Eigenschaften an Einkristallen der im vorherigen Kapitel vorgestellten Verbindung $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Derartige Untersuchungen sind äußerst selten, da MOFs selten in Form von Einkristallen anfallen, die groß genug für solche Untersuchungen sind. Die Problematik bei Protonenleitfähigkeitsmessungen an Pulvern besteht häufig darin, zwischen intrinsischem und extrinsischem Leitungspfad zu unterscheiden. Da bei einem Einkristall deutlicher differenziert werden kann, sind diese für mechanistische Untersuchungen besonders interessant.

Ein ausgewählter Kristall wurde auf einer Interdigitalelektrode kontaktiert, um die Leitfähigkeit entlang verschiedener Achsen zu messen. Zur Einstellung von Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurde ein Ofen mit angeschlossenem, durch Wasser geleitetem Stickstoffstrom und eigens angefertigtem Massendurchflussregler verwendet. Zum Ausschluss von Störsignalen wurde in die Apparatur ein passend gefertigter Faradaykäfig integriert.

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass der Protonentransport in $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ über zwei Leitungspfade stattfindet: Zuerst über einen intrinsischen „Proton hopping“ Pfad, der anisotrop zur Ausrichtung des Kristalls auf der Elektrode ist und daher wahrscheinlich entlang des Kanals stattfindet, der über Sulfonatfunktionen und Wassermoleküle aufgespannt wird. Mit steigender Luftfeuchtigkeit kommt ein zweiter Leitungspfad über den Vehikelmechanismus hinzu, der wahrscheinlich über die an der Oberfläche des Kristalls adsorbierten Wassermoleküle stattfindet.

Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-Sulfonate-Based Coordination Polymer: Mechanistic Insight

Ali Javed,^[a] Thorsten Wagner,^[a] Stephan Wöhlbrandt,^[b] Norbert Stock,^{*[b]} and Michael Tiemann^{*[a]}

The proton conduction properties of a phosphonato-sulfonate-based coordination polymer are studied by impedance spectroscopy using a single crystal specimen. Two distinct conduction mechanisms are identified. Water-mediated conductance along the crystal surface occurs by mass transport, as evidenced by a high activation energy (0.54 eV). In addition, intrinsic conduction by proton 'hopping' through the interior of the crystal with

a low activation energy (0.31 eV) is observed. This latter conduction is anisotropic with respect to the crystal structure and seems to occur through a channel along the *c* axis of the orthorhombic crystal. Proton conduction is assumed to be mediated by sulfonate groups and non-coordinating water molecules that are part of the crystal structure.

1. Introduction

Ion-conducting materials have become one of the major topics in the science and technology of functional materials. They play a key role in fuel cells, which have become an integral part in modern and sustainable concepts of energy storage and conversion. For example, hydrogen (H_2) fuel cells of the PEMFC type (proton-exchange membrane fuel cells) require a proton-conducting membrane as the electrolyte between anode and cathode. Perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomers, such as NafionTM (DuPont), are most commonly used for this purpose.^[1–3] However, PFSA membranes exhibit some drawbacks. In addition to being rather expensive,^[4] they require a delicate humidity control for reliable and efficient operation. They show high proton conductivity only in a hydrated state (up to 21 water molecules per sulfonic acid group^[5]), which is achieved by humidification of the incoming gas streams. This entails a parasitic power loss, dilution of the gases, and the risk of 'flooding' in the system.^[6] Also, operation temperatures are restricted to *ca.* 100 °C, while higher temperatures (up to 150 °C) would be beneficial for improved efficiency and less catalyst poisoning by carbon monoxide.^[6]

For the reasons stated above, there is a quest for alternative proton-conducting materials with robust mechanical and thermal stability and reduced humidity dependency. For this matter,

metal-organic frameworks (MOFs) and other coordination polymers (CPs) have been identified as potential candidates.^[7–11] However, humidity still turns out to be crucial for proton conduction in most materials. This raises some questions concerning the respective proton conduction mechanism in a given material. It needs to be elucidated whether water-mediated proton conduction really occurs through the crystal lattice, such as through channels that accommodate water molecules. Another, less favorable, possibility is that the conduction occurs predominantly along the outer surface of the grains, in which case the specific intrinsic properties of the material (porosity, tailored organic linkers, etc.) are more or less wasted. For polycrystalline materials (powders) the distinction between inherent proton conduction and surface conduction is difficult. However, when large enough single crystals are available, a single one of them can be used for proton conduction studies,^[12–17] which minimizes the contribution of surface conduction and eliminates grain-grain boundary effects. This allows to obtain valuable information concerning proton conduction paths.

Here we present impedance studies of proton conductivity in a coordination polymer single crystal. The material consists of Ba^{2+} ions connected by organic phosphonato-sulfonate linker molecules and contains three acidic protons and two water molecules per formula unit.^[18] It exhibits a moderate proton conductivity that is humidity-dependent. Its single-crystallinity makes it a suitable object of study for our purpose. The results indicate that proton conduction occurs both through the crystal lattice and along the grain surface.

2. Results and Discussion

The coordination polymer $[Ba(H_3L)(H_2O)] \cdot H_2O$ was synthesized from barium chloride ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) and (4-[[bis(phosphonomethyl) amino]methyl]benzene-sulfonic acid, H_5L) under solvothermal reaction conditions employing a water/ethanol mixture as the solvent.^[18] The linker molecule H_5L (Figure 1) was prepared

[a] A. Javed, Dr. T. Wagner, Prof. Dr. M. Tiemann
Department of Chemistry, Paderborn University
Warburger Str. 100, 33098 Paderborn (Germany)
E-mail: michael.tiemann@upb.de

[b] S. Wöhlbrandt, Prof. Dr. N. Stock
Institute of Inorganic Chemistry, University of Kiel
24098 Kiel, Germany
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/cphc.202000102>

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

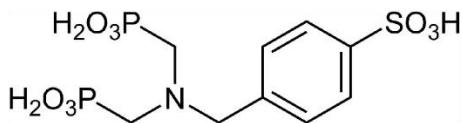


Figure 1. The linker molecule 4-[(bis(phosphonomethyl)amino) methyl] benzene-sulfonic acid ($(H_2O_3PCH_2)_2N-CH_2-C_6H_4-SO_3H$, H_5L).

by sulfonation and subsequent phosphonomethylation of benzylamine, as indicated in the Experimental section. Details about the syntheses are provided in reference [18]. The coordination polymer crystallizes in the orthorhombic space group $Ama2$, as shown in Figure 2. The asymmetric unit contains one barium ion, two oxygen atoms assigned to water, and two linker molecules at a special position. Ba is surrounded by nine oxygen atoms, resulting in a mono-capped square antiprism. The BaO_9 -polyhedra are connected via edge-sharing into a chain along [001]. One linker molecule connects a total of six Ba ions by both (PO_3H^-) -groups as well as the (SO_3^-) -group, thus forming a microporous, three-dimensional network. Due to charge balance considerations, the linker is twofold deproto-

nated. The three remaining acidic protons are located at the hydrogen phosphonate groups and the nitrogen atom, thus forming a zwitterion. Crystallographic and experimental details, extended structure discussion and comparison is provided in reference [18].

For the investigation of the proton conductivity, we have chosen a single crystal. Polarized light microscopic images confirm the single-crystalline nature of the specimen (Figure 3); its dimensions are $1.50\text{ mm} \times 0.22\text{ mm}$. The thickness of the plate-like crystal is $ca.$ $14\text{ }\mu\text{m}$, as determined by light microscopy. Characterization of the conductivity was done by impedance spectroscopy, which is the standard method for this purpose.^[19] The crystal was placed on top of an electrode array, as shown in Figure 4 and described in the Experimental Section. The contact area between electrode array and crystal was calculated based on geometric considerations (see below), assuming a smooth and planar contact area (as verified by microscopy).

This method of contacting the crystal bears a significant advantage over commonly used methods that employ gold paste or other additives for contacting.^[12-16] The crystal can be shifted and turned in its position which allows for stepless change of its orientation relative to the electrodes; hence, assessment of anisotropy in the proton conductivity is possible in a very straightforward way, as will be shown below.

Figure 5 shows a Nyquist plot (i.e. imaginary part vs. real part) of the impedance Z in the single crystal arranged in an orientation perpendicular to the electrodes (as shown in Figure 2) at a temperature of 22°C and relative humidity of 90%. The lower left part of the diagram corresponds to the high frequencies and exhibits a depressed semicircle-like behavior. An equivalent circuit comprising two resistors (R, R') and a constant-phase element (CPE) parallel to R was fitted to that high-frequency data region (between 361.22 Hz and 1 MHz). R then represents the proton resistance (while R' is attributable to extrinsic resistances, such as the contact resistance). The proton conductivity σ is calculated by taking into account the geometric properties of the electrode array by Equation (1), where A is the contact area between the sample and the electrodes, n is the number of spacings between electrodes, D is the inter-electrode distance ($20\text{ }\mu\text{m}$), d is the electrode width ($20\text{ }\mu\text{m}$), and a is the width of the crystal:

$$\sigma = n \cdot [D/(R \cdot A)] = n \cdot [D/(R \cdot a \cdot d)] \quad (1)$$

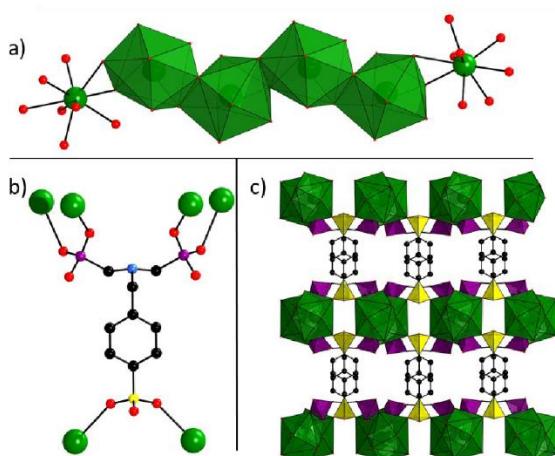


Figure 2. Detailed structural view at $[Ba(H_5L)(H_2O)] \cdot H_2O$. a) BaO_9 polyhedra and chain along [001], b) coordination mode of the linker molecule, and c) network of $[Ba(H_5SPP)(H_2O)] \cdot H_2O$, view along [001] (Ba green, P magenta, S yellow, O red, C black). Hydrogen atoms omitted for clarity. Adapted from Ref. [18].

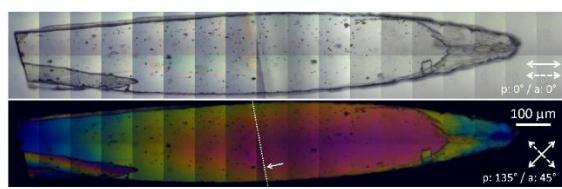


Figure 3. Transmission polarized light microscopic images (top: co-polarized, bottom: cross-polarized) of a single crystal. (Assembled from 36 single images; $36 \times$ objective lens. The small arrow indicates the edge of an underlying glass plate at the left-hand side.

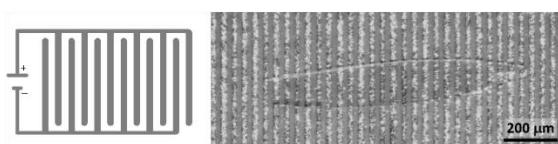


Figure 4. Schematic (left) of the electrode array used for contacting the single crystal and microscopic image (right) of the sample on top of the electrodes (the contours of the transparent crystal are visible).

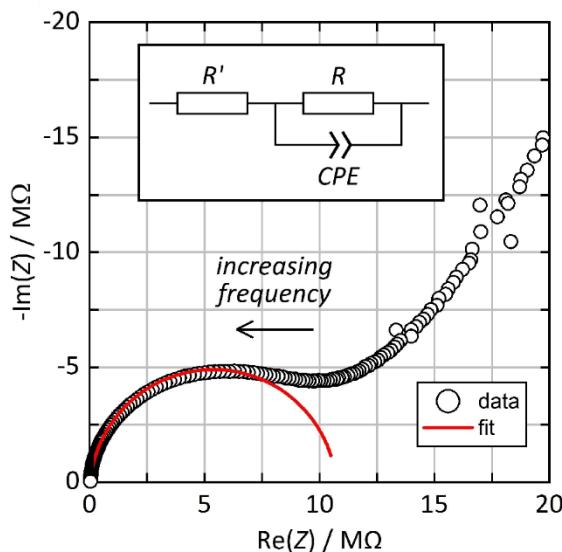


Figure 5. Nyquist plot of the impedance of the single crystal oriented perpendicular to the electrodes (22 °C, 90% r.h.) and equivalent circuit used for fitting (R , R' : resistors, CPE: constant phase element).

The proton conductivity is $\sigma = 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (at 22 °C and 90% r.h.) for this crystal, which is a moderate value within the range typically observed in proton-conducting MOFs ($10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).^[8] Measurements with three different crystals under the same conditions ($1.14 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $1.15 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) resulted in a mean value of $1.23 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ with a standard deviation of $1.21 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, which is approximately 10%. This will be considered as the approximate error to all data in the following. (Since each measurement requires an equilibration time of 12 hours, multiple measurements were avoided for reasons of time limitations, unless stated otherwise.)

We have then investigated the proton conductivity of a single crystal in variable orientation relative to the electrode structure under otherwise identical conditions (Figure 6). When the long crystal axis is in perpendicular position to the

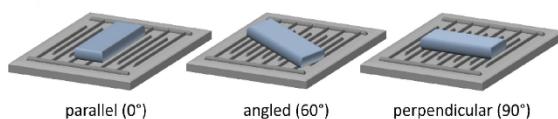


Figure 6. Schematic of a single crystal in variable orientation relative to the electrodes.

Table 1. Proton conductivities of a single crystal in variable orientation, as indicated by the schematic (22 °C, 90% r.h.).

Orientation	Proton conductivity σ [S cm ⁻¹]
parallel (0°)	$1.174 \cdot 10^{-5}$
angled (60°)	$8.924 \cdot 10^{-5}$
perpendicular (90°)	$1.142 \cdot 10^{-4}$

electrodes, the conductivity is greater than in parallel position by one order of magnitude (Table 1). This anisotropy allows two conclusions: (i) Proton conduction is an inherent property of the crystal, *i.e.* it occurs – at least partially – inside the crystal lattice, rather than exclusively at the outer surface (such as through surface-adsorbed water layers). In the latter case, the same conductivity would be expected for all orientations. (ii) Inherent proton conduction seems to occur preferentially in the direction along the long crystal axis. This second conclusion is further supported by the fact that the angular orientation (60°) leads to a conductivity value much closer to the perpendicular than to the parallel orientation; a conduction path along the long crystal axis can still contribute substantially in this orientation.

The data presented so far were obtained at a relative humidity of 90%. However, water turned out to have a strong impact on proton conduction. To test this impact in more detail, we have varied the relative humidity between 70% and 95% at a constant temperature of 22 °C, as shown in Figure 7 (logarithmic scale). The conductivity increases approximately exponentially with the relative humidity, as frequently observed in proton-conducting coordination polymers or MOFs.^[11] Figure 5 also confirms that the conductivity is generally higher for the crystal orientation perpendicular to the electrodes than for the parallel orientation.

Further, we have studied the impact of the temperature on the conduction properties. In theory, the proton conductivity σ is related to the temperature T by Equation (2),^[9] where E_A is the activation energy, σ_0 is a material-specific factor, and k_B is the Boltzmann constant:

$$\sigma = [\sigma_0 / (k_B T)] \cdot \exp[-E_A / (k_B T)] \quad (2)$$

Figure 8 shows the Arrhenius plots ($\ln(T \cdot \sigma)$ vs. T^{-1}) for a single crystal in both perpendicular and parallel orientation (at a constant relative humidity of 90%). Linear fits allow to calculate the activation energies (from the slopes, $-E_A \cdot k_B$), which are clearly different for the two orientations. In the

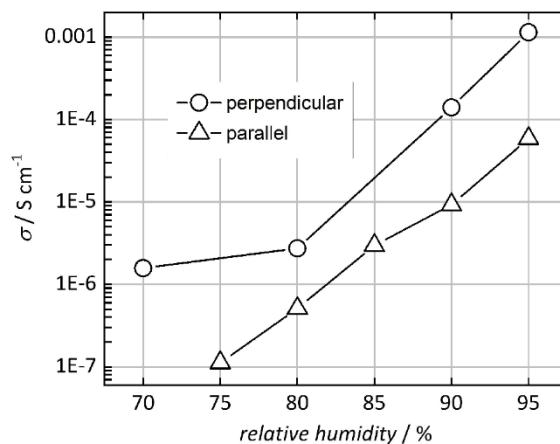


Figure 7. Proton conductivities of a single crystal in perpendicular and parallel orientation at variable relative humidity (22 °C).

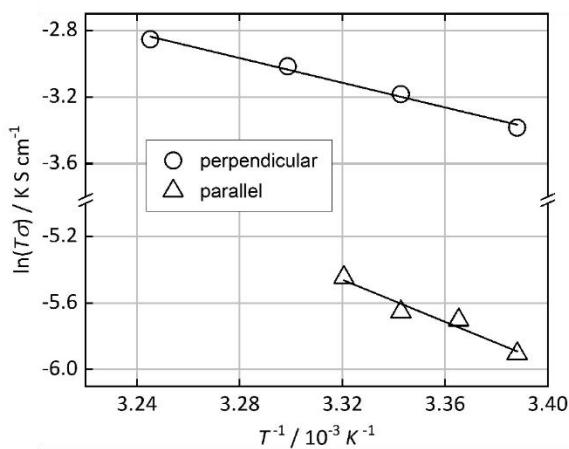


Figure 8. Arrhenius plots of the temperature-dependent proton conductivities of a single crystal in perpendicular and parallel orientation ($r.h.=90\%$). The slopes of the linear fits allow to calculate the activation energies for the proton conduction (perpendicular: 0.31 eV; parallel: 0.54 eV).

perpendicular orientation a fairly low activation energy of $E_A=0.31$ eV is found, while for the parallel orientation the value is $E_A=0.54$ eV. A low value (<0.4 eV) suggests that the proton conduction occurs by a proton 'hopping' mechanism, such as between sulfonate groups and/or water molecules (similar to the Grotthus mechanism in bulk water).^[9] This is what we observe for the crystal orientation perpendicular to the electrodes. A high value (>0.4 eV), on the other hand, is typical of a mass transport-based conduction mechanism, *i.e.* by diffusion of ions, such as H_3O^+ .^[20] This seems to apply to the crystal orientation parallel to the electrodes.

The experimental findings can be summarized as follows: The $[Ba(H_3L)(H_2O)] \cdot H_2O$ coordination polymer exhibits an altogether moderate proton conductivity. This conductivity is anisotropic with respect to the crystal axes. Along the long crystal axis (in perpendicular orientation to the electrodes) the conductivity is generally higher and marked by a low activation energy (0.31 eV) that indicates a conduction mechanism by proton 'hopping'. In the direction perpendicular to the long axis (parallel to the electrodes), the conductivity is lower and associated with a higher activation energy (0.54 eV), which suggests a conduction mechanism marked by mass transport. In both cases an increase in humidity results in higher conductivity. To explain these findings, we propose that two distinct proton conduction phenomena occur: (i) An inherent, anisotropic conductivity through the crystal (rather than along its surfaces) exists in the direction of the long crystal axis. This conductivity occurs by proton 'hopping'. (ii) In addition, proton conduction also occurs at the crystal surfaces. This conductivity is isotropic and based on mass transport, apparently by surface-diffusion of adsorbed water molecules; it is observed for both orientations of the crystals, which is why the conductivity is always humidity-dependent.

To interpret the inherent (anisotropic) proton conduction mode, a closer look at the (orthorhombic) crystal structure of

the coordination polymer is useful. It exhibits two distinct types of channels in the direction along the c axis, as shown in Figure 9. The first type of channel is flanked by the phenylene groups (with the aromatic planes in perpendicular orientation to the channel axis) and by phosphonate groups. The width of this channel is too small as to accommodate water molecules; it will therefore not contribute to water-mediated proton conduction. The second type of channel is spanned by the Ba^{2+} cations and by sulfonate groups. It is reasonable to assume that proton conduction via proton 'hopping' occurs through this channel, in which case the crystallographic c axis likely corresponds to the long axis of the elongated single crystals. (Crystal structure determination revealed that the two axes that run parallel to the large faces of the plate-like crystals, are the a and c axes; however, they cannot be unambiguously distinguished here.) The channel contains a non-coordinating water molecule that is quite strongly localized, which is evidenced by its small anisotropic displacement parameters. This localization is caused by H bonds to the adjacent amino group N (N...O distance: 2.74 Å) and phosphonate groups (O...OP: 2.95 Å and 2.97 Å). This water molecule and the sulfonate groups may contribute to proton 'hopping' along the channel.

3. Conclusions

In summary, we have identified two distinct proton conduction mechanisms in the $[Ba(H_3L)(H_2O)] \cdot H_2O$ ($H_5L=H_2O_3PCH_2)_2N-CH_2-C_6H_4-SO_3H$) coordination polymer by measuring the impedance at variable temperature, relative humidity and crystal orientation. One proton conduction mode occurs at the crystal surface and is apparently dominated by

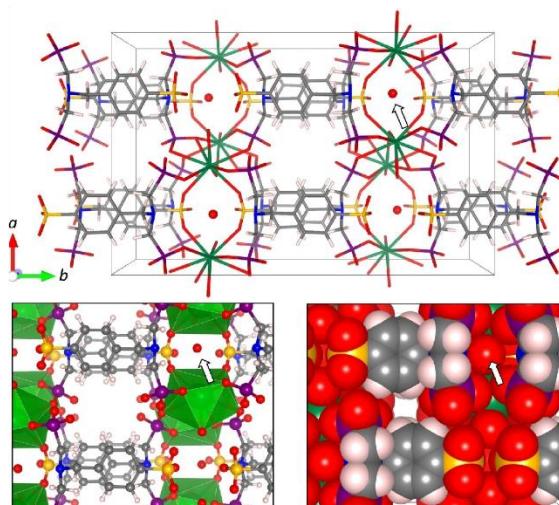


Figure 9. View along the c axis of the crystal structure (Ba green, P magenta, S yellow, O red, C grey, H white). Two types of channels in c direction are apparent especially in the stick (top) and ball-and-stick representation (bottom left). The arrow indicates the oxygen atom of the non-coordinating water molecule. The space-filling representation (bottom right) shows the small diameters of the channels.

mass transport in water adsorbate layers. The other mode is governed by a proton 'hopping' mechanism that takes place through the interior of the crystal; it is anisotropic with respect to the crystal structure and likely occurs through a sulfonate-lined and water-containing channel along the *c* axis of the crystal.

Experimental Section

The linker molecule H_5L was prepared as described in reference [18]. In short, benzylamine was para-sulfonated by reaction with concentrated sulfuric acid. Phosphonomethylation of the amino group was achieved with phosphonic acid and formaldehyde in half-concentrated hydrochloric acid ($c = 5.2$ mol L $^{-1}$). For the synthesis of the coordination polymer $[Ba(H_5L)(H_2O)] \cdot H_2O$, the linker (6 mg, 16 μ mol) was introduced into a 250 μ l autoclave as a solid. Subsequently, 100 μ l EtOH, 75 μ l deionized water and 25 μ l of a 1.28 mol/l solution of $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in deionized water were added in the given order. The reactor was closed and heated within 6 h to the reaction temperature of 150°C. After 24 h the reactor was slowly cooled down to room temperature within 12 h. The crystals were collected via filtration and dried at ambient conditions. (Elemental analysis (%) – calculated: C 19.70, H 3.49, N 2.55, S 5.85; found: C 20.07, H 3.04, N 2.44, S 5.71.^[18])

Impedance spectra were measured by using a Solartron SI 1260 frequency response analyzer with a Chelsea 1296 Dielectric Interface. Data were recorded in the frequency range 10 Hz – 1 MHz with an input voltage amplitude of 0.1 V.^[17] An alumina substrate with a 3 mm \times 3 mm interdigitated Pt electrode array and an electrode width and spacing of 20 μ m each (UST GmbH, Germany) was used for contacting the sample. A single crystal was placed on top of the electrode array and shifted in position with the tip of a needle under a microscope. The device was placed inside a custom-built Faraday cage to shield the sample and improve the signal-to noise-ratio. The whole setup was arranged in an Espec SH-242 climate chamber for temperature control. A constant gas stream (50 mL/min $^{-1}$) with defined humidity was achieved by using a custom-built gas mixing equipment based on mass flow controllers. A dry N_2 stream (50 mL/min) was humidified by flowing through a washing bottle containing deionized water. Temperature and humidity of the gas stream were verified at the outlet of the cage by a Sensirion SHT2x sensor. The system was allowed to equilibrate for 12 hours after each change in temperature and/or humidity. The temperature of the substrate was further recorded by measuring the resistance of the Pt10 heater integrated in the alumina substrate, using an Agilent 34972 A digital multimeter. Impedance data were fitted by using ZView software. Crystal structure visualization in Figure 9 was made with VESTA software.^[21]

Acknowledgements

This work was funded by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, priority program SPP 1928).

Keywords: coordination polymer • fuel cell • impedance spectroscopy • proton conduction • single crystal

- [1] C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, Y. M. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1443–1498.
- [2] H. Zhang, P. K. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2382–2394.
- [3] L. Zhang, S. R. Chae, Z. Hendren, J. S. Park, M. R. Wiesner, *Chem. Eng. J.* **2012**, *204–206*, 87–97.
- [4] R. S. L. Yee, R. A. Rozendal, K. Zhang, B. P. Ladewig, *Chem. Eng. Res.* **2012**, 950–959.
- [5] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041–1047.
- [6] S. J. Hamrock, M. A. Yandrasits, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2006**, *46*, 219–244.
- [7] T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6655–6669.
- [8] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2688–2700.
- [9] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913–5932.
- [10] S. Tominaka, A. K. Cheetham, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54382–54387.
- [11] A.-L. Li, Q. Gao, J. Xu, X.-H. Bu, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 54–82.
- [12] S. Tominaka, S. Henke, A. K. Cheetham, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9400–9407.
- [13] M. Yoon, K. Suh, H. Kim, Y. Kim, N. Selvapalam, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7870–7873.
- [14] D. Umezawa, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12780–12785.
- [15] L. Qin, Y. Z. Yu, P. Q. Liao, W. Xue, Z. Zheng, X. M. Chen, Y. Z. Zheng, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10772–10779.
- [16] R. Li, S. H. Wang, X. X. Chen, J. Lu, Z. H. Fu, Y. Li, G. Xu, F. K. Zheng, G. C. Guo, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2321–2331.
- [17] H. Bunzen, A. Javed, D. Klawinski, A. Lamp, M. Grzywa, A. Kalyta-Mewes, M. Tiemann, H.-A. Krug von Nidda, T. Wagner, D. Volkmer, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 291–298.
- [18] S. Wöhlbrandt, A. Igleska, E. S. Grape, S. Øien-Ødegaard, A. K. Inge, N. Stock, *Dalton Trans.* **2020**, DOI: 10.1039/C9DT04571F.
- [19] S. M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 281–293.
- [20] K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 208–209.
- [21] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.

Manuscript received: February 9, 2020

Accepted manuscript online: February 11, 2020

Version of record online: February 24, 2020

4. A tetratopic phosphonic acid for the synthesis of permanently porous MOFs: reactor size dependent product formation and crystal structure elucidation via electron diffraction

Der folgende Fachartikel mit dem Titel „A tetratopic phosphonic acid for the synthesis of permanently porous MOFs: reactor size dependent product formation and crystal structure elucidation via electron diffraction“ wurde 2020 in der Zeitschrift *Inorganic Chemistry* publiziert.^[155]

Stephan Wöhlbrandt, Christoph Meier, Helge Reinsch, A. Ken Inge, Erik Svensson Grape, Norbert Stock, *Inorg. Chem.*, **2020**.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01703

Abdruck des Artikels genehmigt von ACS. Copyright 2020 American Chemical Society.

Die in den bisherigen Fachartikeln vorgestellten Verbindungen haben weder die gewünschte Porosität noch Stabilität aufgewiesen, die sie zu geeigneten protonenleitfähigen Materialien machen würde. In Anlehnung an bisher bekannte stabile und poröse Metallphosphonate wurde daher die neue Tetraphosphonsäure **H₈TPPE** (1,1,2,2-Tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylen) hergestellt und zur Synthese von MOFs eingesetzt. In dieser Studie wurden nur die zweiwertigen Metallionen Ni²⁺ und Co²⁺ eingesetzt, um durch den Ladungsausgleich nicht zu viele azide Protonen des Liganden zu verlieren.

In der Untersuchung konnte eine Abhängigkeit des gebildeten Produkts von der Reaktorgröße beobachtet werden. Insgesamt konnten in dieser Studie sechs neue Metallphosphonate gefunden werden: Die einkernigen Komplexe (Ni/Co)(H₃DPBP)(H₂O)₄ mit H₄DPBP=4, 4'-Diparaphosphonobenzophenon und die MOFs CAU-46, 47 und M-CAU-48.

Die Strukturen der Verbindungen CAU-46 ([Ni₂(H₄TPPE)(H₂O)₆]·4H₂O) und CAU-47 ([Co₂(H₄TPPE)(H₂O)₄]·3H₂O) wurden über eine Kombination aus Elektronenbeugung und Röntgenpulverbeugungsdaten aufgeklärt, während für M-CAU-48 ([M₂(H₄TPPE)]·xH₂O mit M=Ni, Co) das aus Elektronenbeugung erhaltene Strukturmodell nicht verfeinert werden konnte. Die erwarteten Struktur motive für tetratope Linker konnten bestätigt werden: CAU-46 weist dabei das weniger dichte Strukturmotiv auf, was in der 0-dimensionalen Baueinheit im Vergleich zur 1-dimensionalen Baueinheit bei CAU-47 und M-CAU-48 begründet liegt. Die dichtere Struktur von CAU-47 wird auch in der Harris-Notation widergespiegelt.

VT-PXRD-Messungen haben ein komplexes Umwandlungsverhalten bei thermischer Aktivierung gezeigt, so bildet Co-CAU-48 beispielsweise vier verschiedene Phasen, bevor die thermische Zersetzung zum entsprechenden Pyrophosphat eintritt.

Die Ausbildung des für Metallphosphonate typischen Schichtmotivs konnte durch die Geometrie des Liganden unterbunden werden. Alle Verbindungen sind gegenüber Wasser porös und wurden vollständig mittels TG, NMR, IR, und PXRD charakterisiert.

A Tetratopic Phosphonic Acid for the Synthesis of Permanently Porous MOFs: Reactor Size-Dependent Product Formation and Crystal Structure Elucidation via Three-Dimensional Electron Diffraction

Stephan Wöhlbrandt, Christoph Meier, Helge Reinsch, Erik Svensson Grape, A. Ken Inge,* and Norbert Stock*



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01703>



Read Online

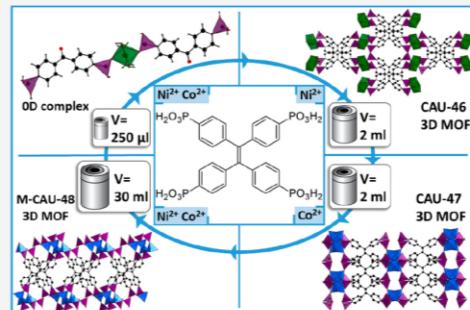
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Following the strategy of installing porosity in coordination polymers predefined by linker geometry, we employed the new tetratopic linker molecule 1,1,2,2-tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylene (H_8TPPE) for the synthesis of new porous metal phosphonates. A high-throughput study was carried out using Ni^{2+} and Co^{2+} as metal ions, and a very strong influence of the reactor size on the product formation is observed while maintaining the same reaction parameters. Using small autoclaves ($V = 250 \mu L$), single crystals of isostructural mononuclear complexes of the composition $[Ni(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ (**1**) and $[Co(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ (**2**) are formed. They contain the linker molecule H_4DPBP (4,4'-diphosphonobenzophenone), which is formed in situ by oxidation of H_8TPPE . Using autoclaves with a volume of $V = 2 \text{ mL}$, two new 3D metal-organic frameworks (MOFs) of composition $[Ni_2(H_4TPPE)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$ (CAU-46) and $[Co_2(H_4TPPE)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (CAU-47) were isolated in bulk quantities, and their crystal structures were determined from three-dimensional electron diffraction (3D ED) and powder X-ray diffraction data. Using even larger autoclaves ($V = 30 \text{ mL}$), another 3D MOF of the composition $[Co_2(H_4TPPE)] \cdot 6H_2O$ (Co-CAU-48) was obtained, and a structure model was established via 3D ED measurements. Remarkably, the isostructural compound $[Ni_2(H_4TPPE)] \cdot 9H_2O$ (Ni-CAU-48) is only obtained indirectly, i.e., via thermal activation of CAU-46. As the chosen linker geometry leads to the formation of MOFs, topological analyses were carried out, highlighting the different connectivities observed in the three frameworks. Porosity of the compounds was proven via water sorption experiments, resulting in uptakes of 126 mg/g (CAU-46), 105 mg/g (CAU-47), 210 mg/g (Ni-CAU-48), and 109 mg/g (Co-CAU-48).



INTRODUCTION

Metal phosphonates are coordination compounds, constructed from metal ions or clusters, which are coordinated by organic linker molecules containing phosphonic acid moieties.¹ Coordination networks and metal-organic frameworks (MOFs) can be assembled via interconnection of the metal centers through the ligands. Phosphonate-based MOFs have gained particularly widespread attention due to their rich coordination chemistry, chemical stability, and multiple application opportunities. These include gas storage and separation and solid-state lighting as well as ion exchange and conduction.² Early work in this field mostly explored metal phosphonates adapting dense, layered structure motifs.^{3–5} Porosity in these compounds could only be generated via indirect routes, like the use of additional auxiliary ligands or bulky linker molecules which would act as spacers between the layers (Figure 1b).⁶ Remarkable exceptions, such as $AlMePO-\alpha/\beta$, were rarely encountered.⁷ With the rise of porous metal

carboxylates, metal phosphonate chemistry also started to systematically aim at the formation of porous 3D MOF-type structures. An early result of this effort is the well-known MIL-91⁸ as well as STA-12 and STA-16,^{9,10} where the introduction of two tertiary amine groups into the ligand led to the formation of open frameworks. Only in recent years has another strategy for the synthesis of porous metal phosphonates, i.e., the use of large tri- or tetratopic linker molecules with rigid aromatic cores, emerged (Figure 1c–e). The use of tritopic linker molecules has resulted in a few phosphonate MOFs with honeycomb structures,^{11–15} although clear

Received: June 9, 2020

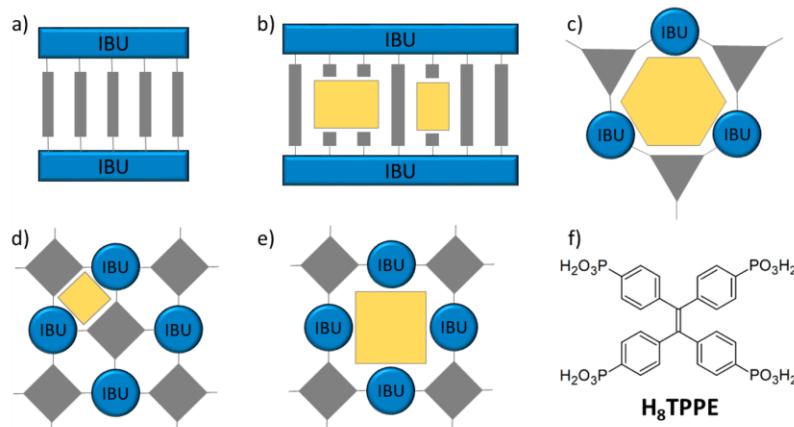


Figure 1. Concept of using geometrically predefined linker molecules for the synthesis of porous metal phosphonates. (a) Dense, layered motif as formed by many diphenylphosphonates, (b) porosity in layered structures by inclusion of monophosphonates in a random manner, (c) honeycomb motifs resulting from the use of planar tritopic linker molecules, (d and e) possible structure motifs using square planar tetratopic linker molecules, and (f) planar rectangular linker molecule H_8TPPE used in this study. Adapted with permission from ref 17, Copyright 2018, Royal Society of Chemistry. Gray bars, triangles, and squares represent di-, tri-, and tetraphosphonate acids while yellow polygons show the schematic pore space.

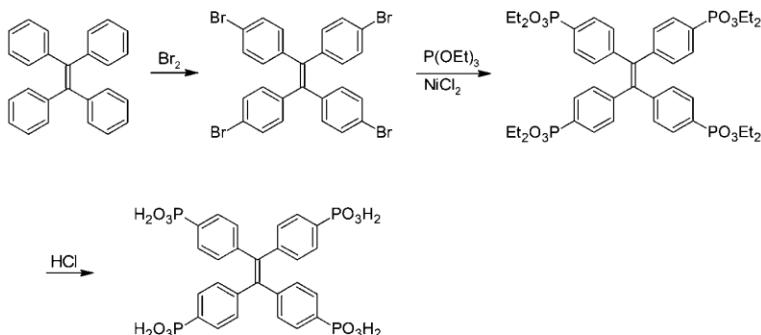


Figure 2. Reaction scheme for the synthesis of the ligand H_8TPPE .

structural trends are hard to draw due to the small number of reports employing such ligands.¹⁶

Tetratopic linker molecules have been less extensively studied. These can be divided into two subclasses: The first one adapts a tetrahedral and the second a square-planar or rectangular shape. While a tetrahedral phosphonic acid has been reported to form unique porous metal phosphonate frameworks,^{18,19} we have previously focused our attention on the use of a square-shaped tetratopic linker molecules. The shape and geometry of this linker resulted in the formation of the structures shown in Figure 1e.^{17,20} In an attempt to test this systematically, we have identified the linker 1,1,2,2-tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylene (H_8TPPE) as a possible candidate.

Herein, we report our results on the systematic study of the chemical systems $M^{2+}/H_8TPPE/H_2O$ with $M^{2+} = Co^{2+}$ and Ni^{2+} using solvothermal reaction conditions and reactors of three different sizes (250 μ L and 2 and 30 mL), which distinctly influence the product formation. In addition to the structural features, a detailed discussion of thermal and sorption properties is given.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Methods. All starting materials and solvents were used as received.

High-throughput powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were measured in transmission geometry using $Cu K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Mythen detector) and employing a Stoe Stadi P Combi diffractometer equipped with a motorized x,y -stage. PXRD patterns used for in-depth analyses were recorded on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry using $Cu K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Mythen detector). Single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) data were recorded with a Bruker D8 Venture equipped with a PHOTON 100 CPAD detector, using $Mo K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Three-dimensional electron diffraction data were collected on a JEOL JEM-2100 transmission electron microscope equipped with a Timepix detector (Amsterdam Scientific Instruments) while continuously tilting the crystals (see Supporting Information for details of data collection and subsequent processing).

Thermogravimetric analyses were carried out with a Netzsch STA-409CD analyzer under air stream with a flow rate of 75 mL/min and a heating rate of 4 K/min. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III spectrometer, IR spectra on a Bruker ALPHA-P A220/D-01 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) unit, and UV-vis spectra on a Spectroquant Pharo 300 M spectrometer. Elemental analyses were carried out using a Euro EA 3000 analyzer.

Table 1. Overview of the Optimized Synthesis Conditions for 1 ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$), 2 ($[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$), CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), and Co-CAU-48 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Results of the Elemental Analyses^a

compound	M [mL]	L [mg]	H_2O [mL]	reactor size [mL]	yield [%]	elemental anal. calcd/found (%)		
						C	H	N
1	0.054	11.7	0.146	0.25	~3	^b	^b	^b
2	0.054	11.7	0.146	0.25	~3	^b	^b	^b
CAU-46	0.27	58.7	0.73	2	15.3	32.47/34.96	5.07/3.4	0/0.18
CAU-47	0.27	58.7	0.73	2	7.1	34.68/35.11	4.7/3.5	0/0.06
Co-CAU-48	5.4	1174	14.6	30	11.8	35.55/37.79	4.13/3.43	0/0.09

^aThe yields are based on the amount of linker employed in the reaction. M corresponds to the aqueous metal nitrate solution ($c = 1 \text{ mol/L}$) and L to the linker (introduced as powder). ^bCHN values could not be determined due to small amounts of samples.

For the sorption measurements, the samples were activated for 16 h at elevated temperatures (between 80 and 120 °C) under reduced pressure ($<10^{-2} \text{ kPa}$). The H_2O sorption experiments were carried out at 298 K and the N_2 sorption experiments at 77 K. The integrity of the sample after the sorption experiment was confirmed by PXRD measurements. For CAU-46 and CAU-47, an activation temperature of 80 °C was chosen, while for M-CAU-48 (M = Ni, Co) activation temperatures of 120 °C were used.

Synthetic Procedures. *Synthesis of 1,1,2,2-Tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylene (H_8TPPE).* The three-step synthesis of the new tetraphosphonic acid H_8TPPE is shown in Figure 2. The first step is the bromination of tetraphenylethylene, and it is carried out following the procedure described by Vyas et al.,²¹ which was first published by Buckles et al. in 1950.²² For the synthesis of tetrabromophenylethylene, liquid bromine (11.58 mL, 217.16 mmol) is introduced into the lower part of a desiccator. Tetraphenylethylene (10.3 g, 31.02 mmol) is placed onto the rack above it, and the desiccator lid is closed. After 5 days at room temperature, the desiccator is opened, and the resulting red-brownish powder is recrystallized from a dichloromethane–methanol mixture (2:1) to yield white needles of tetrabromophenylethylene (15.81 g, 24 mmol, 78% yield).

The second step, the substitution of bromine by diethyl phosphonate, is a Michaelis–Arbuzov reaction. This procedure, first described by Tava et al.,²³ was adapted with modified stoichiometry. Tetrabromophenylethylene (12 g, 18.5 mmol) and oven-dried (120 °C, 3 h) NiCl_2 (2.28 g, 17.57 mmol) were introduced into 420 mL of 1,3-diisopropylbenzene, which was degassed for 30 min by bubbling N_2 through the solvent. The mixture, under N_2 -atmosphere, was heated to 170 °C, and triethyl phosphite (22.01 mL, 138.75 mmol) was added dropwise within 1 h under stirring. The reaction mixture was stirred for an additional 24 h at 170 °C, and after the reaction was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The resulting black residue was dissolved in 200 mL of dichloromethane and 100 mL of water, and the organic phase was washed five times with water (100 mL). The organic phase was separated, and the solvent was removed under reduced pressure. Tetra(diethylphosphono)phenylethylene is obtained as a white solid (12.46 g, 15.8 mmol, 85% yield).

The linker molecule H_8TPPE was obtained by stirring of tetra(diethylphosphono)phenylethylene in 250 mL of concentrated HCl for 3 days under reflux. The resulting precipitate was filtered, stirred for 24 h in dichloromethane, filtered again, and dried under ambient conditions. Tetraphosphonophenylethylene is obtained as a white powder (6.82 g, 10.45 mmol, 56% yield based on tetrabromophenylethylene).

Synthesis of the Title Compounds. Three different reactor sizes were employed for the discovery, synthesis optimization, and scale-up of the metal phosphonates.

Discovery of the Title Compounds. High-throughput (HT) investigations of the systems $\text{M}^{2+}/\text{H}_8\text{TPPE}/\text{H}_2\text{O}$ with $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ and Ni^{2+} were carried out using a custom-made 48-multiclav and Teflon inserts with a total volume of 250 μL and a filling volume of 200 μL or a 24-multiclav and inserts with a total volume of 2 mL and

a filling volume of 1 mL as described previously.²⁴ The effect of molar ratios, reactant concentration, temperature–time-program, and various counterions of the metal salts was investigated. A complete overview of the experiments and the discovery of the title compounds is given in the Supporting Information, section S3.

Optimized Reaction Parameters of the Title Compounds.

The linker was introduced into the Teflon inserts as a powder. Subsequently, water and the aqueous metal nitrate solution ($c = 1 \text{ mol/L}$) were added. The reactor was sealed and heated using a temperature program involving a constant temperature ramp for 6 h to 180 °C, held at this temperature for 48 h, and gradually cooled over 6 h. After filtration, the microcrystalline powders of CAU-46, CAU-47 and Co-CAU-48 were stirred in 10 mL of water and subsequently in MeOH for 24 h to remove trace impurities of 1 or 2, respectively, after which they were filtered off and dried at room temperature. In Table 1, exact amounts and yields are given.

Crystal Structure Determination and Topological Analysis.

Compounds 1 and 2 have been obtained as single crystals large enough for single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) (Figure S2). The crystal structures were solved using the program SHELXT²⁵ and refined with SHELXL.²⁶ In the data set of 1, H-atoms could be unequivocally located from the Fourier map, and their positions were freely refined. However, in the data set of 2, only H-atoms attached to the aromatic rings could be localized and freely refined. The remaining protons were added via AFIX instructions and refined using a riding model.

Due to the microcrystalline morphology of CAU-46, -47, and -48, their structures were determined by a combination of electron diffraction on very small single crystals (longest axis $<10 \mu\text{m}$, Figure S26–S28) and powder X-ray diffraction of the microcrystalline product (see Supporting Information for details). The structures of CAU-46 and CAU-47 were refined against PXRD data employing the Rietveld method. However, for M-CAU-48, only a structure model elucidated from electron diffraction from a Co-CAU-48 sample can be presented since the Rietveld refinement did not converge to a chemically sensible structure. This is probably due to a large unit cell and the complexity of the triclinic crystal structure. Nevertheless, a very good agreement between measured and simulated PXRD patterns, using the results of the electron diffraction study, is observed (Figures S35 and S36).

All topological analyses were carried out using ToposPro,²⁷ as well as Systre and 3dt (both part of the Gavrog package).^{28,29}

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. The new tetraphosphonic acid H_8TPPE was synthesized in a three-step reaction (Figure 2). The bromination at room temperature in a desiccator and the workup procedure can easily be carried out at a larger scale, and recrystallization of the raw product always led to white, needle-shaped crystals with no trace of unsubstituted side product as confirmed via NMR spectroscopy (Figure S13). Although the hydrolysis of the ester is carried out using boiling concentrated hydrochloric acid, no hydrochlorination of the

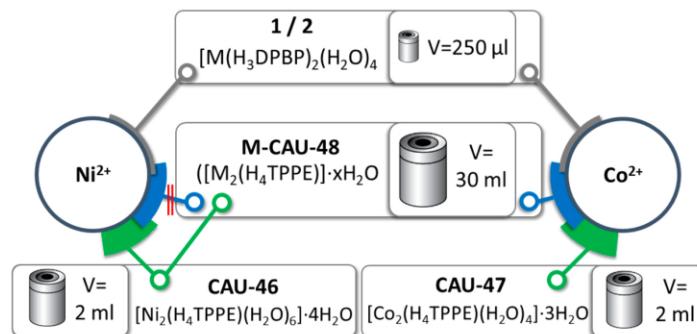


Figure 3. Overview of metal phosphonates formed by solvothermal reactions in the chemical system $M/H_8\text{TPPE}/\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) employing the same reaction parameters but three different reactor sizes ($250 \mu\text{L}$ and 2 and 30 mL ; indicated by gray, green, and blue bars, respectively). Ni-CAU-48 is only formed under thermal treatment using CAU-46.

ethylene group is detected via EDX analysis and NMR spectroscopy (Figure S14). This can be attributed to the sterical shielding by the phenyl rings. $H_8\text{TPPE}$ was synthesized with an overall yield of 43.6%.

For the synthesis of the title compounds, solvothermal reactions in Teflon-lined autoclaves with a volume of $250 \mu\text{L}$ and 2 and 30 mL were employed. Total volumes of $200 \mu\text{L}$, and 1 and 20 mL solutions were used, respectively. Systematic HT investigations were carried out in the two smallest reactor systems. Cobalt and nickel salts containing various counterions, i.e., sulfate, chloride, and acetate were employed, but only metal nitrates were found to yield crystalline compounds. Low concentrations of the starting materials result in X-ray amorphous products, while crystalline products can be obtained by increasing the concentration. Further details are presented in the Supporting Information, section S3 (Figures S2–S11).

The results of the syntheses in the different reactors are summarized in Figure 3. Using the $250 \mu\text{L}$ reactors, an oxidation reaction for the linker molecule to $4,4'$ -diphosphonobenzophenone ($H_4\text{DPBP}$) (Figure 4) is often observed, as evidenced by SCXRD and NMR spectroscopy (Figure 5, S17–S19).

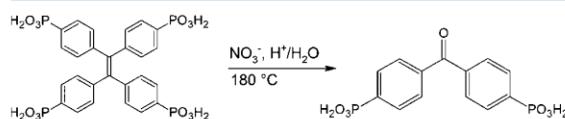


Figure 4. In situ oxidation reaction of $H_8\text{TPPE}$ to $H_4\text{DPBP}$ in the presence of cobalt and nickel nitrate in $250 \mu\text{L}$ reactors.

$H_4\text{DPBP}$ reacts in the $250 \mu\text{L}$ reactors with the Ni^{2+} or Co^{2+} ions, leading to the formation of isostructural mononuclear complexes with the composition $[\text{M}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ (**1** and **2**, respectively). Both products are obtained as single crystals suitable for characterization by SCXRD.

The use of these optimized reaction parameters in the 2 mL reactors (24-multiclave) leads to the formation of $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAU-46) and $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CAU-47). The mononuclear complexes **1** and **2** are formed in only minor amounts and can be removed by washing with water, as evidenced by NMR spectroscopy and PXRD (Supporting Information, sections S4 and S6).

Increasing the reactor size to 30 mL autoclaves employing again the same reaction parameters results in the formation of yet another phase. While reactions with Ni^{2+} ions as metal source yielded only X-ray amorphous products, reactions with Co^{2+} ions led to the formation of the cobalt phosphonate $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co-CAU-48). Remarkably, this phase is isostructural to Ni-CAU-48, obtained when submitting CAU-46 to elevated temperatures at reduced pressure (373 K, 10^{-2} kPa , 16 h).

We can only speculate on the reactor-size dependent product formation of the title compounds. Experiments using different amounts of solvent volumes in order to study the possible influence of the autogenous pressure or the use of new Teflon reactors—in order to examine the influence of possible contaminations through the micropores in the reactor—did not reveal any systematic trends (Table S11).

Crystal Structures. The crystal structures of all title compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction (**1** and **2**) or a combination of 3D ED and PXRD. Crystallographic data are summarized in Table 2. Further

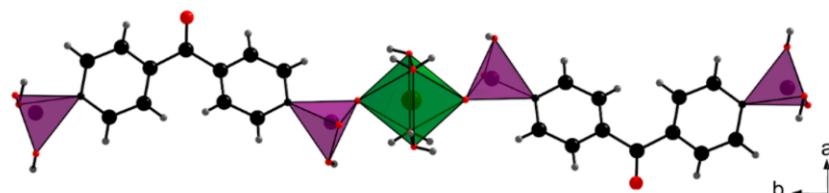


Figure 5. Crystal structure of **1**. General color scheme: C (black), O (red), P and P–O tetrahedra (violet), H (light gray), and Ni and Ni–O polyhedra (green).

Table 2. Crystallographic Data of the Title Compounds 1 ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$), 2 ($[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$), CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni-CAU-48 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), and Co-CAU-46 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

	1	2	CAU-46	CAU-47	Ni-CAU-48	Co-CAU-48
sum formula	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{30}\text{P}_4\text{O}_{18}$	$\text{CoC}_{26}\text{H}_{30}\text{P}_4\text{O}_{18}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{O}_{22}$	$\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{P}_4\text{O}_{19}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{P}_4\text{O}_{21}$	$\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{O}_{18}$
data determined from	SCXRD	SCXRD	Rietveld refinement	Rietveld refinement	Pawley fit	Pawley fit
space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2/c$	$\bar{P}\bar{1}$	$\bar{P}\bar{1}$
a [Å]	6.0782(8)	6.0714(9)	29.249(1)	29.409(3)	9.8626(4)	9.9376(9)
b [Å]	33.762(4)	33.787(5)	12.1715(3)	10.2500(6)	11.9052(3)	11.918(1)
c [Å]	7.6777(9)	7.663(1)	9.9211(2)	10.7076(6)	14.9973(8)	15.907(2)
α [deg]	90	90	90	90	107.726(2)	107.664(6)
β [deg]	96.429(2)	96.502(4)	96.797(2)	90.358(7)	91.170(3)	91.64(1)
γ [deg]	90	90	90	90	97.737(2)	96.97(1)
cell volume [Å ³]	1565.6(3)	1562.0(4)	3507.13(17)	3227.7(4)	1658.54(12)	1687.1(3)
Z	2	2	4	4	2	2
tot., uniq. data, R_{int}	19196, 3845, 0.0458	16145, 2860, 0.1237				
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.043, 0.0893	0.0768, 0.1338				
GOF	1.064	1.047				
R_{wp}			4.39	3.26	2.311	1.827
R_{Bragg}			1.11	0.85		

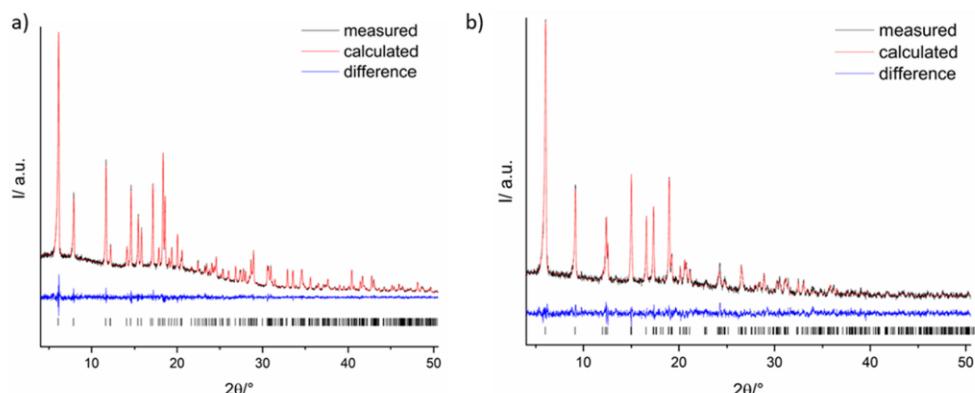


Figure 6. Results of the Rietveld refinement of the PXRD data of (a) CAU-46 and (b) CAU-47. The observed PXRD pattern ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) (black), the calculated curve (red), and the difference plot (blue) are shown. The allowed peak positions are marked as black ticks.

details are given in the Supporting Information, sections S5, S6, S7, and S10.

Compounds **1** and **2** are isostructural and will thus be described together. The metal center is octahedrally surrounded by oxygen atoms, four of which are coordinated water molecules and the other two originate from two phosphonate groups from two ligands (Figures 5, S37, and S38). Each ligand coordinates to one metal center with one phosphonate group; thus, a mononuclear complex is formed. Hydrogen bonding between phosphonic acid groups and coordinated water molecules leads to a 3D supramolecular network (Table S9). Although molecular complexes and free phosphonic acid groups are known for metal phosphonates,³⁰ a combination of both characteristics remains a rare encounter.³¹

The structures of the compounds CAU-46, -47, and -48 were solved by electron diffraction and the structures of the first two compounds were refined by Rietveld methods against PXRD data (Figure 6). The Rietveld refinement of M-CAU-48 did not converge to a sensible linker geometry, which can be possibly attributed to the large, triclinic unit cell and a complex crystal structure. This also explains small differences of the calculated and the experimental pattern, but phase purity was

confirmed by a Pawley fit (Figures S31 and S32). Hence, in the following section, the structural model obtained from the 3D ED study is presented.

The compounds CAU-46, -47, and -48 crystallize in three-dimensional framework structures. The IBUs, the binding modes of the phosphonate groups reflecting the connectivity and density, and the framework structures are presented in Figure 7, 8, and 9, respectively. The IBU of CAU-46 is comprised of edge-sharing NiO_6 polyhedra. Each Ni_2O_{10} cluster contains six coordinating water molecules and is coordinated by four linker molecules, thus forming a three-dimensional, porous network. In the structure of CAU-47, a denser framework than in CAU-46 is observed (1.59 g/cm^3 in CAU-46 vs 1.63 g/cm^3 in CAU-47). This is due to a higher degree of condensation of the IBUs: Instead of isolated dimers, CoO_6 polyhedra form chains along $[001]$ via alternating corner- and edge-sharing (Figure 7b). The denser framework of CAU-47 is also reflected in the coordination mode of the ligand: In CAU-46, the ligand exhibits two coordination modes: $[2,200]$ and $[1,100]$, while in CAU-47, it connects eight metal centers in two different binding modes, $[3,210]$ and $[1,100]$, according to the Harris notation (Figure 8).³²

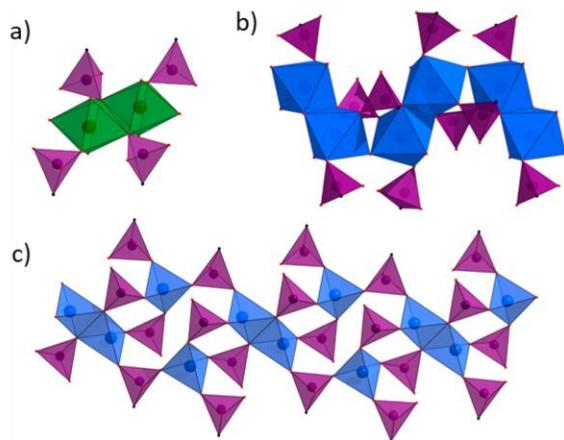


Figure 7. Inorganic building units observed in the title compounds: (a) dimeric units of NiO_6 polyhedra in CAU-46, (b) chains of corner- and edge-sharing CoO_6 polyhedra in CAU-47, and (c) band of CoO_4 polyhedra and Co_2O_6 units bridged by phosphonate groups in Co-CAU-48. General color scheme: C (black), O (red), P and $\text{P}=\text{O}$ tetrahedra (violet), Ni and Ni–O polyhedra (green), and Co and Co–O polyhedra (light blue).

In contrast to CAU-46 and -47, MO_4 polyhedra are observed in the structure of M-CAU-48 (M = Ni, Co). Isolated tetrahedra as well as edge-sharing dimers are interconnected by phosphonate groups (Figure 7c). The linker molecules further connect these bands into a three-dimensional, porous structure (Figure 9) via phosphonate groups exhibiting binding modes of [3,210], [2,110] and [1,100], according to the Harris notation (Figure 8). Detailed information on the crystal structures, including the complex system of hydrogen bonding due to the presence of $-\text{PO}_3\text{H}^-$ groups and water molecules are given in the Supporting Information, section S11.

Framework Structure and Topology. The framework structures, the topologies, and a simplified structural representation of CAU-46, -47, and -48 are summarized in Figure 9. The connection of the different IBUs (Figure 7) leads in all three cases to the formation of a three-dimensional framework with pores with diameters of 4.4, 2.8, and 4.0 Å for CAU-46, -47, and -48, respectively. In order to elucidate the pore geometry in detail, the Connolly surface for all compounds was calculated with Materials Studio,³³ employing a water molecule with the kinetic diameter of 2.6 Å as probe molecule (Supporting Information, section S8). For CAU-46 and CAU-48, one- and two-dimensional pores are detected, while for CAU-47 cavities interconnected by small windows of 2 Å are found (Figures S46–S48). To better understand the framework structures topological analysis was performed. For

the deconstruction of the frameworks into their underlying nets, the phosphorus atoms of the TPPE ligands were selected as points of extensions.

The topologies were determined as follows: For CAU-46, the Ni_2O_{10} units can be represented as a single 4-coordinated node, owing to the two coordinated phosphonate group for each Ni^{2+} . The $\text{H}_4\text{TPPE}^{4-}$ ligand can be described as a single 4-c node as well, giving the binodal 4,4-c net pts (where the high-symmetry form has a space group symmetry of $P4_3/mmc$). An augmented net representation of CAU-46 can be seen in Figure 9a, representing each structural building unit as a square. A similar deconstruction was conducted for CAU-47, which contains an infinite rod-shaped IBU. By linking up the coordinating phosphonate groups for each cation, the IBU can be treated as a rod made up of edge-sharing tetrahedra. The representation of the $\text{H}_4\text{TPPE}^{4-}$ ligand is however different in this case, as to stay consistent with previous topological analyses of MOFs with infinite IBUs,³⁴ leading to the treatment of the $\text{H}_4\text{TPPE}^{4-}$ ligand as four 3-c nodes. Altogether, this gives a tetranodal 3,3,4,8-c net. The rod-shaped IBU of M-CAU-48 can also be deconstructed into tetrahedra, specifically as alternating pairs of corner-/edge-sharing tetrahedra. An augmented net representation can be seen in Figure 9c. As in CAU-47, the TPPE ligand is designated as four 3-c nodes, giving an octanodal net. Further details are presented in the Supporting Information, section S9.

The strategy to use a rectangular-shaped instead of square planar tetratopic linker molecules for the formation of porous metal phosphonates resulted in three different framework structures with pores. Prior to the determination of the sorption properties, the thermal properties of the compounds were investigated.

Thermal Properties and Sorption Measurements. The thermal properties of CAU-46, -47, and -48 were studied by thermogravimetric and variable temperature (VT) PXRD measurements. The TG curves are shown in Figure 10, and the results of the measurement are given in Table 3.

All compounds except CAU-46 exhibit multiple weight losses, which cannot be resolved in detail. The weight losses up to 500 °C correlate well with the loss of water molecules and the second step corresponding to linker decomposition. Although well-defined weight-loss steps in the lower temperature region are observed, they do not correspond to a well-defined stoichiometry (Tables S23 and S24). The crystalline residue for all compounds was identified as pyrophosphate $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Supporting Information, section S12). For all compounds, TG analyses in conjunction with the elemental analyses (Table 1) resulted in higher water contents than those evaluated from the PXRD data. This is due to the structure refinement against PXRD data, which makes it difficult to locate and refine disordered water molecules in such complex crystal structures.

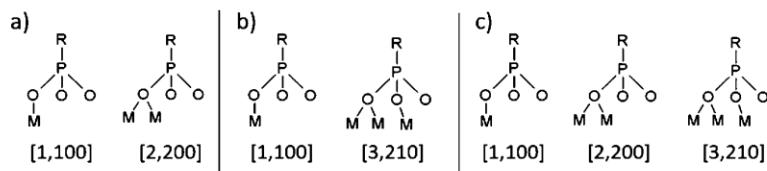


Figure 8. Coordination mode and Harris notation in (a) CAU-46, (b) CAU-47, and (c) M-CAU-48 demonstrating the connectivity of the metal ions by the phosphonate groups.

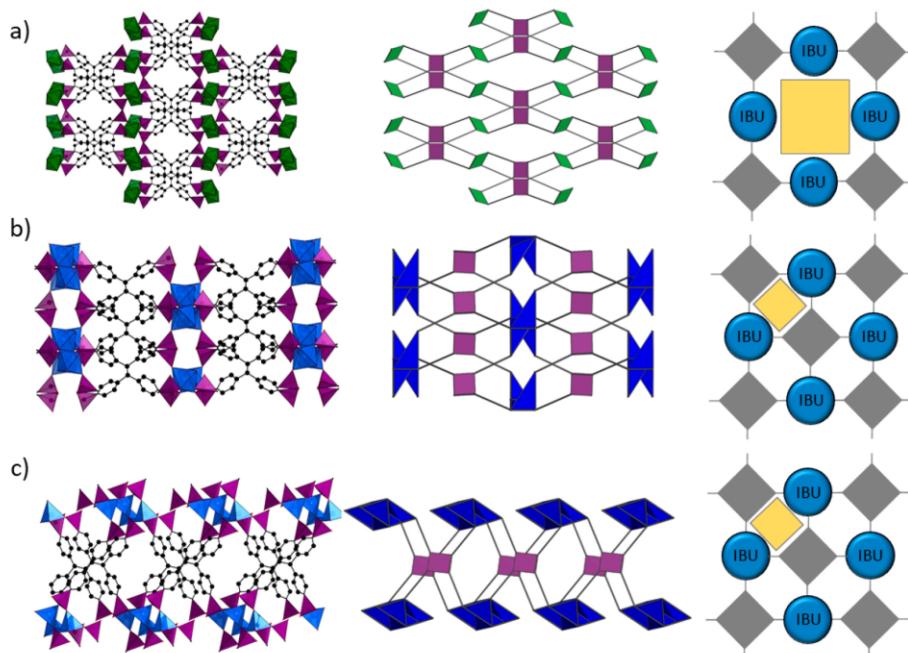


Figure 9. Overview of the title compounds and comparisons of the structure, topology and simplified structural presentation of (a) CAU-46, (b) CAU-47, and (c) M-CAU-48. The simplified structural presentations were set up by starting from the connectivity of the IBU and subsequently taking the stacking of the linker into account. Gray squares represent the tetraphosphonate ions and yellow polygons the schematic pore space.

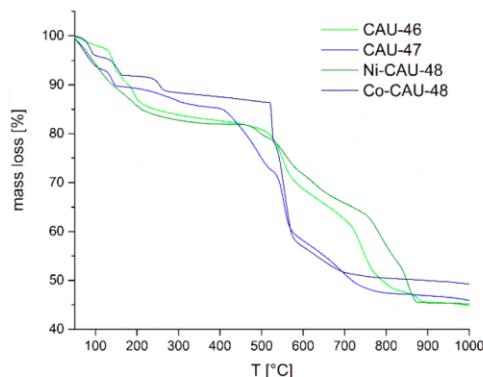


Figure 10. TG curves of CAU-46, (green), CAU-47 (blue), Ni-CAU-48 (dark green), and Co-CAU-48 (dark blue) under air.

VT-PXRD measurements confirm the complex dehydration processes (Supporting Information, section S12). For CAU-46, the transition to Ni-CAU-48 is observed at 200 °C and further

transformation at 270 °C. Decomposition of the framework takes place at 550 °C. Two phase transformations are also observed for CAU-47, the first one occurring at 170 °C and the second at 330 °C, while decomposition is observed at 380 °C. In addition, the VT-PXRD study of Co-CAU-48 revealed three phase transitions at 110, 180, and 270 °C, and decomposition is observed at 420 °C. Further evaluation of the PXRD data was attempted, but reliable phase information like unit cell parameters could not be derived. Nevertheless, the measurements underline the structural variability of this family of compounds. Taking the results of the TG and the VT-PXRD measurements into account (Supporting Information, section S12), mild activation procedures have to be applied to preserve the structure of the parent compounds.

In order to investigate the porosity of CAU-46, CAU-47, and M-CAU-48 (M = Ni, Co), H₂O sorption measurements were carried out at 298 K and N₂ sorption measurements at 77 K. Details on the activation procedures are given in the Experimental Section. The title compounds are not porous toward nitrogen, but they reversibly adsorb water from the gas phase and for CAU-47 and Co-CAU-48 well-defined adsorption steps are observed (Figure 11 and SI, Figure S62

Table 3. Overview of the TG Analysis Results of the Title Compounds CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni-CAU-48 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), and Co-CAU-48 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

compound	mass loss H ₂ O			mass loss linker decomposition			residual mass	
	obsd [%]	calcd [%]	ΔT [°C]	obsd [%]	calcd [%]	ΔT [°C]	obsd [%]	calcd [%]
CAU-46	19.5	18.9	25–500	35.1	35.7	500–900	45.4	45.4
CAU-47	15.0	14.0	25–400	39.0	37.8	400–1000	46.0	48.2
Ni-CAU-48	18.1	17.3	25–500	36.6	36.4	500–900	45.3	46.3
Co-CAU-48	13.6	12.31	25–520	37.1	38.3	520–1000	49.3	49.4

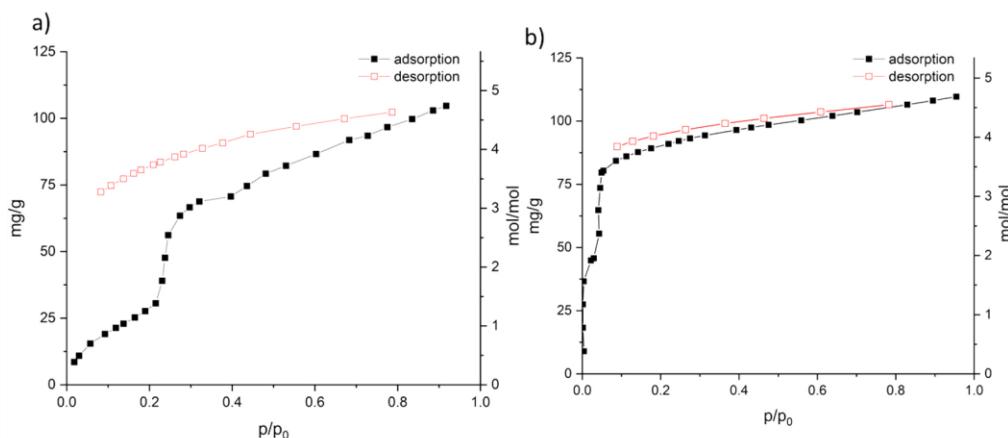


Figure 11. Water sorption isotherms for (a) CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and (b) Co-CAU-48 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

and S65). Stability of all compounds was proven by PXRD (Figures S63, S64, and S66).

The interpretation of the curves is not straightforward due to possible partial desorption of coordinating water molecules, hydrophilic adsorption sites ($-\text{PO}_3\text{H}^-$ groups), the presence of small pores and textural porosity. The complex water adsorption behavior also indicates structural flexibility of the frameworks, which was also observed in the VT-PXRD measurements (Figures S58 and S59). For CAU-46, containing one-dimensional sinusoidal pores, a defined uptake step corresponding to two water molecules per formula unit is observed up to $p/p_0 \sim 0.4$ followed by a linear uptake. CAU-47 exhibits two defined steps of one and two water molecules, respectively. Water molecules with a kinetic diameter of 2.6 Å can access the cavities with a diameter of 2.8 Å through the windows enabled by the thermal vibration of the lattice. Water adsorption in the two-dimensional pore system of Co-CAU-48 leads to a type-1 isotherm with a strong uptake at low p/p_0 pressures and a small slope at $p/p_0 > 0.1$. The observed discrepancies between the chemical formulas and the water uptake can have various reasons as aforementioned. Nevertheless, the data demonstrated the reversible uptake and thus the porosity of the compounds, while maintaining their crystalline structures.

CONCLUSION

By employment of the new tetraphosphonic acid H_8TPPE as a linker molecule in MOF synthesis, its reaction with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has led to the discovery of a reactor-size dependent system of two new complexes and four new MOFs, exhibiting three different structure types. Imprinting the overall structure motif via the linker geometry was successful and porous compounds are formed, as proven via water sorption experiments. The structural diversity of this system originates from the high water content of the M–O clusters, resulting in numerous possible coordination environments for the Ni^{2+} and Co^{2+} cations upon partial or complete removal of coordinated water molecules.

While several attempts were performed to determine the MOF structures *ab initio* from powder data, only three-dimensional electron diffraction measurements proved to be successful for the determination of accurate structure models. This method has well proven its worth in this study and is

estimated to play a growing role in the future, being vital in the structure determination for small crystallites of new materials in general and novel porous metal phosphonates in particular.

Further investigation on the use of geometrically similar tetratopic phosphonic acids for the synthesis of MOFs is currently being carried out and will hopefully confirm the presented approach as a successful route for acquiring porous materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c01703>.

PXRD patterns, crystallographic data, NMR, IR, and UV/vis spectroscopy, TGA and sorption data, VT-PXRD measurements, and additional graphics and tables of literature-known tri- and tetratopic phosphonate-based MOFs (PDF).

Accession Codes

CCDC 2008801–2008804 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Norbert Stock – *Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany;*
 ● orcid.org/0000-0002-0339-7352; Email: stock@ac.uni-kiel.de

A. Ken Inge – *Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm 10691, Sweden;*
 ● orcid.org/0000-0001-9118-1342; Email: andrew.inge@mnmk.su.se

Authors

Stephan Wöhlbrandt – *Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*
Christoph Meier – *Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

Helge Reinsch — Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany;
✉ orcid.org/0000-0001-5288-1135

Erik Svensson Grapé — Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm 10691, Sweden; orcid.org/0000-0002-8956-5897

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01703>

Author Contributions

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

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. Niclas Heidenreich for his help concerning overview graphics. E.S.G. and A.K.I. acknowledge support from the Swedish Foundation for Strategic Research and the Knut and Alice Wallenberg Foundation (KAW 2016.0072). Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP 1928) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Yücesan, G.; Zorlu, Y.; Stricker, M.; Beckmann, J. Metal-organic solids derived from arylphosphonic acids. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *369*, 105–122.
- (2) Shearan, S. J.I.; Stock, N.; Emmerling, F.; Demel, J.; Wright, P. A.; Demadis, K. D.; Vassaki, M.; Costantino, F.; Vivani, R.; Sallard, S.; Ruiz Salcedo, I.; Cabeza, A.; Taddei, M. New Directions in Metal Phosphonate and Phosphinate Chemistry. *Crystals* **2019**, *9*, 270.
- (3) Stock, N. Synthesis and structural characterization of the Pb(II)-organophosphonates: The three-dimensional Pb-[HO₃PC₂NHCH₂PO₃H] and the two-dimensional Pb-[O₃PC₂NH₂CH₂COO]. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1089–1094.
- (4) Sonnauer, A.; Näther, C.; Höpke, H. A.; Senker, J.; Stock, N. Systematic Investigation of Lanthanide Phosphonatoethanesulfonate Framework Structures by High-Throughput Methods, Ln(O₃P-C₂H₄-SO₃)(H₂O) (Ln = La–Dy). *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968–9974.
- (5) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. Inorganic–organic hybrid compounds: Synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 145–155.
- (6) Clearfield, A.; Demadis, K. *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*; Royal Society of Chemistry: 2012.
- (7) Maeda, K.; Akimoto, J.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. Structure of aluminium methylphosphonate, AIMePO- β , with unidimensional channels formed from ladder-like organic–inorganic polymer chains. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *19*, 1033–1034.
- (8) Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous N, N'-Piperazinebismethyleneephosphonates of Aluminum and Titanium. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451–1457.
- (9) Wharmby, M. T.; Pearce, G. M.; Mowat, J. P. S.; Griffin, J. M.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Schilling, L.-H.; Lieb, A.; Stock, N.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Garcia, E.; Pirngruber, G. D.; Vreeke, M.; Gora, L. Synthesis and crystal chemistry of the STA-12 family of metal N,N'-piperazinebis(methyleneephosphonate)s and applications of STA-12(Ni) in the separation of gases. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 3–17.
- (10) Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. Extending the Pore Size of Crystalline Metal Phosphonates toward the Mesoporous Regime by Isoreticular Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266–1269.
- (11) Hermer, N.; Reinsch, H.; Mayer, P.; Stock, N. Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate [Zn₂(H₂PPB)(H₂O)₂]_xH₂O. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8147–8150.
- (12) Hermer, N.; Stock, N. The new triazine-based porous copper phosphonate Cu₃(PPT)(H₂O)₃·10H₂O. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3720–3723.
- (13) Taddei, M.; Costantino, F.; Marmottini, F.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Vivani, R. The first route to highly stable crystalline microporous zirconium phosphonate metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14831–14834.
- (14) Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R.; Sabatini, S.; Lim, S.-H.; Cohen, S. M. The use of a rigid tritopic phosphonic ligand for the synthesis of a robust honeycomb-like layered zirconium phosphonate framework. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5737–5740.
- (15) Tang, S.-F.; Cai, J.-J.; Li, L.-J.; Lv, X.-X.; Wang, C.; Zhao, X.-B. A highly porous three-dimensional aluminum phosphonate with hexagonal channels: Synthesis, structure and adsorption properties. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5970–5973.
- (16) Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R. Robust Metal-Organic Frameworks Based on Tritopic Phosphonocarboxylic Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4300–4309.
- (17) Rhauderwiek, T.; Zhao, H.; Hirschle, P.; Döblinger, M.; Bueken, B.; Reinsch, H.; De Vos, D.; Wuttke, S.; Kolb, U.; Stock, N. Highly stable and porous porphyrin-based zirconium and hafnium phosphonates - electron crystallography as an important tool for structure elucidation. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5467–5478.
- (18) Schütrumpf, A.; Bulut, A.; Hermer, N.; Zorlu, Y.; Kirpi, E.; Stock, N.; Yazaydin, A. Ö.; Yücesan, G.; Beckmann, J. From Tetrahedral Tetraphosphonic Acids E[p -C₆H₄P(O)(OH)₂]₄ (E = C, Si) to Porous Cu- and Zn-MOFs with Large Surface Areas. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3035–3038.
- (19) Zheng, T.; Yang, Z.; Gui, D.; Liu, Z.; Wang, X.; Dai, X.; Liu, S.; Zhang, L.; Gao, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Wang, Y.; Diwu, J.; Wang, J.; Zhou, R.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. Overcoming the crystallization and designability issues in the ultrastable zirconium phosphonate framework system. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15369.
- (20) Rhauderwiek, T.; Wolkersdörfer, K.; Øien-Ødegaard, S.; Lillerud, K.-P.; Wark, M.; Stock, N. Crystalline and permanently porous porphyrin-based metal tetraphosphonates. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 389–392.
- (21) Vyas, V. S.; Banerjee, M.; Rathore, R. Synthesis and electronic properties of nanometer-size symmetrical tetrakis(poly-p-phenylene)-ethylenes. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6159–6162.
- (22) Buckles, R. E.; Hausman, E. A.; Wheeler, N. G. The Action of Bromine Vapor on Solid Aromatic Compounds I. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2494–2496.
- (23) Tavs, P. Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten und Benzolphosphonigsäure-dialkylestern zu aromatischen Phosphonäureestern und Phosphinsäureestern unter Nickelsalzkatalyse. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428–2436.
- (24) Stock, N. High-throughput investigations employing solvothermal syntheses. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- (25) Sheldrick, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (26) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (27) Blatov, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586.
- (28) Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M. Identification of and symmetry computation for crystal nets. *Acta Crystallogr. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2003**, *59*, 351–360.
- (29) Delgado-Friedrichs, O. The GAVROG Project; <http://www.gavrog.org/>.

- (30) Goura, J.; Chandrasekhar, V. Molecular metal phosphonates. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854–6965.
- (31) Kotek, J.; Lubal, P.; Hermann, P.; Císařová, I.; Lukeš, I.; Godula, T.; Svobodová, I.; Táborský, P.; Havel, J. High Thermodynamic Stability and Extraordinary Kinetic Inertness of Copper(II) Complexes with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-1,8-bis-(methylphosphonic acid): Example of a Rare Isomerism between Kinetically Inert Penta- and Hexacoordinated Copper(II) Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 233–248.
- (32) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. Inter-ligand reactions: In situ formation of new polydentate ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349–2356.
- (33) Accelrys Incorporated. *Materials Studio*; Accelrys: San Diego, CA, 2009.
- (34) Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Structures of Metal-Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12466–12535.

IV. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren und MOFs, die sich aufgrund ihrer strukturellen Charakteristika zur Untersuchung als protonenleitende Materialien eignen. Aus diesem Grund wurden als Liganden ausschließlich Phosphonsäuren und Phosphonosulfonsäuren verwendet, deren Säuregruppen im Material noch möglichst viele azide Protonen aufweisen bzw. idealerweise unkoordiniert bleiben sollten. Da auch Porosität im Zusammenhang mit Protonenleitfähigkeit positiv diskutiert wird, stand auch die Erzeugung von Porosität in den Verbindungen im Fokus.

Die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend in drei Unterkapiteln zusammengefasst, wobei die Einteilung aufgrund der eingesetzten Linker [5-(Phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]-methansulfonsäure (**H₅L1**, Kap. IV.1), 4-{[Bis(phosphonomethyl)amino]-methyl}benzolsulfonsäure (**H₅L2**, Kap. IV.2) und 1,1,2,2-Tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylen (**H₈TPPE**, Kap. IV.3) erfolgt. Neben den erhaltenen neuen Verbindungen (Tab. 6) werden deren Synthesen und strukturelle Charakterisierung beschrieben. Außerdem werden die wichtigsten Eigenschaften wie chemische und thermische Stabilität, Porosität und Ergebnisse von Protonenleitfähigkeitsmessungen aufgeführt.

Für die Entdeckung von neuen Koordinationspolymeren mit den Phosphonosulfonsäuren **H₅L1** und **H₅L2** wurden zu Anfang stets Screening-Experimente mit verschiedenen Metallsalzen durchgeführt. Daraus entstehende kristalline Verbindungen wurden sowohl per Röntgenpulverdiffraktometrie als auch über optische Mikroskopie identifiziert. Für die Bildung kristalliner Materialien scheinen Schwermetalle mit flexibler Koordinationsgeometrie (Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) bevorzugt. Als einziges Leichtmetall mit starrer Koordinationsgeometrie bildete Mg^{2+} kristalline Metallphosphonatosulfonate; über die Gründe dafür kann nur spekuliert werden.

Zur Synthese von Metallphosphonaten mit **H₈TPPE** als Liganden wurde sich von Anfang an auf Ni^{2+} und Co^{2+} Salze konzentriert, da aus der Literatur bekannt war, dass sich hiermit und einer Porphyrinbasierten Tetraphosphonsäure Einkristalle gebildet hatten. Zudem sollte die Zweiwertigkeit dieser Metalle dafür sorgen, dass durch den Ladungsausgleich nicht zu viele azide Protonen des Liganden verloren werden.

Die mit **H₈TPPE** synthetisierten MOFs konnten nur in Form mikrokristalliner Pulver erhalten werden. Allerdings konnte über die Erhöhung der

Reaktandenkonzentration in wenigen Versuchen kristalline Produkte erhalten werden. Ein Screening mit den optimierten Reaktionsparametern für die synthetisierten MOFs und anderen zweiwertigen Metallen sowie Zr^{4+} ergab, dass alle getesteten Metallsalze kristalline Verbindungen bilden. Die Bandbreite an möglichen Metallionen für kristalline Materialien ist unter Verwendung von Tetraphosphonsäuren also deutlich größer als bei Phosphonosulfonsäuren. Da die Synthesen von Anfang an wasserbasiert waren und die Kristallinität der synthetisierten Materialien abhängig von Metallsalz und Konzentration waren, wurden abseits von Wasser und Ethanol keine anderen Lösungsmittel untersucht. Ganz allgemein scheinen diese Lösungsmittel für die Synthese von Metallphosphonaten und -phosphonatosulfonaten besonders geeignet zu sein und werden für zukünftige Synthesen empfohlen.

Tabelle 6: Übersicht über neue Verbindungen, die in dieser Arbeit entdeckt wurden. Die Zuordnung zu den Liganden ist in Abb. 38 vorgenommen.

Linker	Verbindung	Porosität	Dimensionalitäts-Klassifizierung ^[156]
1	$[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$	unporös	I^0O^3
	$[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$	unporös	I^2O^1
	$[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$	unporös	I^1O^2
	$[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$	unporös	I^1O^2
	$[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$	unporös	I^1O^2
2	$[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	unporös	I^0O^2
	$[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	unporös	I^0O^1
	$[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	unporös	I^1O^2
	$[\text{Pb}_2(\text{HL})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 mg/g (H ₂ O)	I^1O^2
	$[\text{M}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (M=Ni, Co)	unporös	I^0O^0
3	$[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{L})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	126 mg/g (H ₂ O)	I^0O^3
	$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	105 mg/g (H ₂ O)	I^1O^2
	$[\text{M}_2(\text{H}_4\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M=Ni, Co)	210/109 mg/g (H ₂ O)	I^0O^3

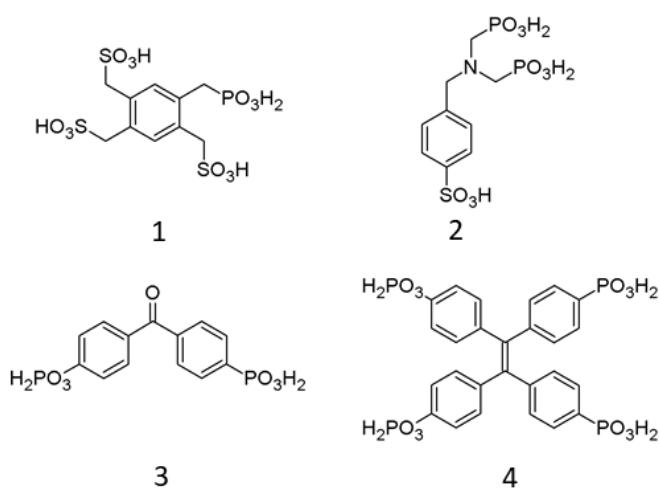


Abbildung 38: In dieser Arbeit verwendete Liganden.

1. Ergebnisse mit **H₅L1**

Der Ligand **H₅L1** wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Lüning von Dr. Ole Beyer bereitgestellt. Die geringen Mengen dieses Linkers ermöglichen lediglich die strukturelle Charakterisierung der daraus hergestellten Koordinationspolymere, weitere Charakterisierungsmethoden konnten nicht angewandt werden.

1.1. Mit dem Linker **H₅L1** ([5-(Phosphonomethyl)-2,4-bis(sulfonomethyl)phenyl]-methansulfonsäure, $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$) konnten fünf neue Koordinationspolymere der Zusammensetzung $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$, $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$) erhalten werden (Tab. 7). Andere Metallsalze führten entweder zur Bildung von röntgenamorphen Feststoffen oder gar keinem Feststoff.

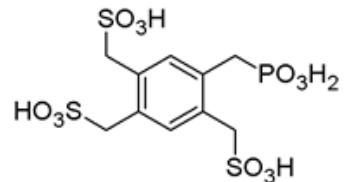


Abbildung 39:
Strukturformel von **H₅L1**.

Tabelle 7: Kristallographische Daten der Verbindungen ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$, $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$).

Summenformel	$\text{Mg}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_{18}\text{PS}_3$	$\text{Pb}_4\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_{15}\text{PS}_3$	$\text{Ba}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_{14}\text{PS}_3$	$\text{Ba}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_{16}\text{PS}_3$	$\text{Cd}_{2.5}\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{19}\text{PS}_3$
Struktur bestimmt aus	Röntgen-einkristall-daten	Röntgen-einkristall-daten	Röntgen-einkristall-daten	Röntgen-pulverdaten	Röntgen-einkristall-daten
$\lambda [\text{\AA}]$	0.71073	0.71073	0.71073	1.5405	0.71073
$a [\text{\AA}]$	5.769(1)	9.606(1)	5.4649(4)	18.881(1)	10.424(1)
$b [\text{\AA}]$	10.442(2)	10.724(2)	17.794(1)	11.317(1)	39.931(5)
$c [\text{\AA}]$	18.341 (4)	13.430(3)	10.7949(6)	4.8557(2)	5.5871(6)
$\alpha [{}^\circ]$	90	75.44(3)	90	90	90
$\beta [{}^\circ]$	94.46(3)	75.19(3)	96.374(2)	93.194(5)	97.070(2)
$\gamma [{}^\circ]$	90	67.17(3)	90	90	90
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/c$	$C2/m$	$P2_1/c$
Gesamte/unabh. Reflexe, R_{int}	17424, 2726, 0.089	18222, 6009, 0.119	20090, 2607, 0.070		36934, 6959, 0.043
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.051, 0.138	0.096, 0.286	0.071, 0.198		0.053, 0.126
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2411	4428	2040		5330
GOF	1.055	1.072	1.123	1.71	1.016
R_{wp}				4.14	

1.2 Die Entdeckung der Verbindungen erfolgte mit einem ersten Metallscreening (Abb. 40), woraus kristalline Materialien optisch und über PXRD identifiziert wurden. Nachfolgende Syntheseoptimierungen ergaben weder Trends bezüglich des Metallsalzanions noch Linker: Metall-Verhältnisses, allerdings ergab sich die beste Kristallinität stets in 1:1-Gemischen von Wasser und Ethanol.

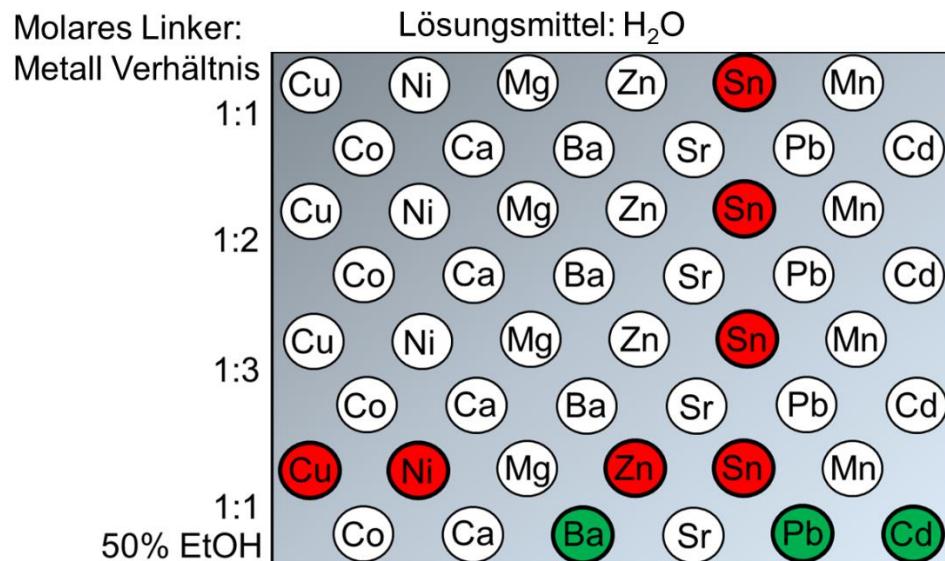


Abbildung 40: Getestete Metalle und molare Verhältnisse im 1. Hochdurchsatz-Experiment mit **H₅L1**. Das gewählte Temperatur-Zeit-Programm betrug 2-12-12 bei 140 °C. In Rot markiert sind Metalle, bei denen Feststoffe ausfielen, und in Grün markiert Metalle, die kristalline Materialien ergaben.

- 1.3 Die erhaltenen Koordinationspolymere weisen nur begrenzt strukturelle Ähnlichkeiten auf, sowohl untereinander als auch zu Verbindungen mit strukturell ähnlichen Liganden aus der Literatur. Begründet liegt dies in den unterschiedlichen anorganischen Baueinheiten (Abb. 41), die die verwendeten Metalle ausbildeten und daher in unterschiedlicher Weise zu einem 3D-Koordinationspolymer verknüpft werden.
- 1.4 Aufgrund der Symmetrie des Liganden kann kristallographisch keine direkte Zuordnung von Schwefel- oder Phosphoratomen vorgenommen werden. Die jeweiligen Datensätze lassen keine eindeutige Zuordnung von Phosphor oder Schwefel zu, weswegen sich für eine Verfeinerung von Teilbesetzungen entschieden wurde: In allen Datensätzen wurden die betreffenden Atome zu $\frac{3}{4}$ als Schwefel und zu $\frac{1}{4}$ als Phosphor verfeinert und entsprechend als „S|P“ gekennzeichnet.
- 1.5 Da alle Verbindungen zusätzliche Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre enthalten und die rein kristallographische Zuordnung zu H_2O , OH^- oder O^{2-} schwierig ist, wurden Valenzsummenrechnungen

durchgeführt, um die Anzahl von Wasserstoffatomen an den Sauerstoffatomen zu bestimmen. Meistens ergab sich für zwei Wasserstoffatome (also H_2O) der richtige Wert von 2, nur bei zwei Verbindungen wurde das Vorhandensein von Hydroxidgruppen festgestellt: ($[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$ und $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$).

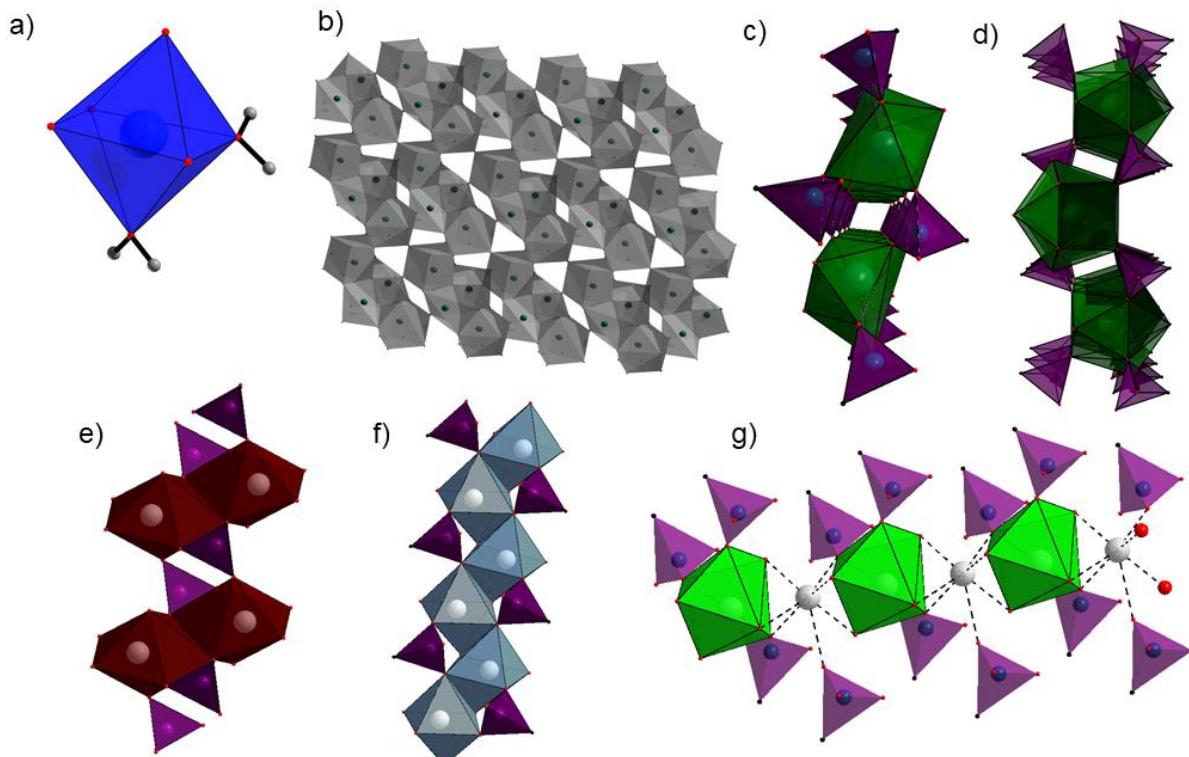


Abbildung 41: Unterschiedliche anorganische Baueinheiten unter Verwendung von $\text{H}_5\text{L1}$, a) MgO_6 -Oktaeder in $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$, b) $\{\text{PbO}\}$ -Schicht in $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$, c) $\{\text{BaO}\}$ -Ketten in $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, d) 2D- $\{\text{BaO}\}$ -Schicht in $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$, e), f) und g) unterschiedliche $\{\text{CdO}\}$ -Baueinheiten in $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$.

- 1.6 Keine der Kristallstrukturen weist Hohlräume auf. Die Kombination von Sulfon- und Phosphonsäuren an einem Linker führt zu dichten schichtartigen Strukturmotiven, wie sie aus der Metallphosphonat- und Sulfonatchemie bekannt sind.
- 1.7 Die Strukturen der Verbindungen weisen eine außerordentlich hohe Variabilität auf: In $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ liegen die Metallionen isoliert in oktaedrischer Koordinationsgeometrie vor und bilden insgesamt ein ähnliches Strukturmotiv wie in $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ beobachtet (Abb. 42). In letzterer liegen die Bariumionen aber achtfach koordiniert vor und werden über Kanten zu Ketten verknüpft, die mit jeweils einer zweiten Kette über die $\text{S}|\text{PO}_3$ -Funktionen zu einer eindimensionalen anorganischen Baueinheit verknüpft werden (Abb. 41).

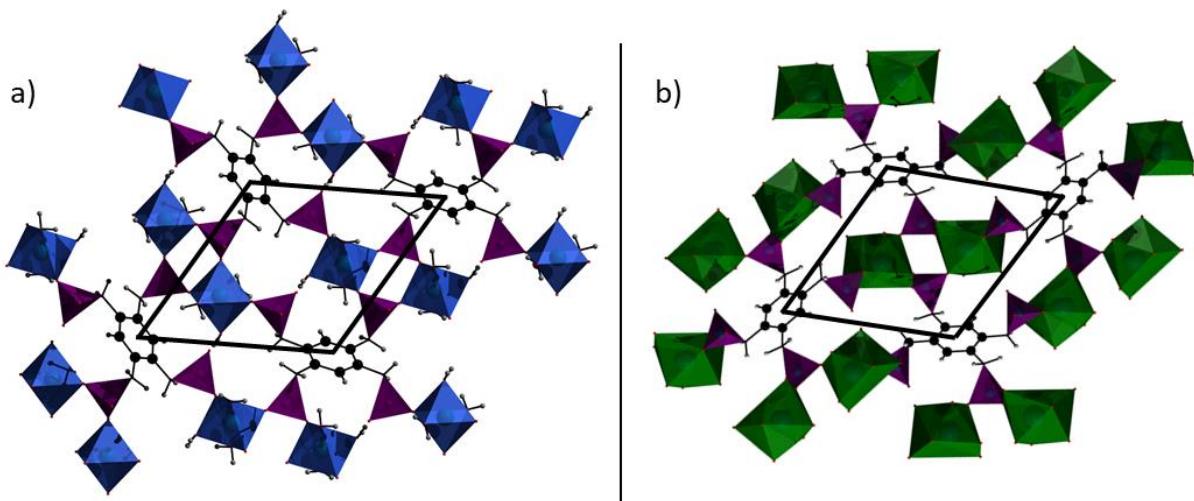


Abbildung 42: Vergleich der Strukturen und des rautenartigen Strukturmotivs (schwarze Balken) von a) $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ und b) $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$.

1.8 In der zweiten Ba-Verbindung $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$ liegt Barium neunfach koordiniert vor. Die über Kanten zu einer Kette verknüpften Polyeder werden in der zweiten Dimension über $\text{S}|\text{PO}_3$ -Funktionen zu einer zweidimensionalen anorganischen Baueinheit verknüpft (Abb. 41d). Die Linkermoleküle sind stets gleichförmig ausgerichtet, was in Kombination mit der 2D- statt der 1D-anorganischen Baueinheit die Unterschiede der beiden Ba-Phosphonatosulfonate bewirkt (Abb.43).

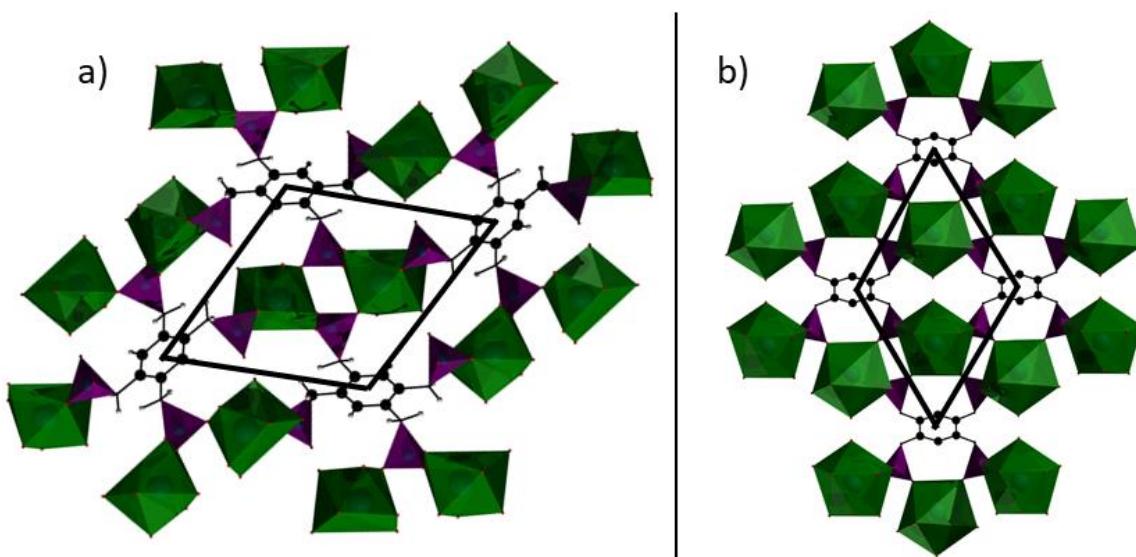


Abbildung 43: Vergleich der Strukturen und des Strukturmotivs (schwarze Balken) von a) $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ und b) $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

- 1.9 Ein klassisches Schichtmotiv weist dagegen die Pb-Verbindung $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$ auf: Die sechs-, acht- und neunfach koordinierten Bleiionen liegen über Kanten und Ecken verknüpft in $\{\text{PbO}\}$ -Schichten vor, die über die Linker in der dritten Dimension verbunden sind (Abb. 44a).
- 1.10 Die komplizierteste Struktur weist die Verbindung $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$ auf; hier verknüpft der Linker drei verschiedene anorganische Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst (Abb. 44b): Kantenverknüpfte Dimere Cd_2O_{12} , über Kanten zu einer Kette verknüpften CdO_6 -Oktaeder und die über Kanten zu einer Kette verknüpften CdO_7 -Polyeder (Abb. 41e-g). Zu beachten ist bei der letzten Baueinheit, dass jedes Cd-Ion nur zu 50% besetzt vorliegt und deswegen streng genommen dadurch keine Ketten, sondern isolierte Polyeder gebildet werden.

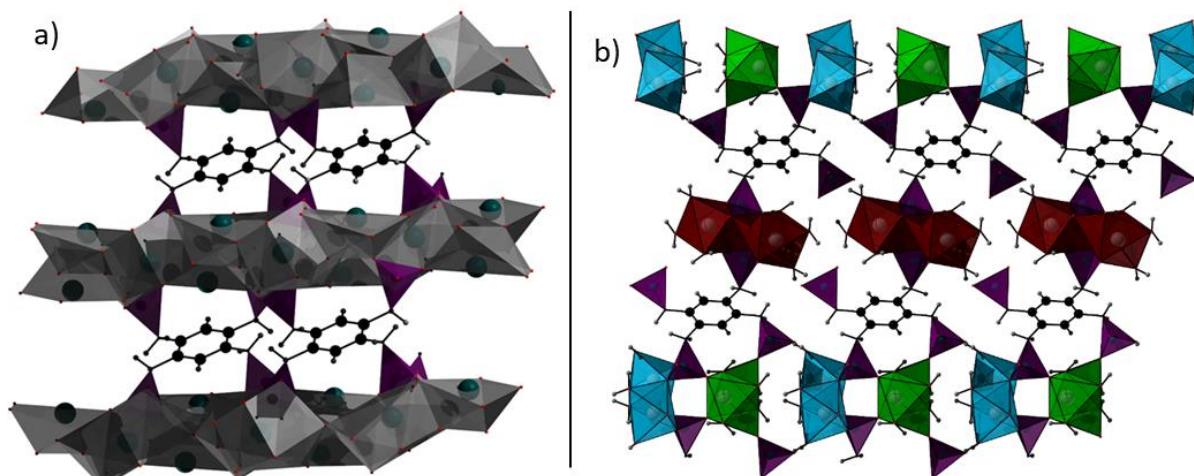


Abbildung 44: Vergleich der Strukturen von a) $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$ und b) $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$.

- 1.11 Die Verbindungen $[\text{Pb}_4(\text{L})(\text{OH})_3]$ und $[\text{Cd}_{2.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_7]$ konnten phasenrein erhalten werden, wie durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden konnte. Für die Verbindungen $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ wurden jeweils nur wenige Einkristalle erhalten und entsprechend konnte kein bzw. nur ein Pulverdiffraktogramm minderwertiger Qualität aufgenommen werden. Die Struktur der Verbindung $[\text{Ba}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]$ konnte zwar durch eine Rietveld-Verfeinerung hoher Güte bestätigt werden, aus einer Probe konnten allerdings Kristalle der Verbindung $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ isoliert werden; eine Phasenreinheit ist damit nicht gegeben.

2. Ergebnisse mit **H₅L2**

2.1 Im Zuge der weiteren Erforschung der Substanzklasse der Metallphosphonatosulfonate wurde der neue Linker **H₅L2** (4-{{[Bis(phosphonomethyl)amino]methyl}benzol-sulfonsäure, Abb. 45) synthetisiert, bei dessen Isolierung die für diese Substanzklasse bekannten Probleme auftraten: Das Produkt fiel zunächst in einer klebrigen, harzigen Konsistenz an. Der Ligand konnte aber durch wiederholtes Refluxieren in einem Aceton/Ethanol-Gemisch von verbleibenden Verunreinigungen befreit und in ein festes Pulver überführt werden. Der Ligand konnte mit einer Ausbeute von 30% isoliert werden.

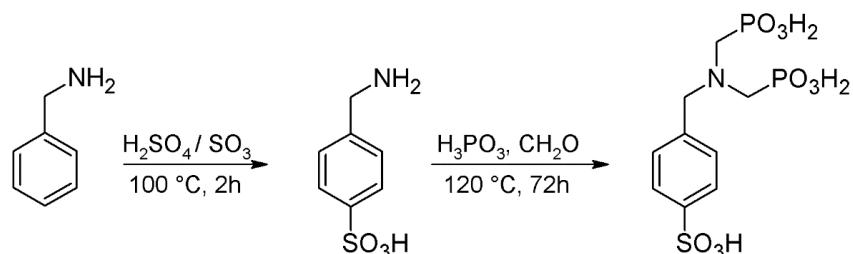


Abbildung 45: Syntheseroute für **H₅L2**.

2.2 Analog zu den Experimenten mit **H₅L1** erfolgte die Entdeckung der Verbindungen mit einem ersten Metallscreening (Abb. 40), woraus kristalline Materialien optisch und über Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert wurden. Ebenfalls analog zu den Experimenten mit **H₅L1** ergaben sich kristalline Materialien mit Schwermetallionen (Ba²⁺ und Pb²⁺) sowie Mg²⁺ als Leichtmetallion. Nachfolgende Syntheseoptimierungen ergaben weder Trends bezüglich des Metallsalzanions noch Linker: Metall-Verhältnisses, allerdings ergab sich die beste Kristallinität stets in 1:1-Gemischen von Wasser und Ethanol. Das zur Synthese gewählte Temperatur-Zeit-Programm betrug 6-24-12 bei 150 °C.

2.3 Da der Linker **H₅L2** in großer Menge zur Verfügung stand, wurden sehr viele unterschiedliche Metallsalze unter verschiedensten Reaktionsbedingungen zur Synthese neuer Koordinationspolymere eingesetzt. Gerade im späteren Verlauf der Untersuchungen lag der Fokus auf Metallsalzen, die in Kombination mit Phosphonsäuren häufig kristalline Materialien bilden, darunter Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ und La³⁺. Es wurde sich auf Hydrothermalsynthesen beschränkt, aber ausgiebig das Linker: Metall-Verhältnis und der pH-Wert variiert. Es wurden nur amorphe oder Materialien mit geringer Kristallinität erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass nur mit Mg²⁺, Ba²⁺ und Pb²⁺ Ionen kristalline Materialien möglich sind; über die Gründe hierfür können, wie bei

den Untersuchungen unter Einsatz von **H₅L1**, nur Vermutungen angestellt werden.

2.4 Mit dem Linker **H₅L2** konnten vier Koordinationspolymere mit den Summenformeln $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}_2(\text{HL2})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Die anorganischen Baueinheiten sind in Abbildung 46 und die Strukturen in Abbildung 47 und 48 gezeigt. In den Mg-Verbindungen ist die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe unkoordiniert, in den Ba- und Pb-Verbindungen koordinieren sowohl die $-\text{PO}_3\text{H}^-/\text{PO}_3^{2-}$ - und $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen.

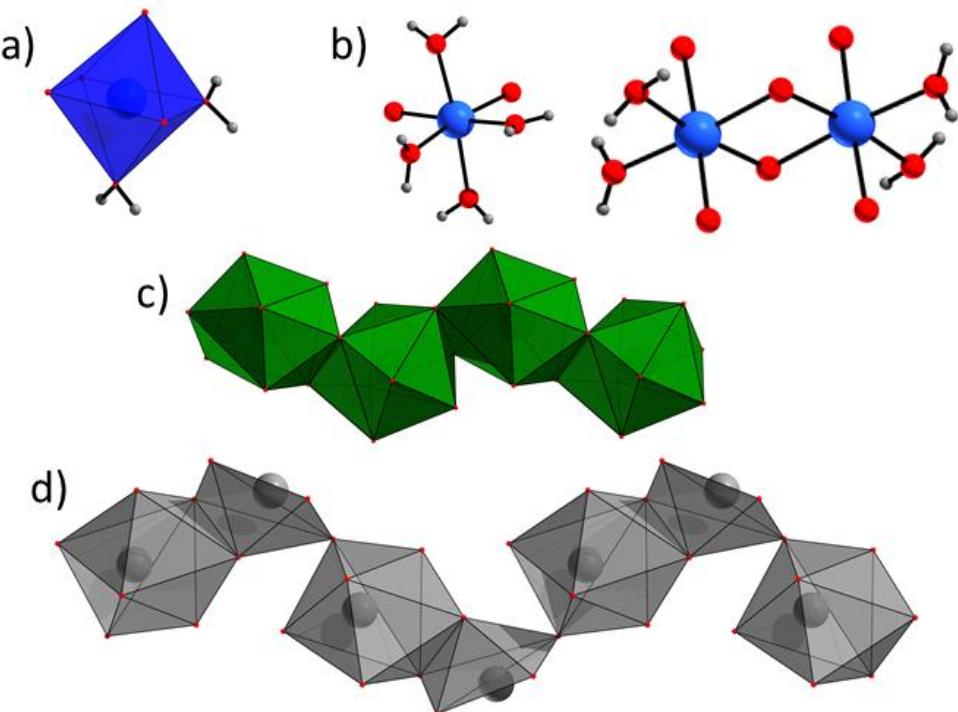


Abbildung 46: Unterschiedliche anorganische Baueinheiten unter Verwendung von **H₅L2**, a) $\{\text{MgO}\}$ -Oktaeder in $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, b) isolierte $\{\text{MgO}\}$ -Oktaeder und -Dimere in $[\text{Mg}_2(\text{HL2})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$, c) und d) $\{\text{BaO}\}$ -Ketten in $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und d) $\{\text{PbO}\}$ -Ketten in $[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

2.5 Jedes zweite in Abb. 46d abgebildete Pb^{2+} -Ion weist ein sterisch aktives freies Elektronenpaar auf, zu erkennen an der das Ion nicht vollständig umgebenden Koordinationssphäre.

Tabelle 8: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{MgC}_9\text{H}_{19}\text{NO}_{12}\text{P}_2$ S	$\text{Mg}_2\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NO}_{17}\text{P}_2$ S	$\text{BaC}_9\text{H}_{17}\text{NO}_{11}\text{P}_2$ S	$\text{Pb}_2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_9\text{P}_2$ S
Struktur-bestimmt aus	Röntgen-einkristalldaten	Röntgen-einkristalldaten	Röntgen-einkristalldaten	Synchrotron-einkristalldaten
$\lambda [\text{\AA}]$	0.71073	0.71073	0.71073	0.72932
$a [\text{\AA}]$	7.654(2)	18.8531(8)	15.569(3)	5.3434(1)
$b [\text{\AA}]$	8.098(2)	5.3729(2)	24.683(5)	23.6346(3)
$c [\text{\AA}]$	26.554(5)	23.791(1)	8.749(2)	13.1707(2)
$\alpha [^\circ]$	90	90	90	90
$\beta [^\circ]$	90.64(3)	113.180(1)	90	91.839(1)
$\gamma [^\circ]$	90	90	90	90
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Ama2$	$P2_1/c$
Gesamte/un-abh. Reflexe, R_{int}	24123, 3752, 0.0425	25674, 5014, 0.0528	20223, 4303, 0.1717	2337, 2337, 0.3856
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.032, 0.086	0.043, 0.097	0.066, 0.185	0.168, 0.387
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3489	3763	3882	1362
GOF	1.053	1.021	1.089	1.603

2.6 Für die Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ konnten zunächst nur wenige Einkristalle erhalten werden. Eine Erhöhung der Reaktandenkonzentration um den Faktor 3 führte zur Bildung eines mikrokristallinen Pulvers, welches dann vollständig charakterisiert werden konnte.

2.7 Das Pb-Phosphonatosulfonat $[\text{Pb}_2(\text{HL}2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ stellt das erste poröse Metallphosphonatosulfonat dar (Abb. 47) und weist eine reversible Wasseraufnahme von 50 mg/g auf.

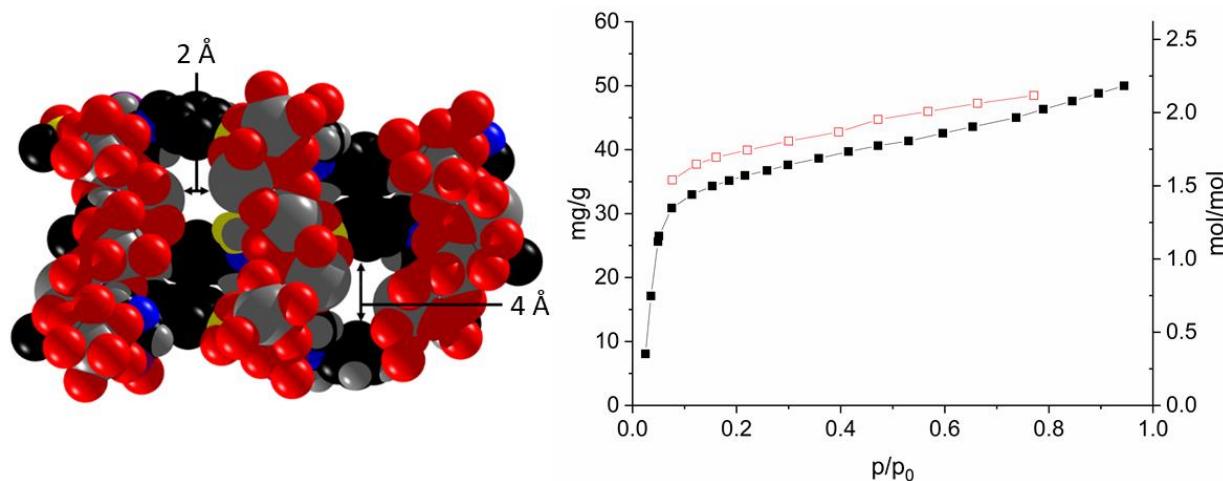


Abbildung 47: a) Raumfüllende Darstellung und b) Wassersorptionskurve von $[\text{Pb}_2(\text{HL}2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

2.8 Das Ba-Phosphonatosulfonat $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ fällt in großen Einkristallen an (Abb. 48) und konnte daher für eine Studie zu Mechanismus und Bestimmung der Protonenleitfähigkeit in Koordinationspolymeren eingesetzt werden.

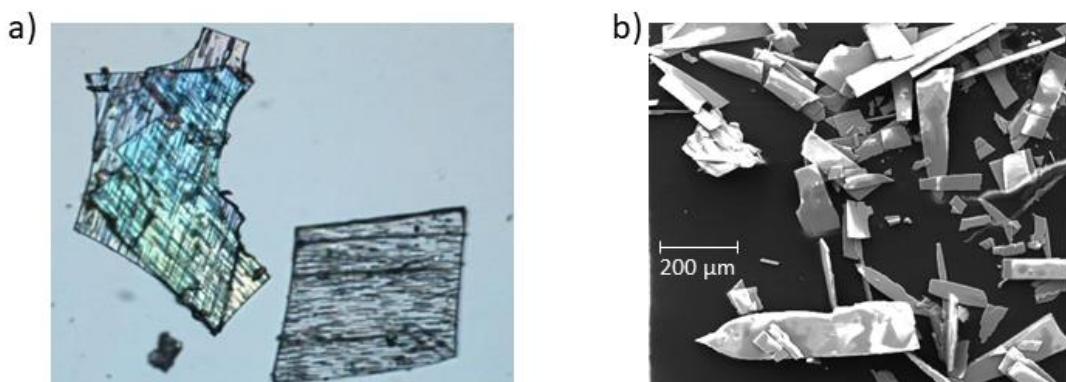


Abbildung 48a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) Elektronenmikroskopische Aufnahme von $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen.

2.9 Während die 2D- bzw. 1D-Strukturen der Mg^{2+} -haltigen Verbindungen hervorragend zu dem ineinander verschränkten Schichtmotiv von Aminobismethylenphosphonaten, welche bereits wiederholt in der Literatur beschrieben wurden (Abb. 49), stellen die 3D-Strukturen von $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pb}_2(\text{HL2})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 50) neue Strukturmotive für diese Verbindungsklasse dar. Zurückzuführen ist dies auf die Koordination der Sulfonatgruppe.

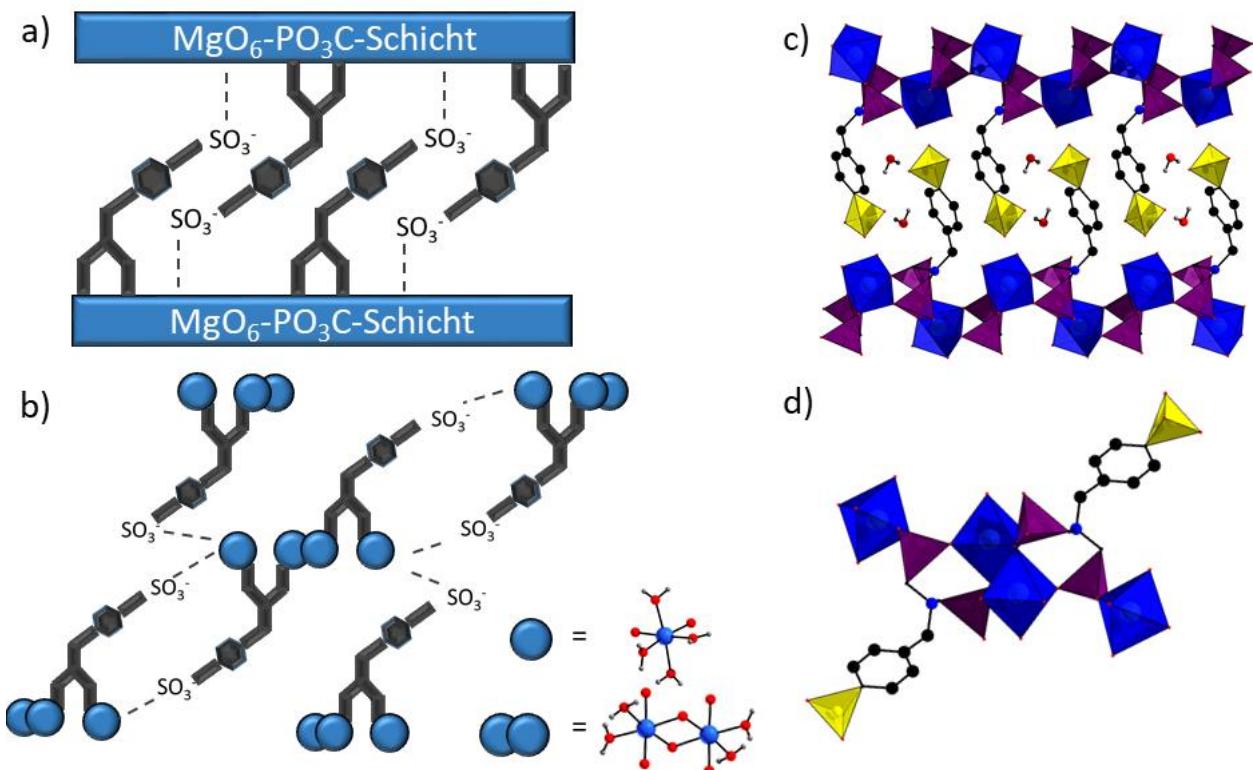


Abbildung 49: Strukturmotiv in a) $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und b) $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$, sowie Kristallstrukturen von c) $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und d) $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot2\text{H}_2\text{O}$. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch gestrichelte Linien dargestellt.

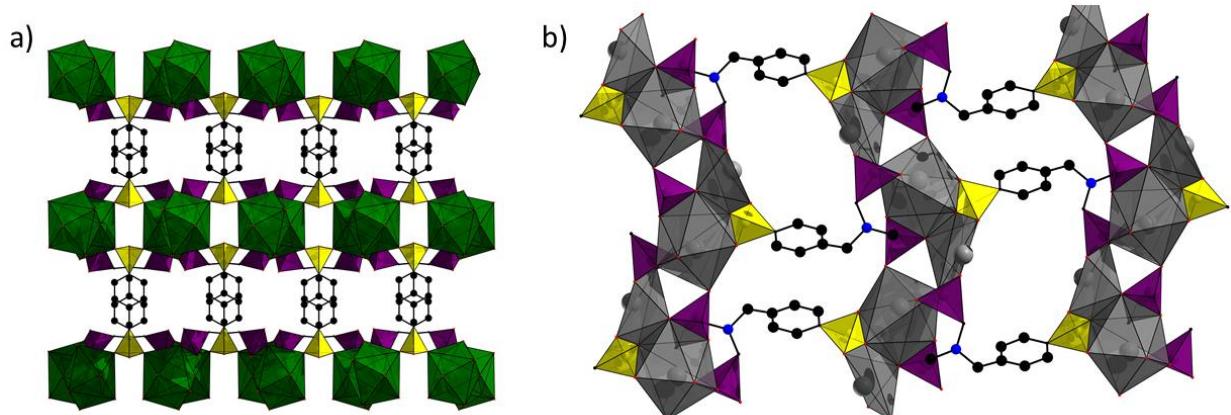


Abbildung 50: Kristallstrukturen von a) $[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und b) $[\text{Pb}_2(\text{HL}2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Freie Wassermoleküle in den Poren wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.10 Alle Verbindungen wurden vollständig mittels PXRD, TG, VT-PXRD, NMR und IR charakterisiert. Alle Analyseergebnisse bestätigen die aus den Kristallstrukturen abgeleiteten Zusammensetzungen und zeigen Phasenreinheit der Verbindungen.

3. Ergebnisse mit H₈TPPE

Im dritten Teil der Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Darstellung poröser Materialien. Hierfür wurde untersucht, was dafür sorgen kann, dass die Ausbildung eines Schichtmotivs unterbrochen wird und Strukturmotive gebildet werden, die Porosität in den Verbindungen erzeugen.

3.1 Um die Synthese poröser Metallphosphonate weiterführend zu erforschen, wurde der neue Ligand **H₈TPPE** (1,1,2,2-Tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylen, Abb. 51) synthetisiert. Die Darstellung gelingt in einer dreistufigen Reaktion: Die Bromierung von Tetraphenylethylen erfolgte über flüssiges Brom durch die Gasphase, als Reaktionsgefäß wurde ein Exsikkator eingesetzt. Die Nickel-katalysierte Phosphonierung gelingt über eine Michaelis-Arbusov-Reaktion, für die das stöchiometrische Verhältnis von Katalysator und Lösungsmittel angepasst werden musste.

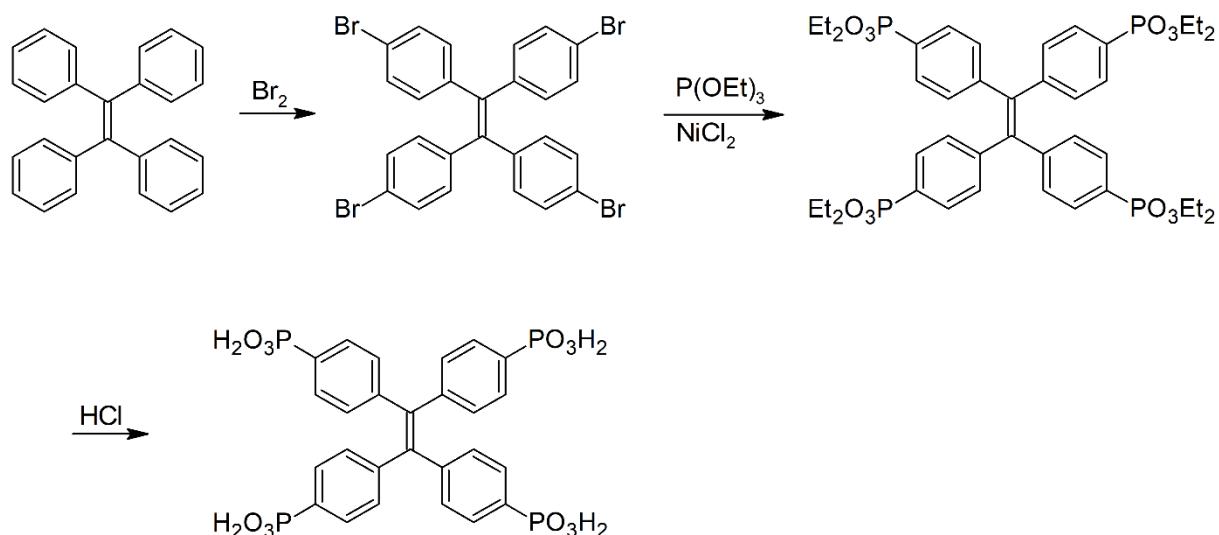


Abbildung 51: Syntheseroute für **H₈TPPE**.

3.2 Zur Bildung kristalliner Metallphosphonate waren spezielle Reaktionsbedingungen wie z.B. ein Temperatur-Zeit-Programm 6-48-6 bei 180 °C und die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel nötig. Auch führte ausschließlich die Verwendung von Metallnitraten zu kristallinen Verbindungen, dagegen hatte das stöchiometrische Verhältnis von Metallnitrat und Linker keinen großen Einfluss auf die Produktbildung (Abb. 52). Der mit Abstand wichtigste Reaktionsparameter ist die Konzentration: Bei geringen Reaktandenkonzentrationen bildeten sich nur röntgenamorphe Produkte, während sich die Erhöhung der Konzentration stark positiv auf die Kristallinität auswirkte (Abb. 52).

Zusammenfassung

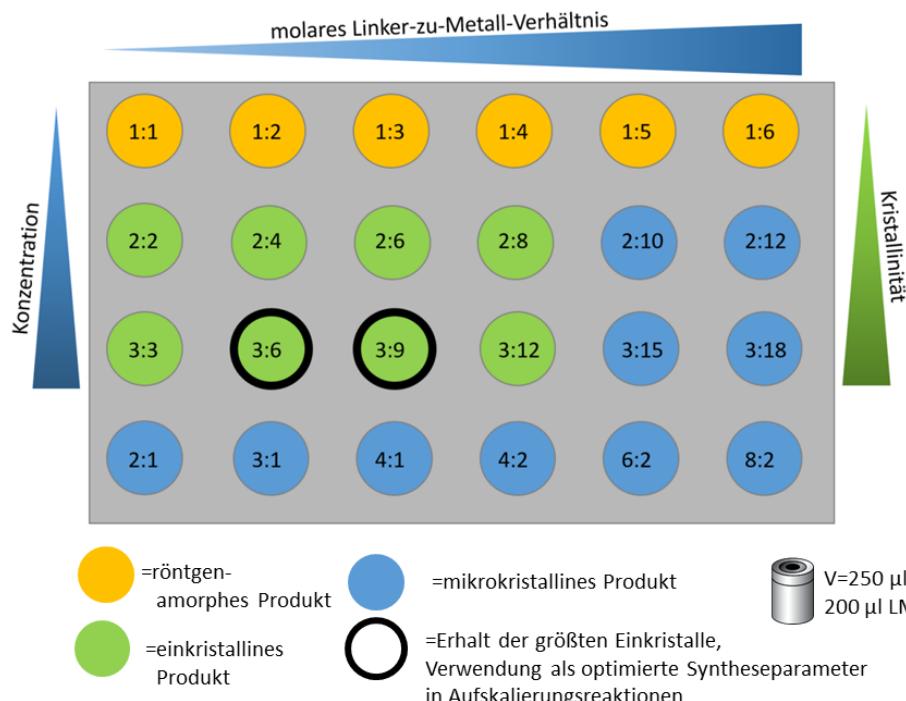


Abbildung 52: Hochdurchsatzexperiment, in dem die Metallphosphonate $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$) entdeckt wurden. Reaktionstrends wurden mittels HD-Methoden unter Verwendung einer 1 mol/l Lösung von $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M^{2+}=Ni, Co$) als Metallquelle aufgeklärt.

3.3 In den Untersuchungen unter Verwendung von $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M^{2+}=Ni, Co$) als Metallquelle konnte eine Abhängigkeit des gebildeten Produkts von der Reaktorgröße beobachtet werden. Abb. 53 liefert einen Überblick über die verschiedenen Reaktionswege, die zu den verschiedenen Produkten geführt haben. Alle kristallographischen Daten sind in Tab. 9 zusammengefasst.

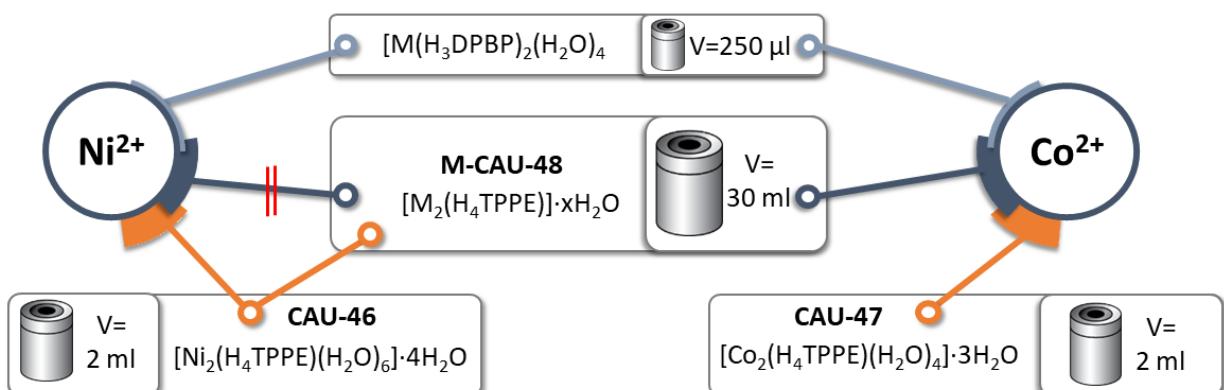


Abbildung 53: Übersicht über die verschiedenen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der verwendeten Reaktorgröße.

3.4 In 250 µl-Reaktoren (Abb. 54) wurden häufig Kristalle eines einkernigen Komplexes der Zusammensetzung $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$) gebildet (Abb. 55), die ein Metallion und zwei Liganden enthalten und durch eine oxidative Zersetzung des ursprünglichen Liganden entstanden sind. Das oxidierende Milieu ist



Abbildung 54: 250 µl-Reaktor.

wahrscheinlich durch den Einsatz von Nitraten als Metallquelle, dem niedrigen pH-Wert (pH=1, sowohl vor als auch nach der Synthese, bedingt durch die Tetraphosphonsäure) in Kombination mit den hohen Reaktionstemperaturen entstanden (Abb. 56).

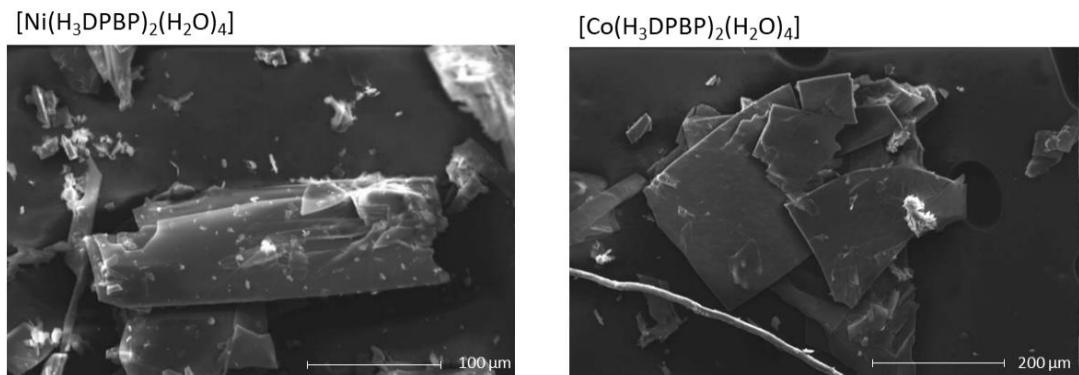


Abbildung 55: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$).

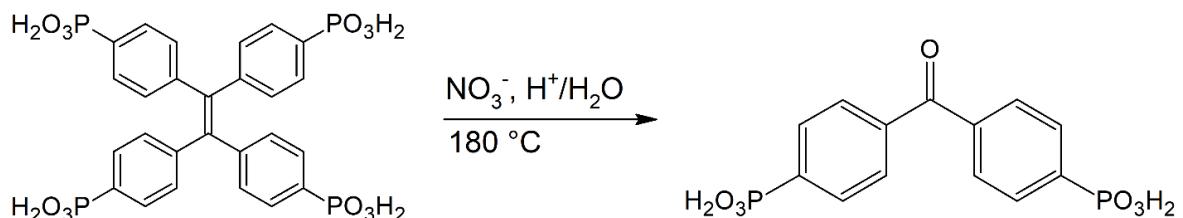


Abbildung 56: Oxidative Zersetzungsreaktion von H_8TPPE zu H_4DPBP .

3.5 In 2 ml-Reaktoren (Abb. 57) wurde die Bildung der neuen MOFs CAU-46 ($[Ni_2(H_4TPPE)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$) und CAU-47 ($[Co_2(H_4TPPE)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$) beobachtet. Der in den 250 μ l-Reaktoren gebildete einkernige Komplex $[(Ni/Co)(H_3DPBP)(H_2O)_4]$ wird hier als Nebenphase beobachtet, kann durch Waschen mit Wasser aber vollständig entfernt werden.



Abbildung 57:
2ml-Reaktor.

3.6 CAU-46 und CAU-47 ($[Ni_2(H_4TPPE)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$) und $[Co_2(H_4TPPE)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$) kristallisieren in derselben Raumgruppe mit ähnlichen Zellparametern, weisen aber einen signifikanten Unterschied auf: Während die anorganische Baueinheit in CAU-46 von isolierten Ni_2O_{10} -Dimeren gebildet wird, sind die Co_2O_{10} -Dimeren in CAU-47 über Wassermoleküle zu zickzackförmigen Ketten verknüpft (Abb. 58). Dies führt zu einer höheren Dichte des Gerüstes (1.59 g/cm^3 in CAU-46 vs. 1.63 g/cm^3 in CAU-47) und zur Bildung isolierter Kavitäten anstelle von durchgängigen 1D-Poren (Abb. 59a und 59b).

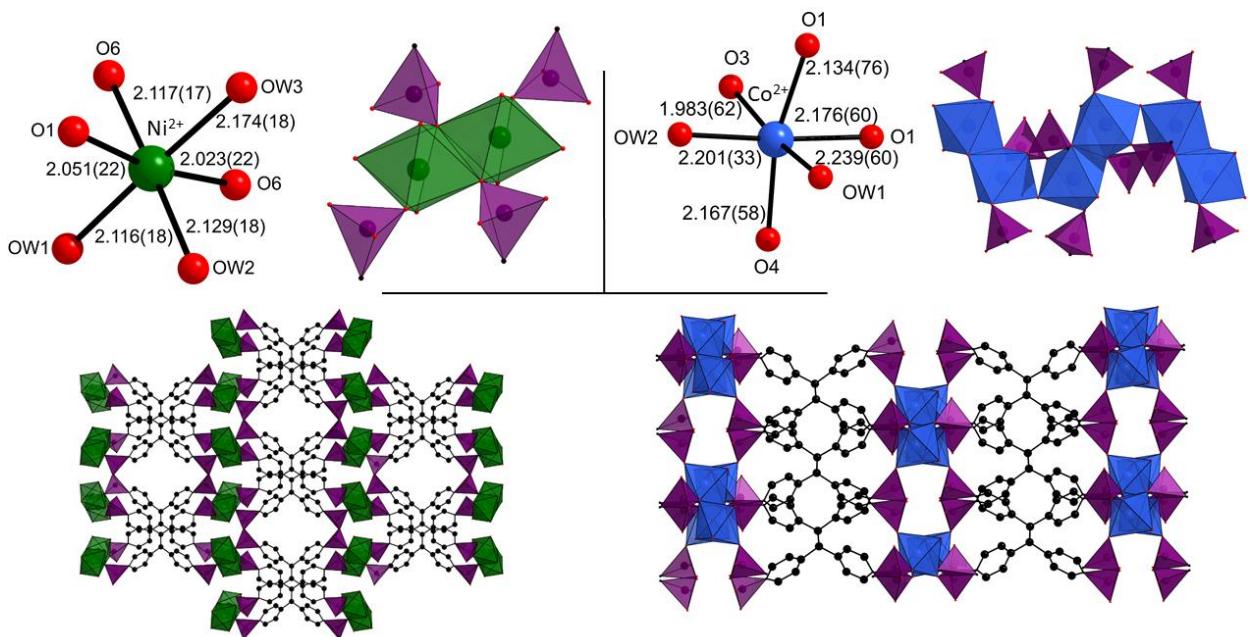


Abbildung 58: Vergleich der anorganischen Baueinheiten und der Kristallstrukturen von CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

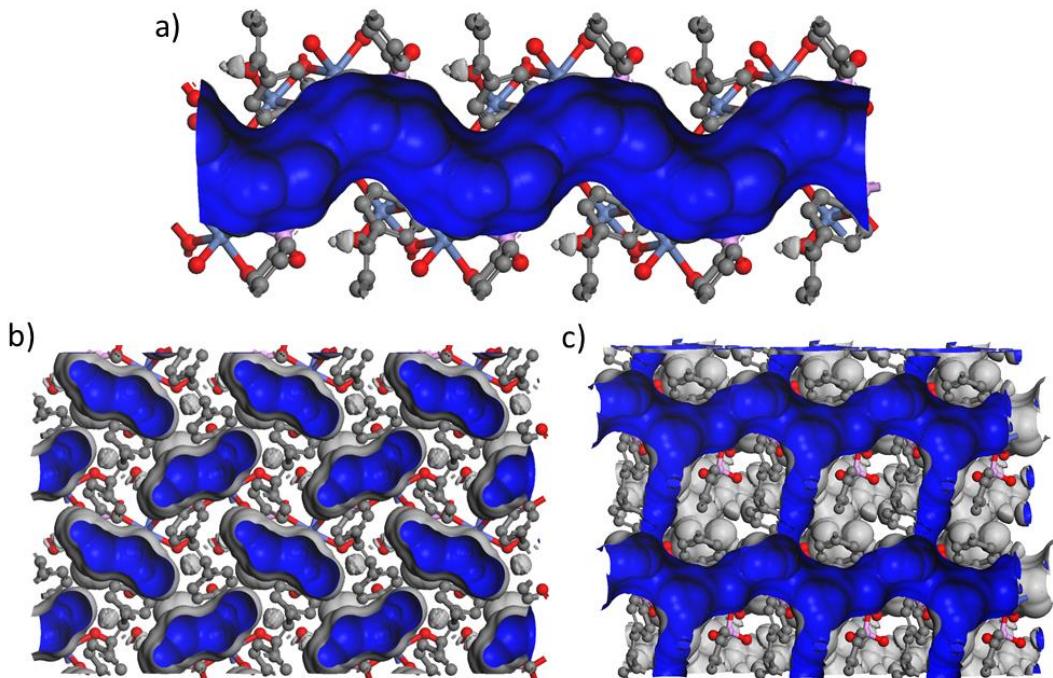


Abbildung 59: Connolly-Oberflächen der Verbindungen a) CAU-46, b) CAU-47 und c) M-CAU-48. Für die Berechnung der Oberfläche wurde Wasser mit einem kinetischen Durchmesser von 2,6 Å als Probemolekül verwendet.

3.7 In 30 ml-Reaktoren (Abb. 60) wird bei Einsatz von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Synthese die Bildung eines röntgenamorphen Produktes beobachtet, während bei Einsatz von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ der neue MOF Co-CAU-48 entsteht. Ni-CAU-48 ist über thermische Aktivierung von CAU-46 zugänglich, während CAU-47 bei thermischer Aktivierung eine Phase unterschiedlicher Kristallinität bildet, dessen Kristallstruktur nicht bestimmt werden konnte.



Abbildung 60:
30ml-Reaktor.

3.8 Die Strukturmodelle der MOFs CAU-46, -47 und Co-CAU-48 konnten aus Elektronenbeugungsdaten erhalten werden. Die Kristallstrukturen von CAU-46 und -47 konnten mit der Rietveld-Methode verfeinert werden, während für M-CAU-48 das Kristallsystem und Zellparameter mittels Pawley-Fit bestätigt und verfeinert wurden.

3.9 Die Struktur von M-CAU-48 enthält tetraedrisch umgebene Metallzentren, die isoliert oder in kantenverknüpften Dimeren vorliegen. Diese werden über Phosphonatgruppen des Linkermoleküls zu einem 1D-Band verknüpft (Abb. 61). Das relativ offene Gerüst bildet ein 2D-Poresystem aus (Abb. 59c).

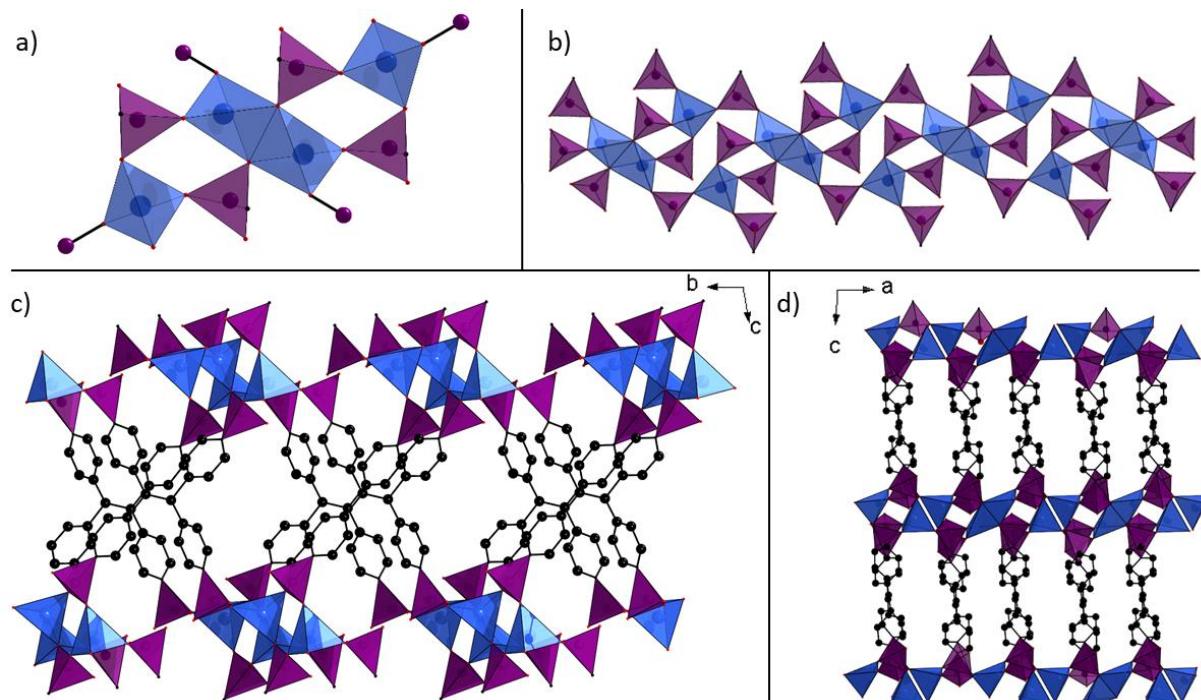


Abbildung 61: Kristallstruktur von M-CAU-48 ($\text{M}^{2+}=\text{Ni, Co}$), a) isolierte und dimere MO_4 -Tetraeder, b) 1D-Band aus MO_4 -Tetraeder, c) Blick auf die Kristallstruktur entlang [100], d) Blick entlang [010].

Zusammenfassung

Tabelle 9: Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni-CAU-48 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Co-CAU-48 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Summenformel	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{30}\text{P}_4$ O_{18}	$\text{CoC}_{26}\text{H}_{30}\text{P}$ O_{18}	$\text{Ni}_2\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{P}_4$ O_{22}	$\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{P}_4$ O_{19}	$\text{Ni}_2\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{P}$ O_{21}	$\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{36}$ P_4O_{18}
Struktur-bestim-mung	Röntgen-einkristall-daten	Röntgen-einkristall-daten	Elektronen-beugungs-daten	Elektronen-beugungs-daten	Pawley Fit	Pawley Fit
Raum-gruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2/c$	$P-1$	$P-1$
a [Å]	6.0782(8)	6.0714(9)	29.249(1)	29.409(3)	9.8626(4)	9.9376(9)
b [Å]	33.762(4)	33.787(5)	12.1715(3)	10.2500(6)	11.9052(3)	11.918(1)
c [Å]	7.6777(9)	7.663(1)	9.9211(2)	10.7076(6)	14.9973(8)	15.907(2)
α [°]	90	90	90	90	107.726(2)	107.664(6)
β [°]	96.429(2)	96.502(4)	96.797(2)	90.358(7)	91.170(3)	91.64(1)
γ [°]	90	90	90	90	97.737(2)	96.97(1)
Zellvolu-men [Å ³]	1565.6(3)	1562.0(4)	3507.13(17)	3227.7(4)	1658.54(12)	1687.1(3)
Z	4	4	4	4	4	4
Gesamte /unabh. Reflexe, R_{int}	19196, 3845, 0.0458	16145, 2860, 0.1237				
R_1 , wR_2 [$ I > 2\sigma(I)$]	0.043, 0.0893	0.0768, 0.1338				
GoOF	1.064	1.047				
R_{wp}			4.39	3.26	2.311	1.827
R_{Bragg}			1.11	0.85		

3.10 Um die Analyse der zugrundeliegenden Strukturmotive zu vereinfachen und strukturelle Beziehungen aufzudecken, wurde eine topologische Analyse durchgeführt. Diese ergab für CAU-46 ein binodales 4,4-c-Netz des PtS-Typs. Für CAU-47 wurde ein tetranodales 3,3,4,8-c-Netz und für M-CAU-48 ein octanodales Netz gefunden. Die topologische Darstellung der Strukturen ist in Abb. 62 gezeigt.

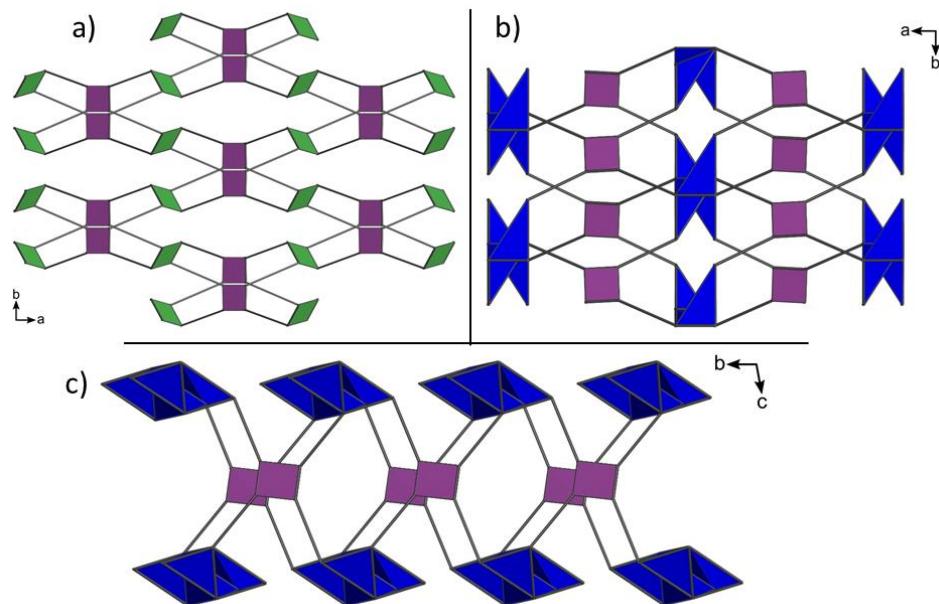


Abbildung 62: Topologische Darstellungen für a) CAU-46, b) CAU-47 und c) M-CAU-48. Das graue Quadrat repräsentiert den TPPE-Liganden.

3.11 Aus den vereinfachten Strukturdarstellungen wurde das jeweilige Strukturmotiv abgeleitet, welche in Abb. 63 analog zu den Metallphosphonat-Strukturmotiven in Abb. 25 dargestellt sind. Damit war die Vorgabe des Strukturmotivs durch die Geometrie des Linkermoleküls erfolgreich, auch wenn die strukturelle Variabilität der $\text{H}_4\text{TPPE}^{4-}$ -basierten MOFs aufgrund der verschiedenen anorganischen Baueinheiten recht hoch ist.

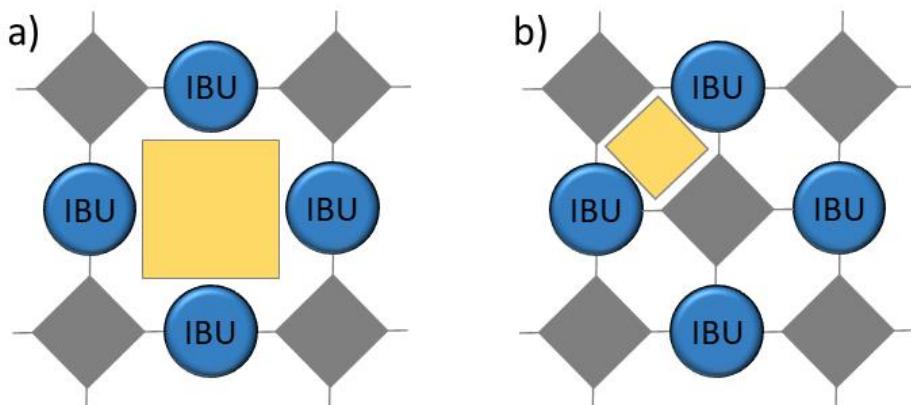


Abbildung 63: Strukturmotiv von a) CAU-46 und b) von CAU-47 und M-CAU-48. Das graue Quadrat repräsentiert den TPPE-Liganden.

3.12 Die Sorptionsuntersuchungen zeigten in Übereinstimmung mit den Connolly-Oberflächen (Abb. 59) eine Zugänglichkeit der MOFs für Wasser. Es wurden Aufnahmekapazitäten von 126 mg/g (CAU-46), 105 mg/g (CAU-47), 210 mg/g (Ni-CAU-48) und 109 mg/g (Co-CAU-48) gemessen (Abb. 64). Hierfür wurden CAU-46 und CAU-47 bei 80 °C, M-CAU-48 bei 120 °C für 16h unter Vakuum behandelt. Die genaue Auswertung der Sorptionsisothermen erwies sich als schwierig, da die jeweiligen Verläufe nur bedingt mit der entsprechenden Kristallstruktur interpretiert werden können. Dies kann auf verschiedene Einflüsse zurückgeführt werden, darunter nur partielle Aktivierung aufgrund milder Aktivierungsbedingungen, Desorption von koordinierenden Wassermolekülen, hydrophile Adsorptionsstellen ($-\text{PO}_3\text{H}^-$ -Gruppen), texturelle Porosität und ein geringer Porendurchmesser. Auch die strukturelle Flexibilität der Verbindungen kann eine Rolle spielen. Diese Flexibilität wird durch die VT-PXRD-Messungen verdeutlicht, beispielsweise weist Co-CAU-48 bei thermischer Behandlung vier Phasen vor der thermischen Zersetzung auf (Abb. 65). Trotz alledem konnte eine reversible Aufnahme von Wasser unter Erhalt der Kristallstruktur nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

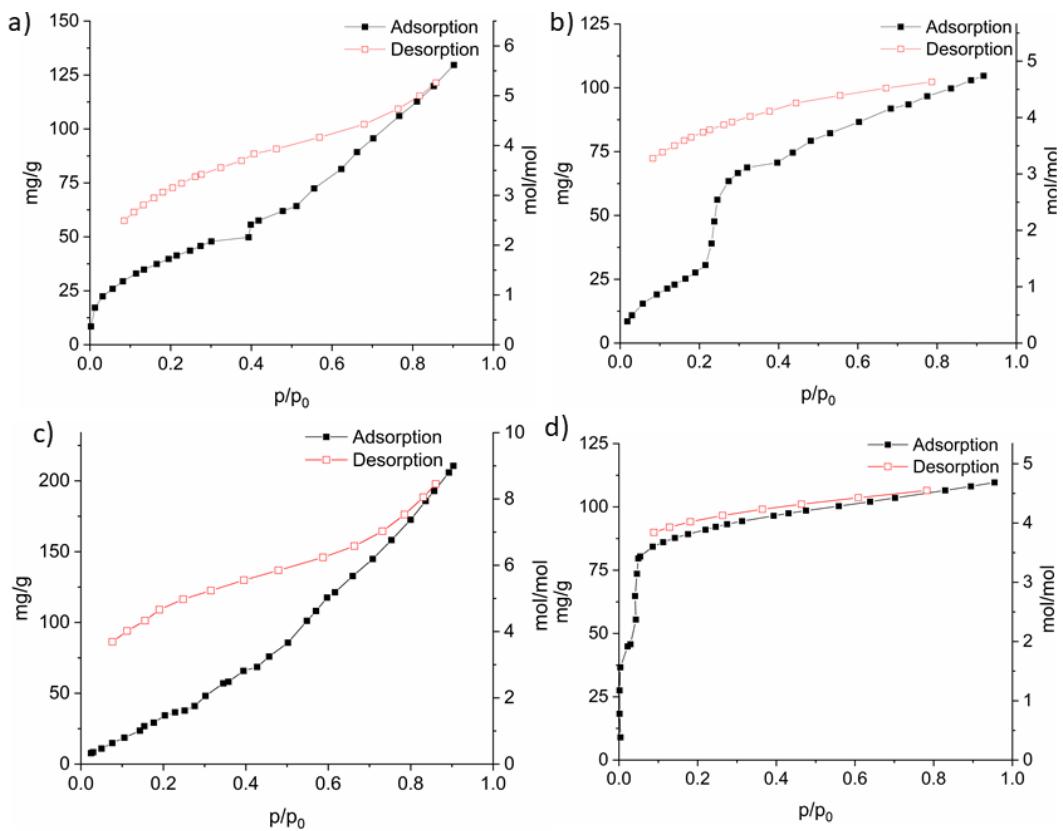


Abbildung 64: Wassersorptionsisothermen von a) CAU-46, b) CAU-47, c) Ni-CAU-48, d) Co-CAU-48.

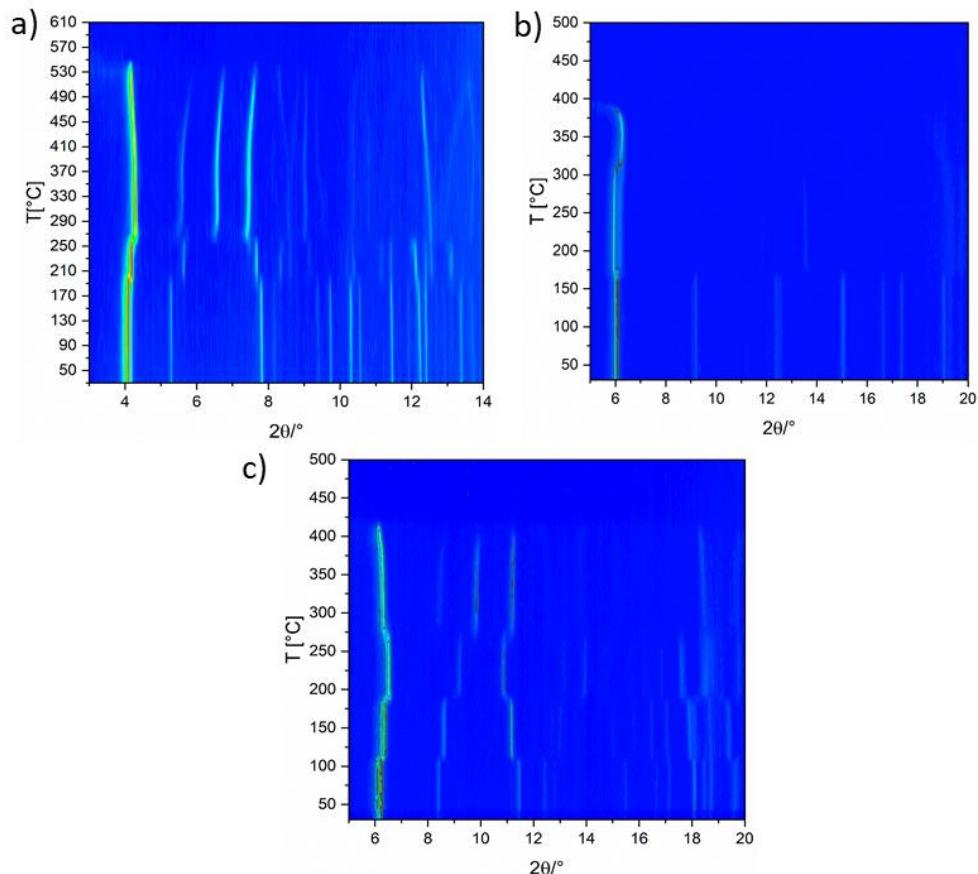


Abbildung 65: VT-PXRD-Messungen von a) CAU-46, b) CAU-47 und c) Co-CAU-48.

V. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Liganden mit drei oder vier Schwefelsäure- oder Phosphonsäurefunktionen Metallphosphonatosulfonate bilden können. Für eine Einordnung und Diskussion müssen die Kristallstrukturen häufig vereinfacht werden, da diese Substanzklasse die strukturelle Vielfalt und tendenziell komplexeren Strukturen der Metallphosphonate übernimmt. Ganz allgemein ähneln viele Aspekte dieser Chemie (wasserbasierte Synthesen, komplexe, dichte Strukturen, Wassermoleküle in der Koordinationssphäre der Metallzentren) sehr der Phosphonatchemie. Metallphosphonatosulfonate stellen also keine eigene Substanzklasse dar, sondern bestenfalls eine Untergruppe der Metallphosphonate.

Weiterhin lässt sich festhalten, dass die Synthese von kristallinen Metallphosphonaten mit unkoordinierten Sulfonatgruppen zwar möglich ist, aber sehr selten gelingt. Um dieses Problem zu beheben, sollten deutlich aufwändigeren Liganden synthetisiert werden, die zum einen die Bildung poröser Verbindungen begünstigen, zum anderen Sulfon- und Phosphonsäurefunktionen räumlich stark voneinander trennen. Beispiele für solche (nach jetzigem Stand literaturunbekannte) Liganden sind in Abbildung 66 gezeigt.

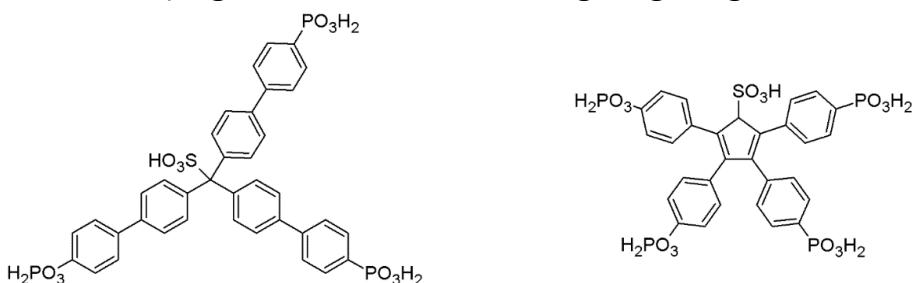


Abbildung 66: Literaturunbekannte Phosphonosulfonsäuren, die potenziell wertvolle Liganden für die Synthese von MOFs darstellen.

Aus den in Abbildung 66 gezeigten Liganden können Verbindungen hergestellt werden, die hohes Potenzial im Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten azider Festkörper bieten.

Die Substanzklasse der Metalltetraphosphonate wurde um drei neue Strukturen bereichert, was die strukturelle Vielfalt verdeutlicht. Die Verwendung einer Tetraphosphonsäure zur Unterbrechung des Schichtmotivs ist prinzipiell erfolgreich. Als problematisch erwiesen sich die strukturelle Flexibilität bei thermischer Behandlung, die zu vielen Phasenumwandlungen führte. Dies wurde u.a. in den Verbindungen CAU-46 und -47 beobachtet. Zurückzuführen ist dies auf den hohen Wassergehalt in der Koordinationssphäre der Metallzentren:

Wird das Wasser entfernt, kann sich die Koordinationsgeometrie und auch die gesamte Struktur ändern. Da das Wasser nicht allzu stark gebunden ist, können schon relativ milde Aktivierungsbedingungen zu strukturellen Umlagerungen führen. Für die Synthese poröser Metallphosphonate haben sich wasserbasierte Synthesen allerdings bewährt, nicht zuletzt durch die benötigten hohen Reaktionstemperaturen. Die Verwendung von anderen hochsiedenden Lösungsmitteln wie *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP) hat bisher nur zum Einbau von Solvensmolekülen in die Struktur geführt,^[157] was zur Lösung des Stabilitätsproblems und Erhöhung der Porosität auch nicht viel beiträgt. Die Verwendung von härteren Kationen wie Al^{3+} oder Zr^{4+} könnte aber sowohl der Stabilität der gebildeten Verbindungen zuträglich sein als auch die strukturelle Vielfalt eindämmen, was für die Charakterisierung ein großer Vorteil ist.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass selbst mit dem relativ großen Liganden H_8TPPE nur Verbindungen mit sehr kleinen Poren erhalten werden. Um wirklich poröse Festkörper mit allen nutzbaren Vorteilen zu synthetisieren, müssen die Liganden deutlich vergrößert werden. Dies erhöht durchaus den Aufwand in der Ligandensynthese. Wenn Metallphosphonate aber jemals mit Metallcarboxylaten im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeiten gleichziehen wollen, ist dies unabdingbar. Die Zukunft der Metallphosphonatchemie liegt in Liganden, wie in Abbildung 67 gezeigt, mit räumlich klar voneinander getrennten Phosphonsäurefunktionen und vielen Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung.

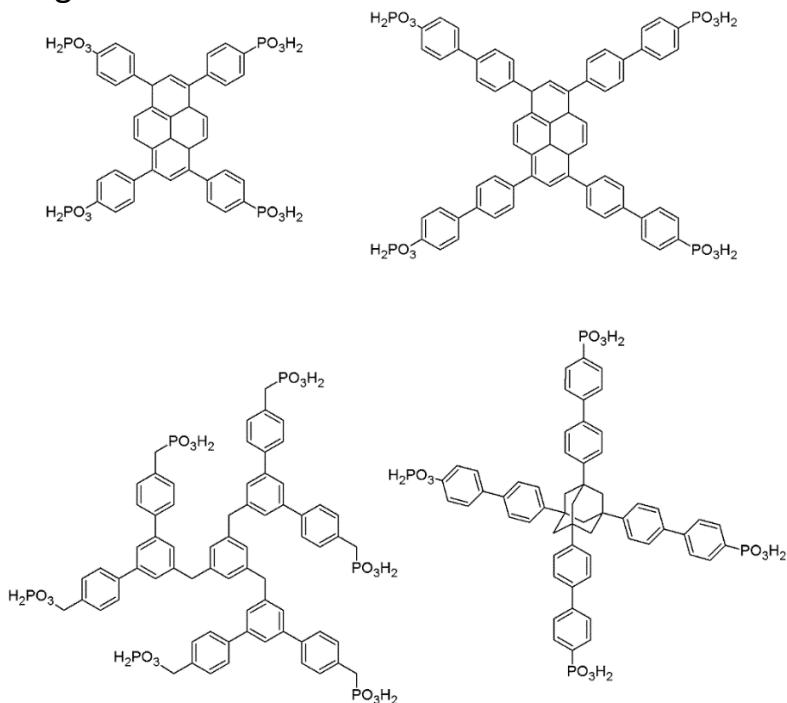


Abbildung 67: Literaturunbekannte Phosphonsäuren, die potenziell wertvolle Liganden zur Synthese von porösen Metallphosphonaten darstellen.

VI. Anhang

1. Supporting Information der Veröffentlichungen

Z. Anorg. Allg. Chem. **2019** · ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: Five New Coordination Polymers with a Bifunctional Phosphonate-Sulfonate Linker Molecule
Author(s): S. Wöhlbrandt, O. Beyer, H. Reinsch, A. Kentaro Inge, E. Svensson Grape, U. Lüning, N. Stock*
Ref. No.: z201900056

Supporting Information

Content

1. Phase purity of the title compounds	2
2. Voids in the structure of 2	5
3. Detailed structure description of the coordination environment of the barium ions in title compound 4	6
4. Coordination environments of the cations in the title compounds 1, 3 and 5 7	
5. Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compounds	10
6. Valence sum calculations	14
7. High-Throughput Investigations	15

1. Phase purity of the title compounds

Phase purity of compounds **1**, **2** and **5** was demonstrated by comparison of a simulated and measured PXRD pattern. Compound **3** was only obtained as a side product during the synthesis of compound **4**. Thus no PXRD pattern was recorded. The final Rietveld plot for **4** is shown in the manuscript.

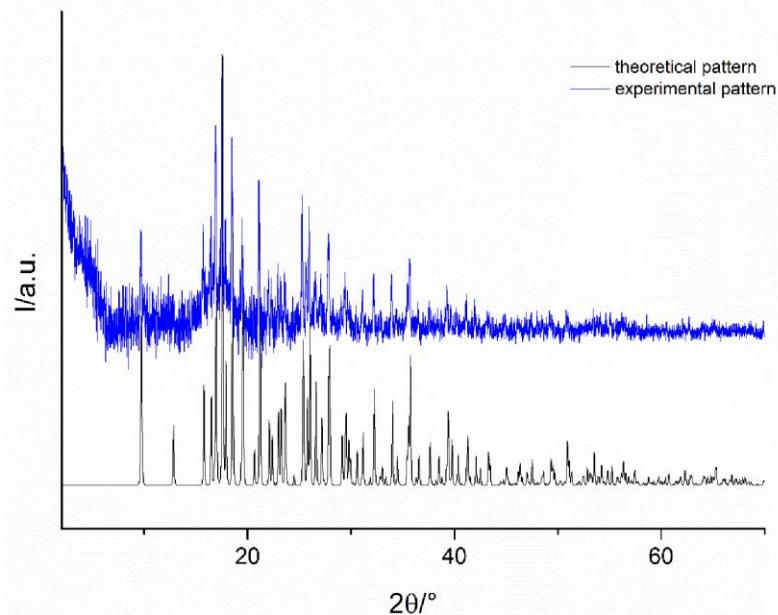


Figure S1: Measured and calculated PXRD pattern for **1** ($[\text{Mg}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_6]$).

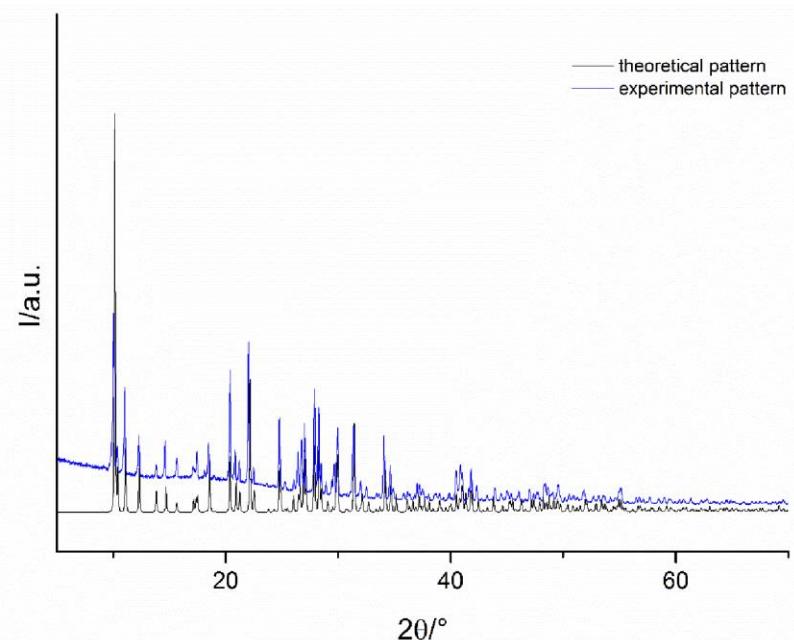


Figure S2: Measured and calculated PXRD pattern for **2** ($[\text{Pb}_4((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})_3]$).

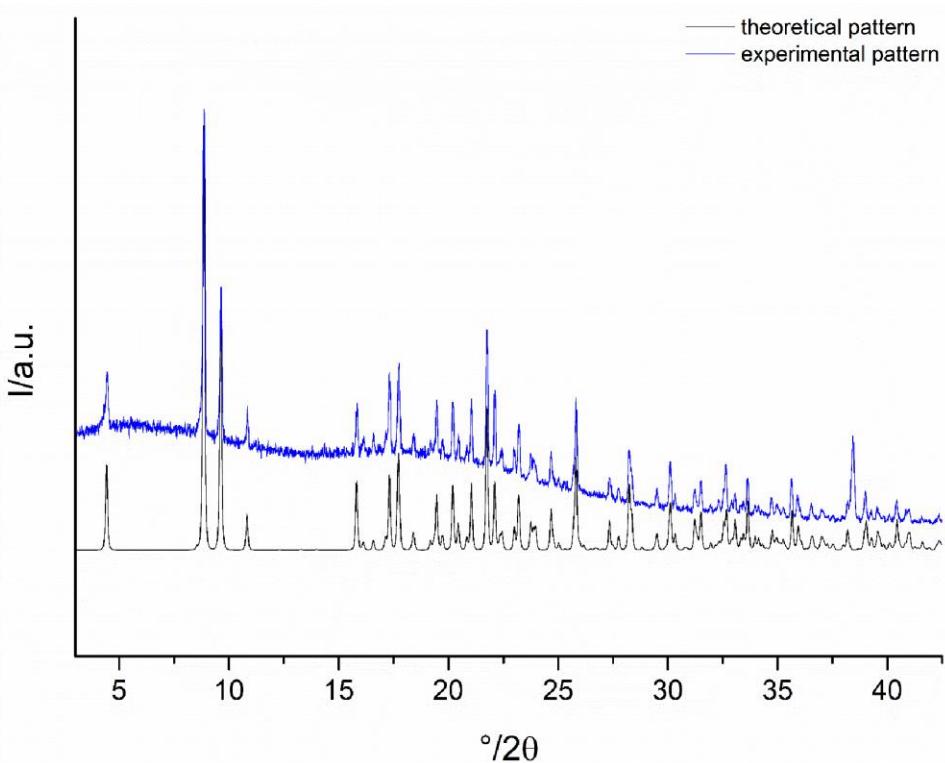


Figure S3: Measured and calculated PXRD pattern for **5** ($[\text{Cd}_{2.5}((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_7]$).

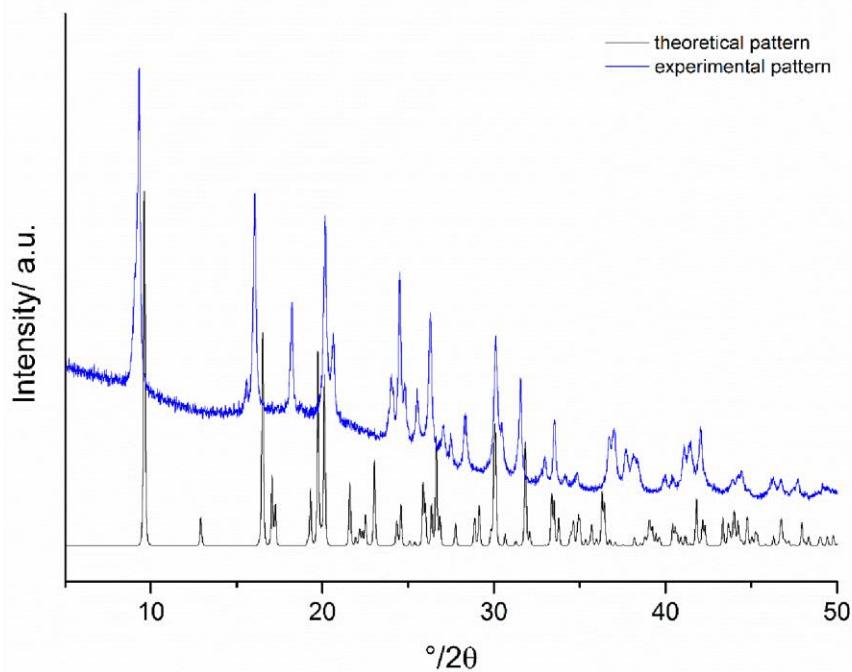


Figure S4: Measured pattern of 4 and calculated pattern of **3** ($[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{PO}_3](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$)

2. Voids in the structure of 2

During the structure determination of **2**, electron density was observed that could not be assigned to solvent molecules used in the synthesis and washing process. The electron density is located in voids and structure refinement was carried out using the SQUEEZE option in PLATON.

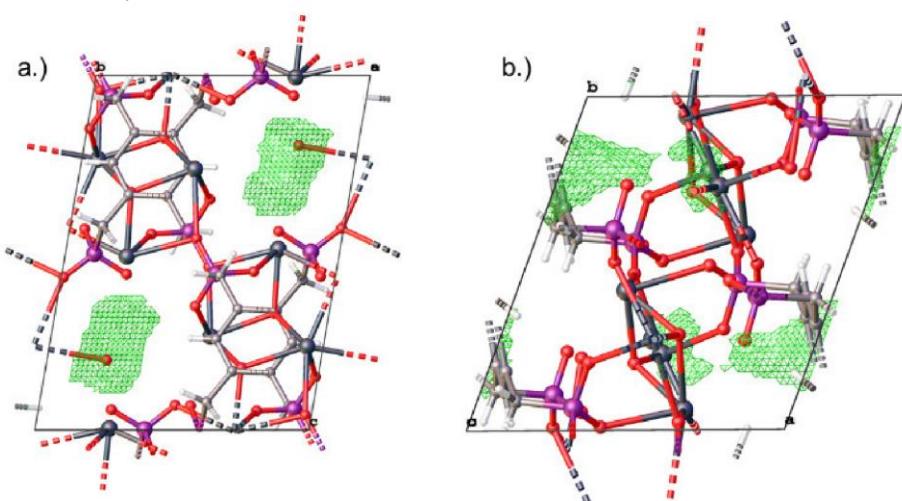


Figure S5: Voids in the structure of **2**. a): view along c-axis, b): view along b-axis.

3. Detailed structure description of the coordination environment of the barium ions in title compound 4

The Ba^{2+} ions are nine-fold coordinated by oxygen atoms from two water molecules and seven oxygen atoms from the $(\text{SIP})\text{O}_3$ groups of five different linker molecules. One linker molecules connects 10 Ba^{2+} ions.

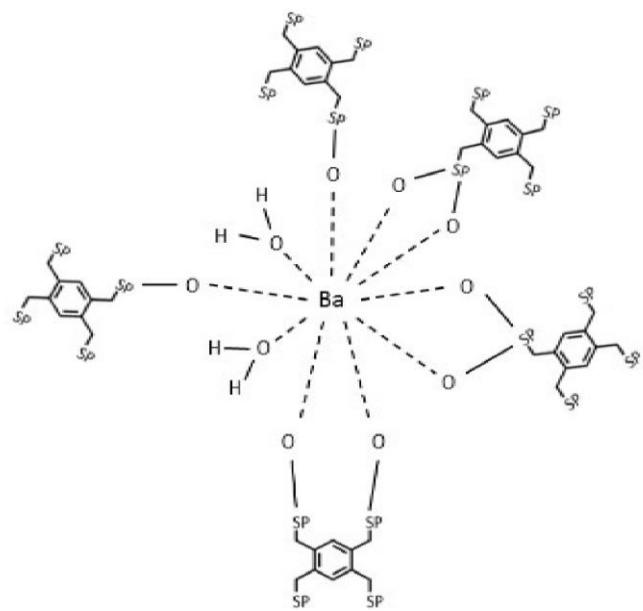


Figure S6: Scheme of the coordination environment of the Ba^{2+} atom in 4

4. Coordination environments of the cations in the title compounds **1, **3** and **5****

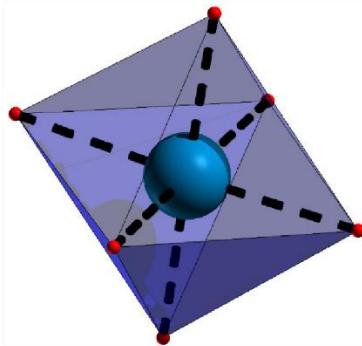


Figure S7: Coordination environment of the Mg^{2+} ion center in **1**. The detailed bond lengths are provided in Table 1.

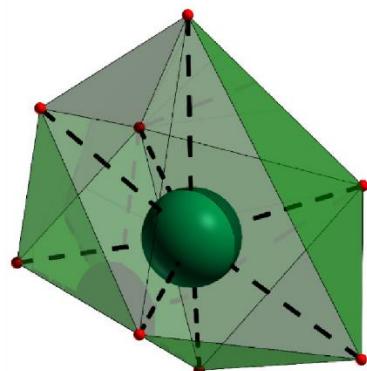


Figure S8: Coordination environment of the Ba^{2+} ion in **3**. The detailed bond lengths are provided in Table 3.

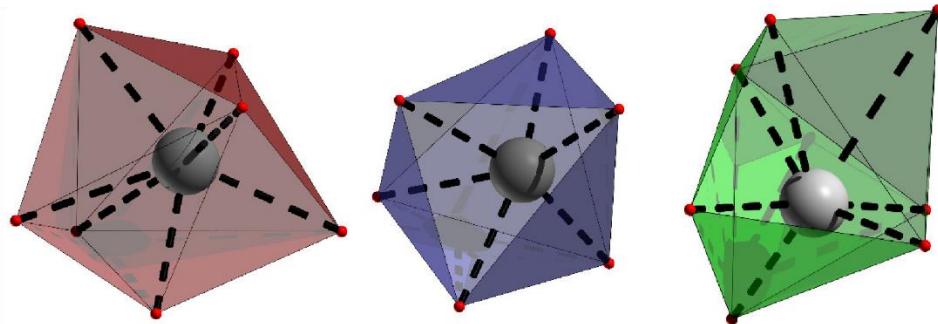


Figure S9: Coordination environment of the Cd1 (left), Cd2 (middle) and Cd3 (right) ion in **5**. The detailed bond lengths are provided in Table 4.

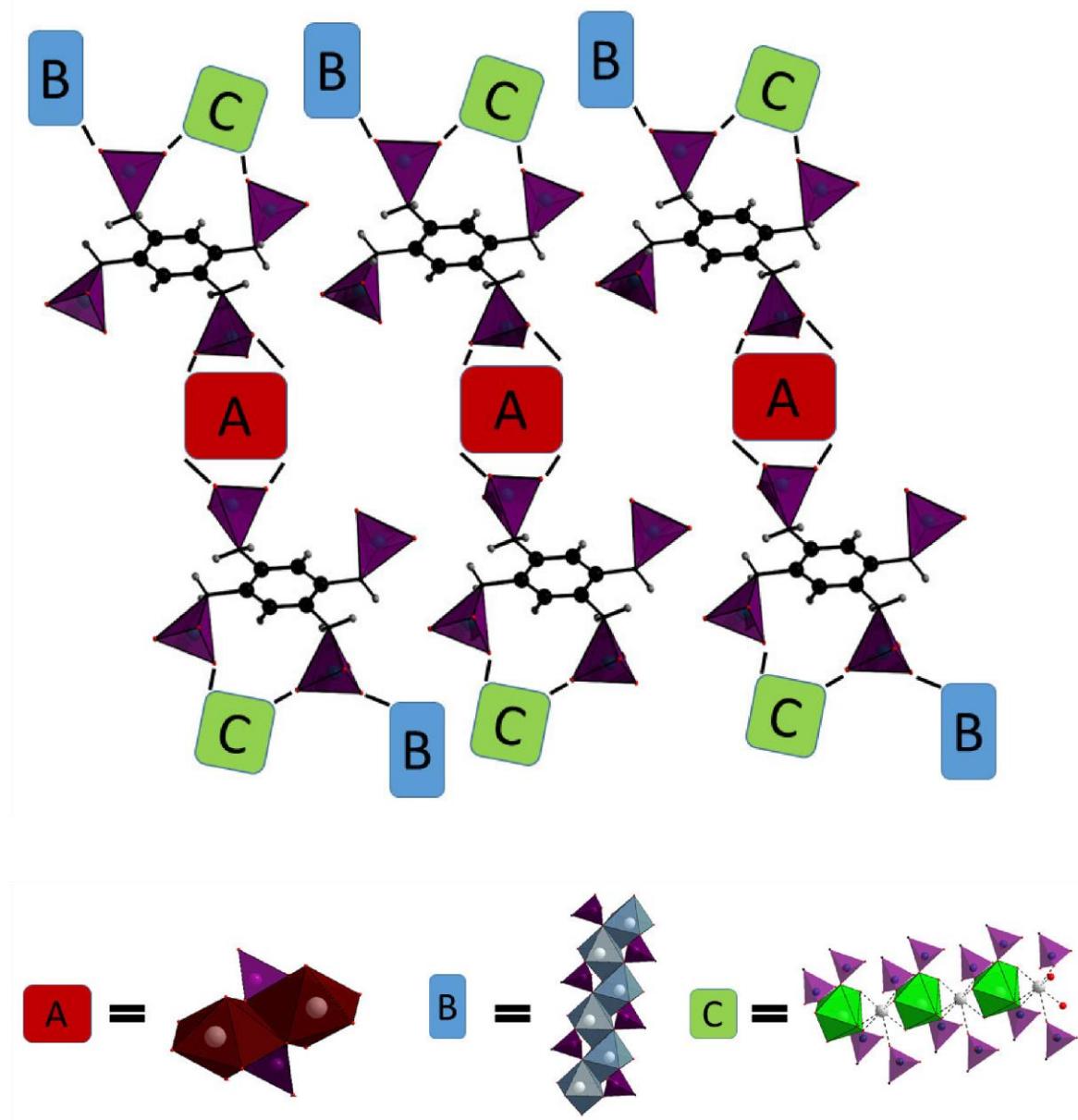


Figure S10: Schematic representation of the distribution of the inorganic building units throughout the structure of **5** ($[\text{Cd}_{2,5}((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_7]$).

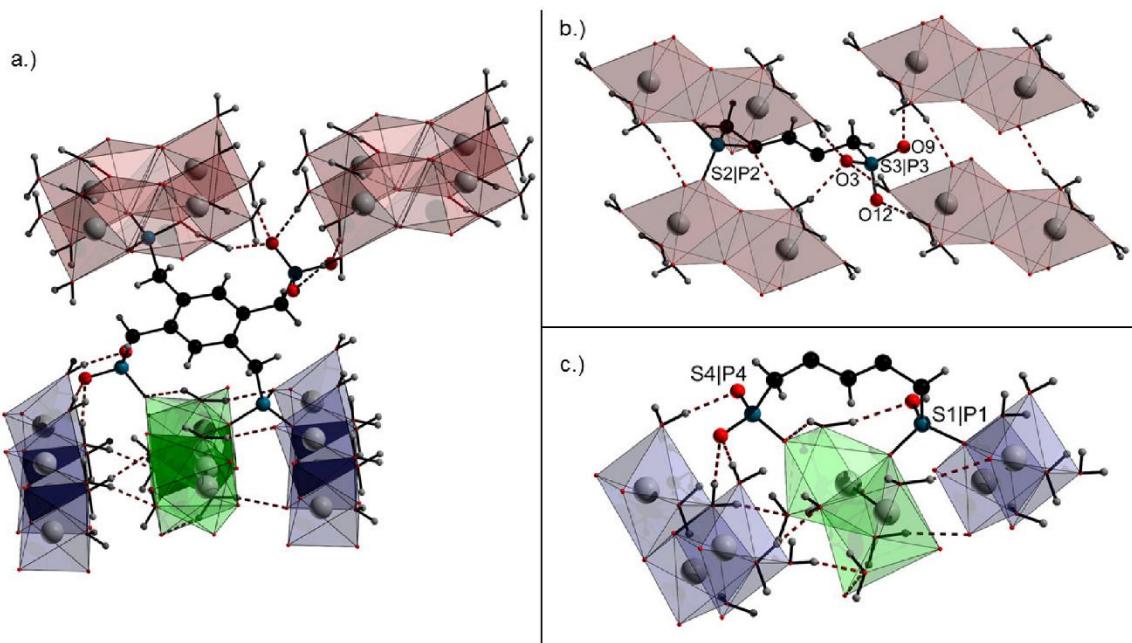


Figure S11: Hydrogen bonds present in 5. In a), the whole linker molecule is shown, in b) and c), the linker was cut in half for clarity.

5. Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compounds

Table S1: Selected bond lengths [Å] for **1** ($[\text{Mg}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_6]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Mg1	O1	2.019(2)	S1 P1	O1	1.458(2)
	O2	2.055(2)		O2	1.467(2)
	O6	2.063(2)		O3	1.499(3)
	O7	2.083(2)		C5	1.793(3)
	O8	2.041(2)		S2 P2	1.465(2)
	O9	2.072(2)		O4	1.466(2)
				O6	1.448(2)
				C4	1.791(3)

Table S2: Hydrogen bonds and respecting lengths for **1** ($[\text{Mg}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_6]$).

Donor	Acceptor	D-H [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O9	O5	0.86(5)	2.833(3)	165(4)
O9	O4	0.86(4)	2.752(3)	174(3)
O8	O5	0.73(5)	2.835(3)	171(5)
O8	O3	0.96(5)	2.773(3)	165(4)
O7	O4	0.87	2.812(3)	169

Table S3: Selected bond lengths [Å] for **2** ($[\text{Pb}_4((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})_3]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Pb1	O1	2.45(2)	Pb4	O7	3.085(14)
	O2	3.064(15)		O8	2.467(21)
	O3	2.639(15)		O9	2.661(14)
	O4	2.674(15)		O10	2.667(14)
	O5	3.098(23)		O11	3.034(23)
	O6	2.904(23)		O12	3.036(20)
	O6	2.992(21)		O12	2.837(22)
	O14	2.333(15)		O13	2.902(20)
	O16	3.277(28)		O15	2.337(15)
	O2	2.576(19)		O16	3.247(29)
Pb2	O3	2.555(16)	S1 P1	O1	1.462(17)
	O8	3.195(15)		O2	1.468(17)
	O10	2.825(20)		O3	1.468(16)
	O14	2.439(17)		C9	1.77(3)
	O15	2.408(17)		S2 P2	1.407(21)
	O4	2.757(18)		O4	1.412(18)
Pb3	O7	2.515(19)		O5	1.444(22)
	O9	2.539(16)		O6	1.77(3)
	O13	2.726(20)	S3 P3	C7	1.482(16)
	O14	2.411(17)		O7	1.449(17)
	O15	2.485(17)		O8	1.481(16)
				O9	1.82(3)
			S4 P4	O10	1.418(21)
				O11	1.419(16)
				O12	1.448(22)
				C10	1.82(3)

Table S4: Selected bond lengths [Å] for **3** ($[\text{Ba}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ba1	O2	2.324(15)	S1 P1	O1	1.466(14)
	O3	3.12(1)		O3	1.451(17)
	O4	2.389(12)		O5	1.455(13)
	O5	2.752(16)		C3	1.776(15)
	O5	3.203(16)		S2 P2	1.476(13)
	O6	2.564(14)		O7	1.499(17)
	O7	2.835(14)		O8	1.486(17)
	O8	2.505(17)		C4	1.816(16)

Table S5: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances for **3** ($[\text{Ba}_2(\text{H}_2(\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$).

Donor	Acceptor	D···A [Å]
O6	O1	2.776(23)
O6	O3	2.864(21)
O6	O2	2.98(2)
O2	O1	2.891(21)
O2	O4	2.676(17)
O2	O5	2.924(21)
O2	O8	2.934(25)

Table S6: Selected bond lengths [Å] for **4** ($[\text{Ba}_2((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{H}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_4]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ba1	O1	3.041(16)	S5 P5	O1	1.541(21)
	O2	2.709(19)		O2	1.497(19)
	O3	2.721(19)		O3	1.458(19)
	O4	2.902(29)		C3	1.805(33)
	O5	3.086(21)			

Table S7: Selected bond lengths [\AA] for **5** ($[\text{Cd}_{2.5}((\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]$).

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Cd1	O1	2.323(4)	S1 P1	O8	1.512(5)
	O2	2.288(4)		O10	1.517(5)
	O5	2.353(4)		O11	1.527(4)
	O5	3.054(5)		C13	1.815(5)
	O14	2.294(5)	S2 P2	O1	1.467(4)
	O16	2.268(4)		O2	1.451(4)
	O17	2.215(5)		O5	1.444(5)
	O4	2.373(5)		C7	1.779(5)
	O4	2.384(4)	S3 P3	O3	1.452(5)
	O8	2.127(5)		O9	1.450(5)
Cd2	O11	2.218(4)		O12	1.456(5)
	O11	2.317(4)		C12	1.779(5)
	O15	2.234(5)	S4 P4	O6	1.453(6)
	O6	3.127(5)		O7	1.461(5)
	O10	2.143(5)		O13	1.440(5)
Cd3	O10	2.157(5)		C2	1.781(5)
	O18	2.160(11)			
	O18	2.023(11)			
	O19	2.289(8)			
	O19	2.997(8)			

Table S8: Hydrogen bonds and respecting lengths for **5** ($[\text{Cd}_{2.5}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_7]$).

Donor	Acceptor	D-H [\AA]	D \cdots A [\AA]	D-H \cdots A [$^\circ$]
O4	O19	0.973(18)	2.823(9)	160(5)
O14	O3	0.954(16)	2.796(9)	169(7)
O15	O7	0.962(15)	2.680(7)	174(8)
O15	O13	0.946(18)	2.832(7)	164(6)
O16	O1	0.97(9)	2.882(7)	170(7)
O16	O3	0.73(9)	2.799(8)	153(9)
O17	O9	0.937(19)	2.710(7)	153(5)
O17	O12	0.935(16)	2.773(7)	172(8)
O18	O6	0.99(2)	2.717(9)	151(5)

6. Valence sum calculations

Valence bond analysis was carried out in order to assign the oxygen atoms, which are not part of the linker molecules, to H₂O molecules or OH⁻ / O²⁻ ions. For the H-O-H and H-O⁻ bond, a respecting length of 0.98 Å and 0.7 Å was chosen.

Table S9: Bond valences for the assignment of H₂O molecules or OH⁻ ions in the title compounds.

Atom	O = H ₂ O	O = OH ⁻
1, [Mg₂((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃H)(H₂O)₆]		
O(7)	1,89	2,44
O(8)	1,93	2,48
O(9)	1,9	2,45
2, [Pb₄((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃)(OH)₃]		
O(13)	2,79	2,02
O(14)	2,95	2,18
O(15)	2,9	2,13
3, [Ba₂(H₂(O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃)(OH)(H₂O)]		
O(2)	2,44	1,77
O(6)	2,01	1,34
4, [Ba₂((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-H₂PO₃H)(H₂O)₄]^a		
O4	1,73 ^a	2,28 ^a
Ow2	1,66 ^a	2,21 ^a
5, [Cd_{2,5}((O₃S-CH₂)₃-C₆H₂-CH₂PO₃H)(H₂O)₇]		
O(4)	2,10	2,65
O(5)	2,04	2,57
O(14)	1,89	2,44
O(15)	1,95	2,5
O(19)	1,74	2,31

^a no assignment was possible, which is probably due to the quality of the structure refinement. The crystal structure was determined from powder X-ray diffraction data using the Rietveld method.

7. High-Throughput Investigations

High-Throughput No. 1

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Metal salt	
3	HCl	2
4	NaOH	2

Employed Metal salt	ratio			V	L	LM	Mass	Volume	EtOH	H2O
	1	2	3	4	[μ L]	[μ mol]	[%]	[mg]	[μ L]	[μ L]
1 CuCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,0	0,0
2 NiCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,9	0,0
3 MgCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,4	0,0
4 ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,5	0,0
5 SnCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,7	0,0
6 MnSO ₄ ·1H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,0	0,0
7 CoCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,9	0,0
8 CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	1,7	0,0
9 BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	2,9	0,0
10 SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,2	0,0
11 Pb(NO ₃) ₂	1	1	0	0	200	12	0	5,1	4,0	0,0
12 Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,7	0,0
13 CuCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	4,1	0,0
14 NiCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	5,7	0,0
15 MgCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	4,9	0,0
16 ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	6,9	0,0
17 SnCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	5,4	0,0
18 MnSO ₄ ·1H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	4,1	0,0
19 CoCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	5,7	0,0
20 CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	3,5	0,0
21 BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	5,9	0,0
22 SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	6,4	0,0
23 Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,9	0,0
24 Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,4	0,0
25 CuCl ₂ ·2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	6,1	0,0
26 NiCl ₂ ·6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	8,6	0,0
27 MgCl ₂ ·6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	7,3	0,0
28 ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	10,4	0,0
29 SnCl ₂ ·2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	8,1	0,0
30 MnSO ₄ ·1H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	6,1	0,0
31 CoCl ₂ ·6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	8,6	0,0
32 CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	5,2	0,0
33 BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	8,8	0,0
34 SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	9,6	0,0

Supporting Information der Veröffentlichungen

35	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	0	5,1	11,9	0,0	0,0	0	200
36	Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	11,1	0,0	0,0	0	200
37	CuCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	4,1	0,0	0,0	100	100
38	NiCl ₂ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	5,7	0,0	0,0	100	100
39	MgCl ₂ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	4,9	0,0	0,0	100	100
40	ZnSO ₄ *7H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	6,9	0,0	0,0	100	100
41	SnCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	5,4	0,0	0,0	100	100
42	MnSO ₄ *1H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	4,1	0,0	0,0	100	100
43	CoCl ₂ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	5,7	0,0	0,0	100	100
44	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	3,5	0,0	0,0	100	100
45	BaCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	5,9	0,0	0,0	100	100
46	SrCl ₂ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	6,4	0,0	0,0	100	100
47	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,9	0,0	0,0	100	100
48	Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,4	0,0	0,0	100	100

High-Throughput No. 2

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Metal salt	
3	HCl	2
4	NaOH	2

Employed Metal salt	ratio			V	L	LM	Mass	Volume	EtOH	H2O
	1	2	3	4	[µL]	[µmol]	[%]	[mg]	[µL]	[µL]
49 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	3,5	0,0
50 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	5,2	0,0
51 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	7,0	0,0
52 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	3,5	0,0
53 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	3	0	0	200	12	50	5,1	5,2	0,0
54 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	7,0	0,0
55 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	3,5	0,0
56 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	5,2	0,0
57 CaSO ₄ *0,5H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	7,0	0,0
58 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	5,9	0,0
59 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	8,8	0,0
60 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	11,7	0,0
61 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	5,9	0,0
62 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	50	5,1	8,8	0,0
63 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	11,7	0,0
64 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	5,9	0,0
65 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	8,8	0,0
66 BaCl ₂ *2H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	11,7	0,0
67 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,4	0,0
68 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	11,1	0,0
69 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	14,8	0,0
70 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,4	0,0
71 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	3	0	0	200	12	50	5,1	11,1	0,0
72 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	14,8	0,0
73 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	7,4	0,0
74 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	11,1	0,0
75 Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	14,8	0,0
76 Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,9	0,0
77 Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	0	5,1	11,9	0,0
78 Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	0	200	12	0	5,1	15,9	0,0
79 Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	25	5,1	7,9	0,0
80 Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	25	5,1	11,9	0,0
81 Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	0	200	12	25	5,1	15,9	0,0
82 Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,9	0,0
83 Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	50	5,1	11,9	0,0

Supporting Information der Veröffentlichungen

84	Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	0	200	12	50	5,1	15,9	0,0	0,0	100	100
85	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	75	5,1	7,9	0,0	0,0	150	50
86	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	75	5,1	11,9	0,0	0,0	150	50
87	Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	0	200	12	75	5,1	15,9	0,0	0,0	150	50
88	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	100	5,1	7,9	0,0	0,0	200	0
89	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	100	5,1	11,9	0,0	0,0	200	0
90	Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	0	200	12	100	5,1	15,9	0,0	0,0	200	0
91	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	25	5,1	7,9	0,0	0,0	50	150
92	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	25	5,1	11,9	0,0	0,0	50	150
93	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,9	0,0	0,0	100	100
94	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	50	5,1	11,9	0,0	0,0	100	100
95	Pb(NO ₃) ₂	1	2	0	0	200	12	75	5,1	7,9	0,0	0,0	150	50
96	Pb(NO ₃) ₂	1	3	0	0	200	12	75	5,1	11,9	0,0	0,0	150	50

High-Throughput No.3

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Pb(OAc) ₂	
3	HCl	2
4	NaOH	2

Employed Metal salt	ratio				V [μL]	L [μmol]	LM [%]	Mass [mg]	Volume [μL]	EtOH [μL]	H ₂ O [μL]
	1	2	3	4							
97 Pb(OAc) ₂	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,8	0,0	0,0
98 Pb(OAc) ₂	1	3	0	0	200	12	0	5,1	11,7	0,0	0,0
99 Pb(OAc) ₂	1	4	0	0	200	12	0	5,1	15,6	0,0	0,0
100 Pb(OAc) ₂	1	2	0	0	200	12	25	5,1	7,8	0,0	0,0
101 Pb(OAc) ₂	1	3	0	0	200	12	25	5,1	11,7	0,0	0,0
102 Pb(OAc) ₂	1	4	0	0	200	12	25	5,1	15,6	0,0	0,0
103 Pb(OAc) ₂	1	2	0	0	200	12	50	5,1	7,8	0,0	0,0
104 Pb(OAc) ₂	1	3	0	0	200	12	50	5,1	11,7	0,0	0,0
105 Pb(OAc) ₂	1	4	0	0	200	12	50	5,1	15,6	0,0	0,0
106 Pb(OAc) ₂	1	2	0	0	200	12	75	5,1	7,8	0,0	0,0
107 Pb(OAc) ₂	1	3	0	0	200	12	75	5,1	11,7	0,0	0,0
108 Pb(OAc) ₂	1	4	0	0	200	12	75	5,1	15,6	0,0	0,0
109 Pb(OAc) ₂	1	2	0	0	200	12	100	5,1	7,8	0,0	0,0
110 Pb(OAc) ₂	1	3	0	0	200	12	100	5,1	11,7	0,0	0,0
111 Pb(OAc) ₂	1	4	0	0	200	12	100	5,1	15,6	0,0	0,0

High-Throughput No. 4

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Metal salt	
3	AcOH	17,4
4	NaOH	2

Employed Metal salt	ratio				V	L	LM	Mass	Volume	EtOH	H2O
	1	2	3	4	[µL]	[µmol]	[%]	[mg]	[µL]	[µL]	[µL]
112 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	2	120	0	200	12	0	5,1	7,7	82,8	0,0
113 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	3	120	0	200	12	0	5,1	11,6	82,8	0,0
114 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	4	120	0	200	12	0	5,1	15,5	82,8	0,0
115 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	5	120	0	200	12	0	5,1	19,3	82,8	0,0
116 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	6	120	0	200	12	0	5,1	23,2	82,8	0,0
117 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	7	120	0	200	12	0	5,1	27,1	82,8	0,0
118 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	8	120	0	200	12	0	5,1	30,9	82,8	0,0
119 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	9	120	0	200	12	0	5,1	34,8	82,8	0,0
120 ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	10	120	0	200	12	0	5,1	38,7	82,8	0,0
121 Sc ₂ O ₃	1	2	0	0	200	12	0	5,1	3,3	0,0	0,0
122 Sc ₂ O ₃	1	3	0	0	200	12	0	5,1	5,0	0,0	0,0
123 Sc ₂ O ₃	1	4	0	0	200	12	0	5,1	6,6	0,0	0,0
124 Sc ₂ O ₃	1	2	0	0	200	12	50	5,1	3,3	0,0	0,0
125 Sc ₂ O ₃	1	3	0	0	200	12	50	5,1	5,0	0,0	0,0
126 Sc ₂ O ₃	1	4	0	0	200	12	50	5,1	6,6	0,0	0,0
127 Sc ₂ O ₃	1	2	0	0	200	12	100	5,1	3,3	0,0	0,0
128 Sc ₂ O ₃	1	3	0	0	200	12	100	5,1	5,0	0,0	0,0
129 Sc ₂ O ₃	1	4	0	0	200	12	100	5,1	6,6	0,0	0,0
130 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	4,8	0,0	0,0
131 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	7,2	0,0	0,0
132 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	9,6	0,0	0,0
133 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	4,8	0,0	0,0
134 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	50	5,1	7,2	0,0	0,0
135 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	9,6	0,0	0,0
136 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	4,8	0,0	0,0
137 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	7,2	0,0	0,0
138 La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	9,6	0,0	0,0
139 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	6,4	0,0	0,0
140 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	9,6	0,0	0,0
141 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	12,8	0,0	0,0
142 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	6,4	0,0	0,0
143 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	50	5,1	9,6	0,0	0,0
144 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	12,8	0,0	0,0
145 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	6,4	0,0	0,0
146 CrCl ₃ *6H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	9,6	0,0	0,0

Supporting Information der Veröffentlichungen

147	CrCl ₃ *6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	12,8	0,0	0,0	200	0
148	FeCl ₃	1	2	0	0	200	12	0	5,1	3,9	0,0	0,0	0	200
149	FeCl ₃	1	3	0	0	200	12	0	5,1	5,8	0,0	0,0	0	200
150	FeCl ₃	1	4	0	0	200	12	0	5,1	7,8	0,0	0,0	0	200
151	FeCl ₃	1	2	0	0	200	12	50	5,1	3,9	0,0	0,0	100	100
152	FeCl ₃	1	3	0	0	200	12	50	5,1	5,8	0,0	0,0	100	100
153	FeCl ₃	1	4	0	0	200	12	50	5,1	7,8	0,0	0,0	100	100
154	FeCl ₃	1	2	0	0	200	12	100	5,1	3,9	0,0	0,0	200	0
155	FeCl ₃	1	3	0	0	200	12	100	5,1	5,8	0,0	0,0	200	0
156	FeCl ₃	1	4	0	0	200	12	100	5,1	7,8	0,0	0,0	200	0
157	FeCl ₃	1	4	0	0	200	12	0	5,1	15,5	0,0	0,0	0	200
158	FeCl ₃	1	6	0	0	200	12	0	5,1	23,2	0,0	0,0	0	200
159	FeCl ₃	1	8	0	0	200	12	0	5,1	30,9	0,0	0,0	0	200

High-Throughput No.5

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Metal salt	
3	AcOH	17,4
4	NaOH	2

Employed Metal salt	ratio				V [µL]	L [µmol]	LM	Mass [mg]	Volume [µl]	EtO H H2 O	
	1	2	3	4							
160 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	2	120	0	20	0	12	0	5,1	7,7	82,8 0,0
161 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	3	120	0	20	0	12	0	5,1	11,6	82,8 0,0
162 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	4	120	0	20	0	12	0	5,1	15,5	82,8 0,0
163 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	5	120	0	20	0	12	0	5,1	19,3	82,8 0,0
164 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	6	120	0	20	0	12	0	5,1	23,2	82,8 0,0
165 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	7	120	0	20	0	12	0	5,1	27,1	82,8 0,0
166 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	4	0	0	20	0	12	0	5,1	15,5	0,0 0,0
167 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	6	0	0	20	0	12	0	5,1	23,2	0,0 0,0
168 ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	1	8	0	0	20	0	12	0	5,1	30,9	0,0 0,0
169 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	1	0	0	20	0	12	0	5,1	3,9	0,0 0,0
170 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	2	0	0	20	0	12	0	5,1	7,7	0,0 0,0
171 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	4	0	0	20	0	12	0	5,1	15,5	0,0 0,0
172 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	1	0	0	20	0	12	50	5,1	3,9	0,0 0,0
173 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	2	0	0	20	0	12	50	5,1	7,7	0,0 0,0
174 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	4	0	0	20	0	12	50	5,1	15,5	0,0 0,0
175 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	1	0	0	20	0	12	0	5,1	3,9	0,0 0,0
176 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	2	0	0	20	0	12	0	5,1	7,7	0,0 0,0
177 Sc(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1	4	0	0	20	0	12	0	5,1	15,5	0,0 0,0
178 La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	1	0	0	20	0	12	0	5,1	5,2	0,0 0,0
179 La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,5	1	0	0	20	0	12	0	7,6	5,2	0,0 0,0
180 La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2	1	0	0	20	0	12	0	10	5,2	0,0 0,0

				0		1					
181	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	2	0	0	20	12	50	5,1	10, 4	0,0
182	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	3	0	0	20	12	50	5,1	15, 6	0,0
183	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	4	0	0	20	12	50	5,1	20, 8	0,0
											0
184	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	1	0	0	20	12	0	5,1	5,2	0,0
185	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,5	1	0	0	20	12	0	7,6	5,2	0,0
186	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2	1	0	0	20	12	0	1	5,2	0,0
187	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	2	0	0	20	12	0	5,1	10, 4	0,0
188	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	3	0	0	20	12	0	5,1	15, 6	0,0
189	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	4	0	0	20	12	0	5,1	20, 8	0,0
											100
190	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	1	0	0	20	12	50	5,1	2,8	0,0
191	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	2	0	0	20	12	50	5,1	5,7	0,0
192	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	4	0	0	20	12	50	5,1	11, 3	0,0
193	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	1	0	0	20	12	0	5,1	2,8	0,0
194	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	2	0	0	20	12	0	5,1	5,7	0,0
195	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	4	0	0	20	12	0	5,1	11, 3	0,0
											100
196	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	1	0	0	20	12	0	5,1	2,8	0,0
197	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	2	0	0	20	12	0	5,1	5,7	0,0
198	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1	4	0	0	20	12	0	5,1	11, 3	0,0
199	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	20	12	50	5,1	2,9	0,0
200	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	20	12	50	5,1	5,9	0,0
201	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	4	0	0	20	12	50	5,1	11, 7	0,0
											200
202	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	20	12	0	5,1	2,9	0,0
203	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	20	12	0	5,1	5,9	0,0
204	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	4	0	0	20	12	0	5,1	11, 7	0,0
205	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	1	0	0	20	12	0	5,1	2,9	0,0
206	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	2	0	0	20	12	0	5,1	5,9	0,0
207	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1	4	0	0	20	12	0	5,1	11, 7	0,0
											200

High-Throughput No.6

No.	Name	M [g/mol]
1	H ₅ L4	422,389
2	Metal salt	
3	HCl	2
4	NaOH	2

	Employed Metal salt	ratio				V [μL]	L [μmol]	LM [%]	Mass [mg]	Volume [μL]	EtOH [μL]	H ₂ O [μL]
		1	2	3	4							
208	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	1	0	0	200	12	0	5,1	4,1	0,0	0,0
209	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	1,5	0	0	200	12	0	5,1	6,2	0,0	0,0
210	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	2	0	0	200	12	0	5,1	8,2	0,0	0,0
211	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	1	0	0	200	12	100	5,1	4,1	0,0	0,0
212	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	1,5	0	0	200	12	100	5,1	6,2	0,0	0,0
213	Al ₂ (SO ₄) ₃ + NaAlO ₂	1	2	0	0	200	12	100	5,1	8,2	0,0	0,0
214	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,6	0,0	0,0
215	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	7,3	0,0	0,0
216	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	3	0	0	200	12	0	5,1	10,9	0,0	0,0
217	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	14,6	0,0	0,0
218	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	1	13	0	200	12	0	5,1	3,6	78,0	0,0
219	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	2	13	0	200	12	0	5,1	7,3	78,0	0,0
220	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	3	13	0	200	12	0	5,1	10,9	78,0	0,0
221	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	4	13	0	200	12	0	5,1	14,6	78,0	0,0
222	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	1	0	0	200	12	100	5,1	3,6	0,0	0,0
223	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	7,3	0,0	0,0
224	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	3	0	0	200	12	100	5,1	10,9	0,0	0,0
225	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	14,6	0,0	0,0
226	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,2	0,0	0,0
227	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	6,4	0,0	0,0
228	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	12,8	0,0	0,0
229	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	50	5,1	3,2	0,0	0,0
230	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	6,4	0,0	0,0
231	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	12,8	0,0	0,0
232	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	100	5,1	3,2	0,0	0,0
233	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	6,4	0,0	0,0
234	SrCl ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	12,8	0,0	0,0
235	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	0	5,1	3,1	0,0	0,0
236	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	0	5,1	6,2	0,0	0,0
237	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	0	5,1	12,3	0,0	0,0
238	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	50	5,1	3,1	0,0	0,0
239	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	50	5,1	6,2	0,0	0,0
240	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	50	5,1	12,3	0,0	0,0
241	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	1	0	0	200	12	100	5,1	3,1	0,0	0,0
242	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	2	0	0	200	12	100	5,1	6,2	0,0	0,0
243	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	4	0	0	200	12	100	5,1	12,3	0,0	0,0

Supporting Information der Veröffentlichungen

244	Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	5	200	12	0	5,1	15,9	0,0	30,0	0	170
245	Pb(NO ₃) ₂	1	6	0	5	200	12	0	5,1	23,8	0,0	30,0	0	170
246	Pb(NO ₃) ₂	1	8	0	5	200	12	0	5,1	31,8	0,0	30,0	0	170
247	Pb(NO ₃) ₂	1	4	0	7	200	12	0	5,1	15,9	0,0	42,0	0	158
248	Pb(NO ₃) ₂	1	6	0	7	200	12	0	5,1	23,8	0,0	42,0	0	158
249	Pb(NO ₃) ₂	1	8	0	7	200	12	0	5,1	31,8	0,0	42,0	0	158
250	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	4	0	5	200	12	0	5,1	14,6	0,0	30,0	0	170
251	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	6	0	5	200	12	0	5,1	21,9	0,0	30,0	0	170
252	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	8	0	5	200	12	0	5,1	29,1	0,0	30,0	0	170
253	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	4	0	7	200	12	0	5,1	14,6	0,0	42,0	0	158
254	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	6	0	7	200	12	0	5,1	21,9	0,0	42,0	0	158
255	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	1	8	0	7	200	12	0	5,1	29,1	0,0	42,0	0	158

Electronic Supplementary Material (ESI) for Dalton Transactions.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

Supporting Information for:

Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks
constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule

Stephan Wöhlbrandt^a, Angela Igleska ^a, Erik Svensson Grape ^b, Sigurd Øien-
Ødegaard^c, A. Ken Inge ^b and Norbert Stock

*a: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098
Kiel, Germany. E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de*

*b: Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University,
Stockholm 10691, Sweden.*

*c: Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, N-0315 Oslo,
Norway.*

Content

1. Phase purity of title compounds	2
2. High-Throughput Investigations.....	4
3. Asymmetric units of the title compounds	10
4. NMR spectra and elemental analysis of H₅L and title compounds	14
5. Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compounds.....	19
7. TG residues	23
8. IR spectroscopy	25
9. VT PXRD studies.....	26
10. Table of literature compounds containing linker molecules of similar geometry.....	28
11. References	30

1. Phase purity of title compounds

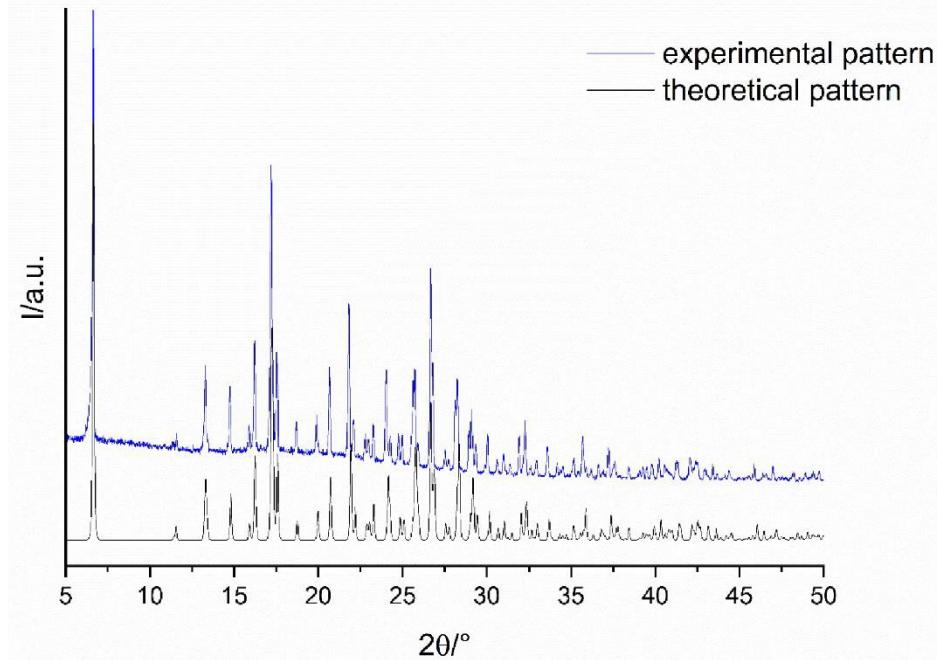


Figure S1: Measured and calculated PXRD pattern of **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

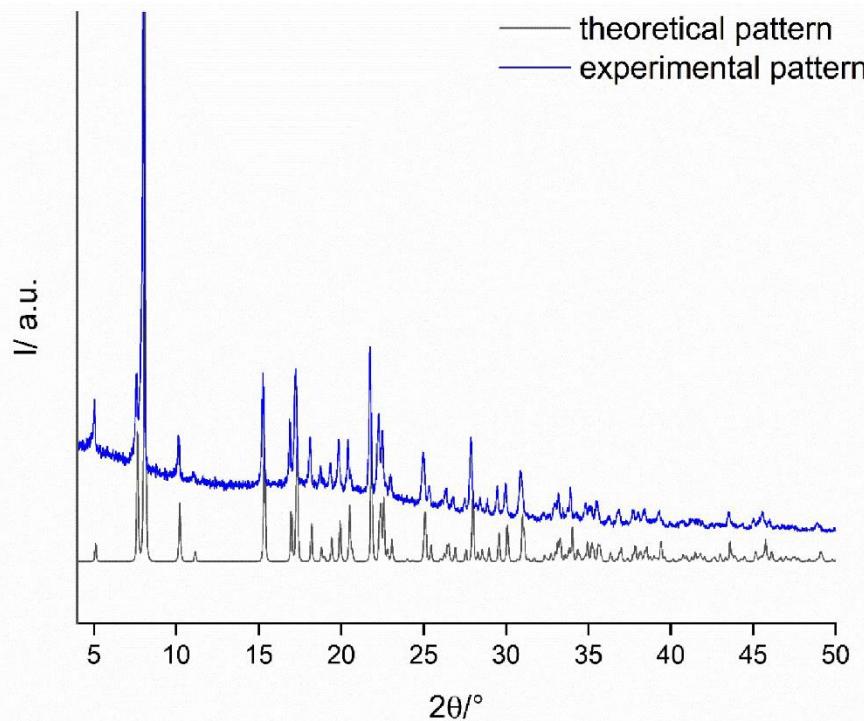


Figure S2: Measured and calculated PXRD pattern of **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

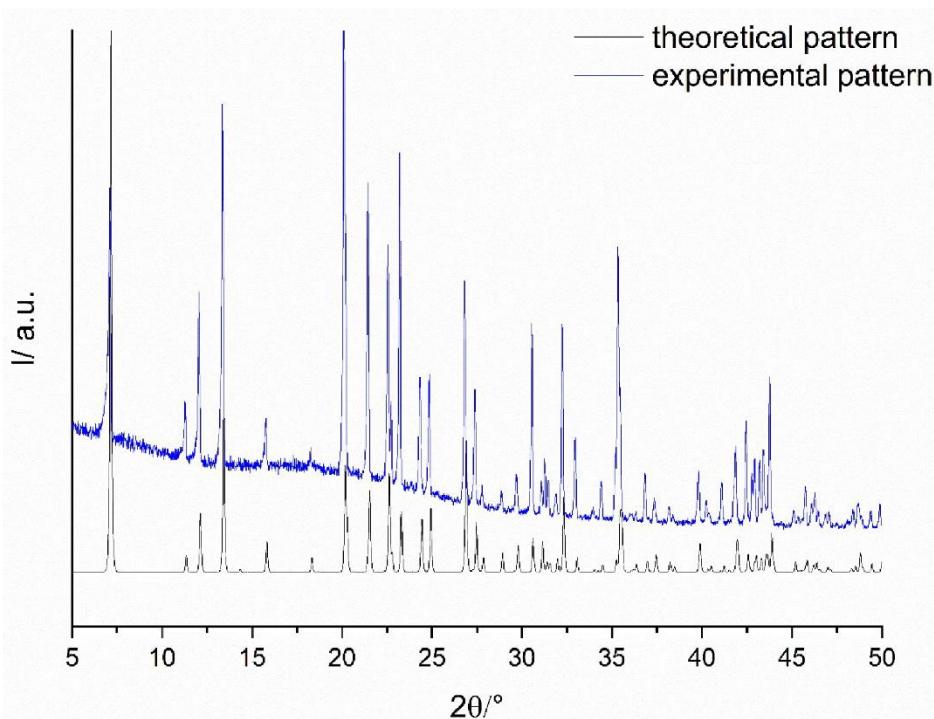


Figure S3: Measured and calculated PXRD pattern of **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$).

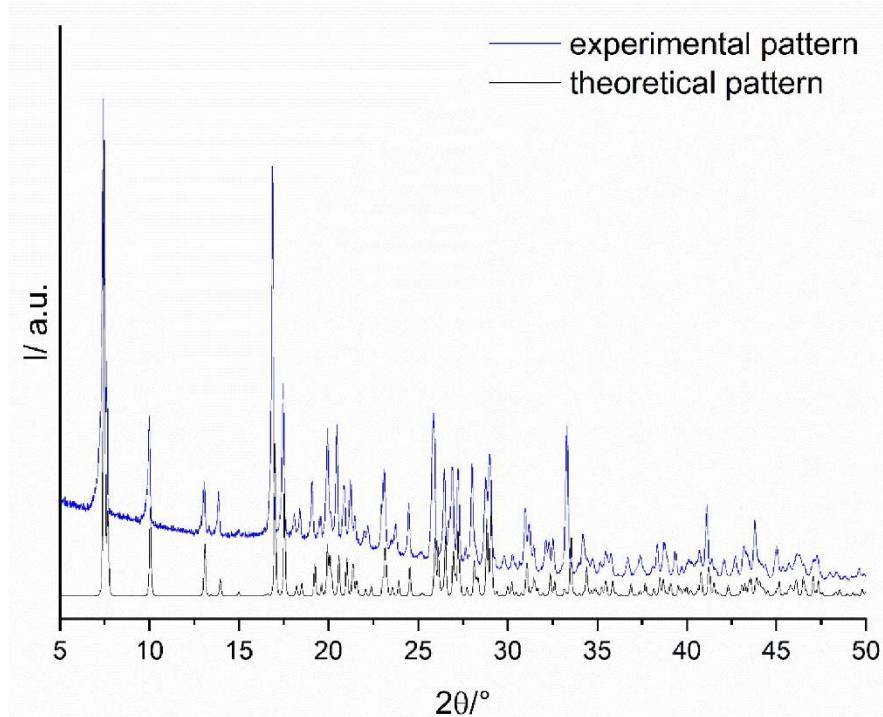


Figure S4: Measured and calculated PXRD pattern of **4** ($\text{Pb}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$).

2. High-Throughput Investigations

To screen for suitable metal ions, a metal screening was carried out in high-throughput reactors with a volume of 250 μ l. From this very first high-throughput experiment using H_5L , title compound **3**

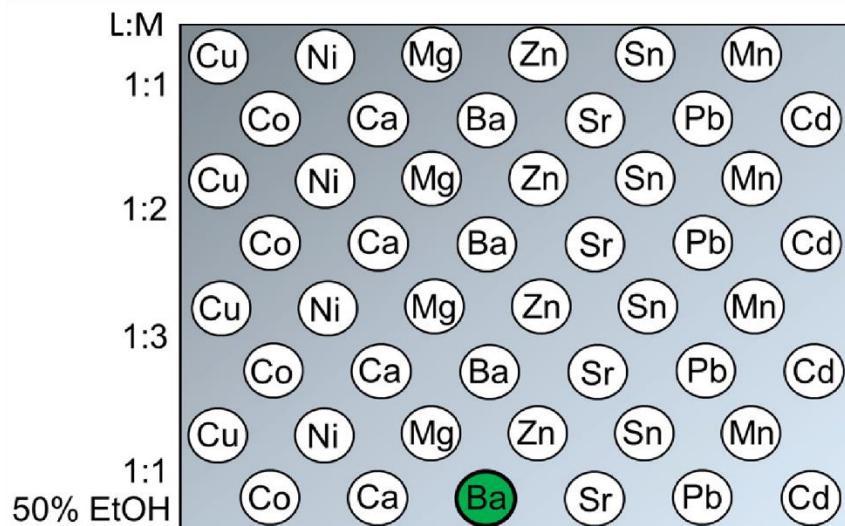


Figure S5: Setup of the first metal screening.

could be isolated.

To further investigate the influence of the metal cation on the product formation, the following reactions were carried out in high-throughput reactors with a maximum volume of 2 ml. The syntheses highlighted in green led reproducibly to crystalline, phase-pure products, which are presented as title compounds **2** and **4**.

Table S1: High-throughput experiments carried out in autoclaves with a volume of 2 ml. Syntheses highlighted in green represent title compounds (L = ligand).

L:M	M = Metal source	L/μmol	H ₂ O/μl	EtOH/μl
1:2	BaCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:4	BaCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:6	BaCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:2	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:4	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:6	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:2	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:4	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:6	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:2	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:4	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:6	SnCl ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:2	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:4	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:6	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:2	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:4	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:6	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:2	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:4	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:6	Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000
1:4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000
1:6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000

L:M	M = Metal source	L/μmol	H ₂ O/μl	EtOH/μl
1:2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:2	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	CaCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:2	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	SrCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:2	SnSO ₄	25	1000	0
1:4	SnSO ₄	25	1000	0
1:6	SnSO ₄	25	1000	0
1:2	SnSO ₄	25	500	500
1:4	SnSO ₄	25	500	500
1:6	SnSO ₄	25	500	500
1:2	SnSO ₄	25	0	1000
1:4	SnSO ₄	25	0	1000
1:6	SnSO ₄	25	0	1000
1:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:2	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:3	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:2	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:3	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:4	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
2:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
3:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
4:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
2:4	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
4:8	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:1	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	0	1000
1:2	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	0	1000
1:3	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	25	0	1000

L:M	M = Metal source	L/μmol	H ₂ O/μl	EtOH/μl
1:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:2	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:4	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:6	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:2	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:4	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:6	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:2	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000
1:4	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000
1:6	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	25	0	1000
1:2	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:4	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:6	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	1000	0
1:2	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:4	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:6	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	500	500
1:2	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:4	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:6	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	1000	0
1:2	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	500	500
1:4	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	500	500
1:6	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	500	500
1:2	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	0	1000
1:4	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	0	1000
1:6	Fe(OAc) ₃ ·3H ₂ O	25	0	1000
1:2	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:4	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:6	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	1000	0
1:2	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:4	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:6	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	500	500
1:2	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:4	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000
1:6	Ca(OAc) ₂ ·2H ₂ O	25	0	1000

L:M	M = Metal source	L/μmol	H ₂ O/μl	EtOH/μl
1:2	Al(OAc) ₂ (OH)	25	1000	0
1:4	Al(OAc) ₂ (OH)	25	1000	0
1:6	Al(OAc) ₂ (OH)	25	1000	0
1:2	Al(OAc) ₂ (OH)	25	500	500
1:4	Al(OAc) ₂ (OH)	25	500	500
1:6	Al(OAc) ₂ (OH)	25	500	500
1:2	Al(OAc) ₂ (OH)	25	0	1000
1:4	Al(OAc) ₂ (OH)	25	0	1000
1:6	Al(OAc) ₂ (OH)	25	0	1000
1:2	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	1000	0
1:4	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	1000	0
1:6	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	1000	0
1:2	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	500	500
1:4	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	500	500
1:6	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	500	500
1:2	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	0	1000
1:4	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	0	1000
1:6	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	25	0	1000
1:2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:4	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:6	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	1000	0
1:2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:6	FeCl ₃ ·6H ₂ O	25	0	1000
1:4	Pb(NO ₃) ₂	25	1000	0
1:6	Pb(NO ₃) ₂	25	1000	0
1:8	Pb(NO ₃) ₂	25	1000	0
1:4	Pb(NO ₃) ₂	25	500	500
1:6	Pb(NO ₃) ₂	25	500	500
1:8	Pb(NO ₃) ₂	25	500	500
1:2	Pb(NO ₃) ₂	25	0	1000
1:4	Pb(NO ₃) ₂	25	0	1000
1:6	Pb(NO ₃) ₂	25	0	1000
1:0,5	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:1	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:2	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500
1:4	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	500	500

Table S2: Synthesis optimization of **1** in high-throughput reactors with a maximum volume of 2 ml. Syntheses highlighted in green led to the formation of title compound **1** (L = ligand).

L:M:NaOH	M = Metal source	L/μmol	H ₂ O/μl	EtOH/μl
1:2:1	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2:2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:2:3	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4:1	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:4:2	MgCl₂·6H₂O	25	500	500
1:4:3	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6:1	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6:2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
1:6:3	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	500	500
2:8:4	MgCl₂·6H₂O	50	500	500
3:12:6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	75	500	500

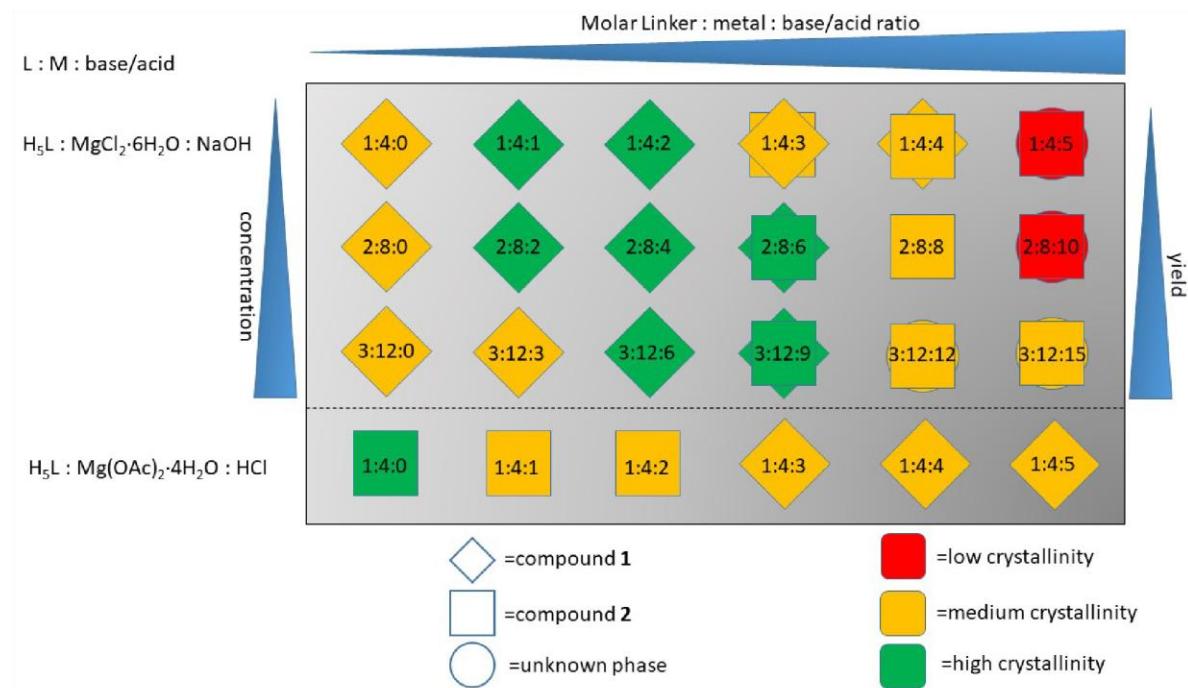


Figure S6: Results of the acid/base-screening for **1** and **2**.

3. Asymmetric units and coordination mode of the title compounds

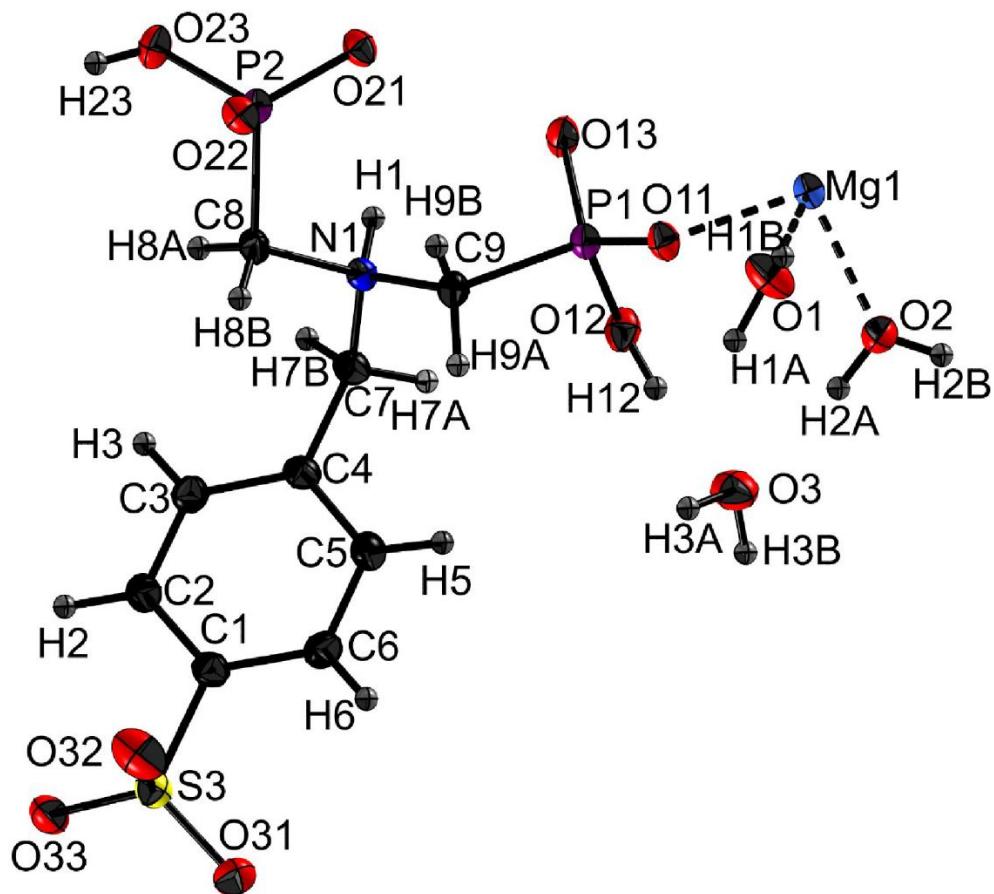


Figure S7: Asymmetric unit of **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ellipsoids drawn at the 50% probability level. Detailed bond lengths are provided in Table S3.

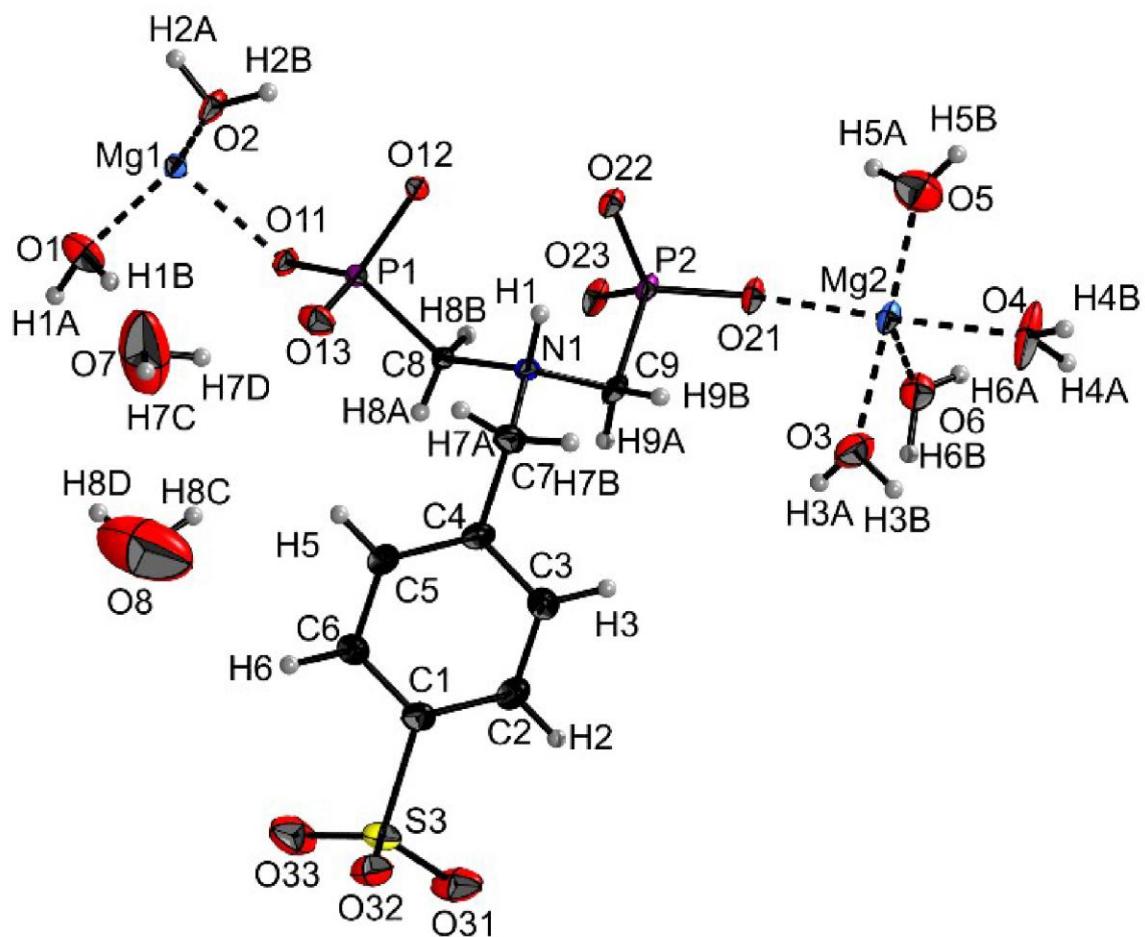


Figure S8: Asymmetric unit of **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ellipsoids drawn at the 50% probability level. Detailed bond lengths are provided in Table S5.

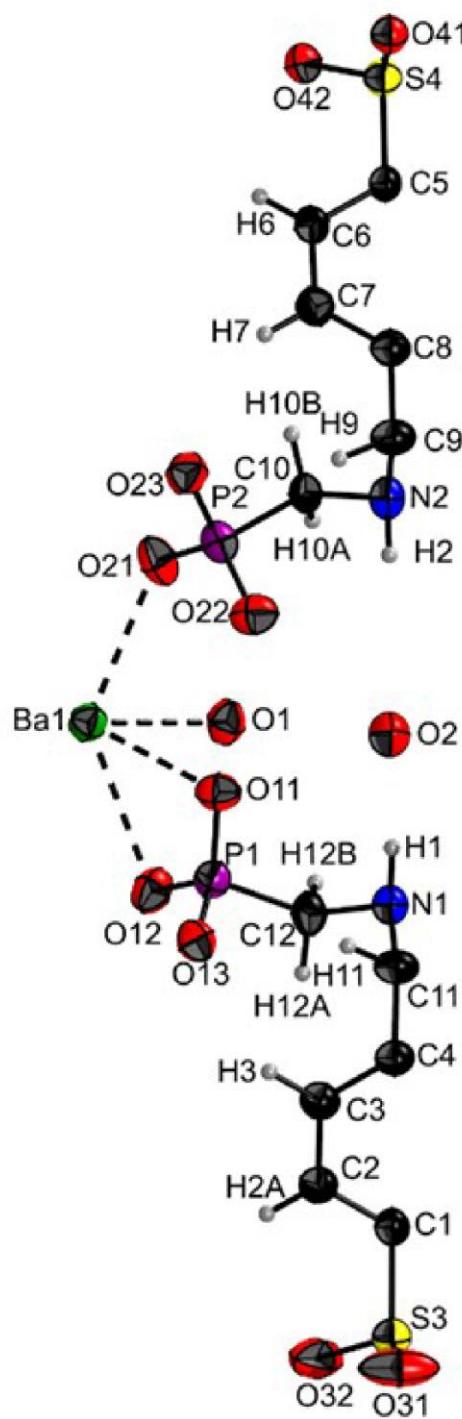


Figure S9: Asymmetric unit of **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$). Ellipsoids drawn at the 50% probability level. Detailed bond lengths are provided in Table S7.

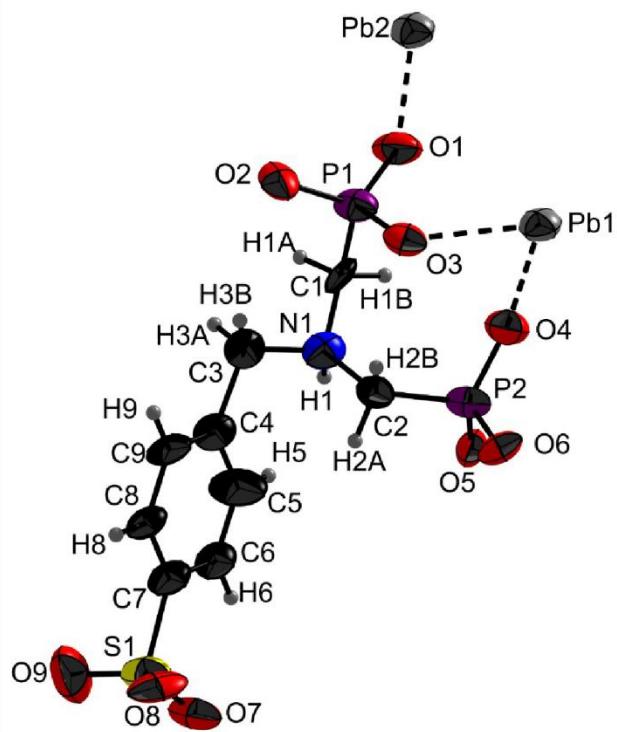


Figure S10: Asymmetric unit of **4** ($\text{Pb}_2(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ellipsoids drawn at the 50%

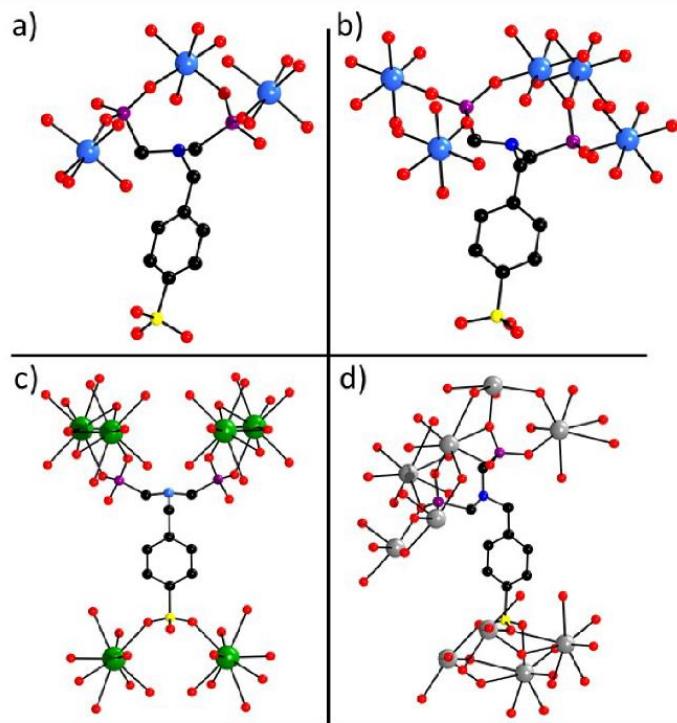


Figure S11: Coordination mode of the linker molecule without polyhedra, a) **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$), b) **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), c) **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), d) **4** ($\text{Pb}_2(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$).

probability level. Detailed bond lengths are provided in Table S9.

4. NMR spectra and elemental analysis of H₅L and title compounds

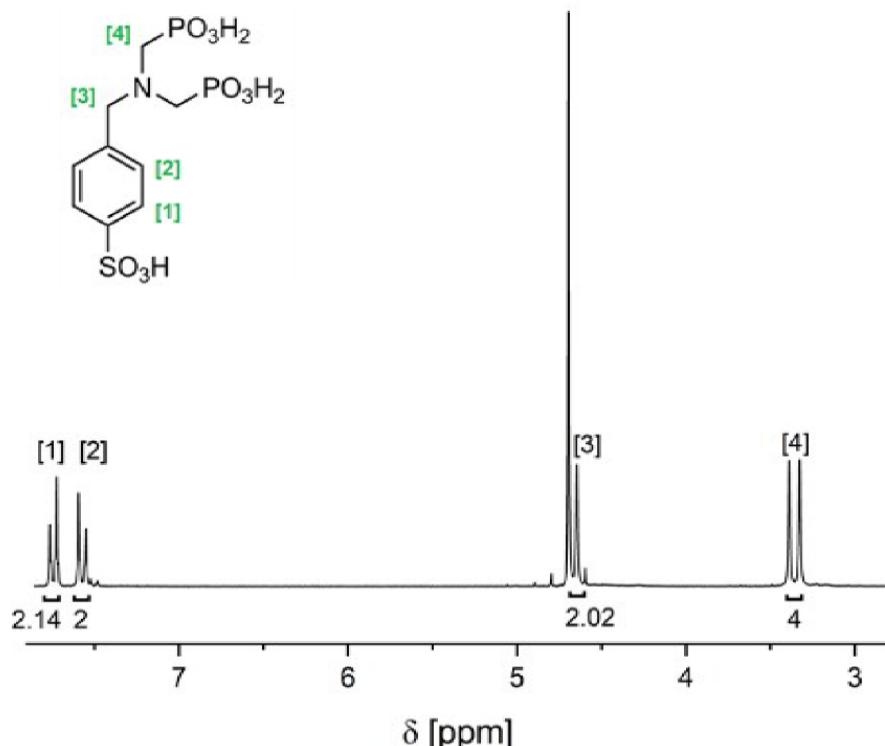


Figure S12: ¹H-NMR-spectrum of the linker molecule H₅L.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, TMS, 300K): δ =7.74 (d, 2H, Ar-H), 7.57 (d, 2H, Ar-H), 4.64 (s, 2H, Ar-CH₂-N), 3.35 (d, 4H, N-CH₂-P) ppm.

Elemental analysis, calculated for C₉H₁₅O₉NSP₂:

C=28.61%, H=4.03%, N=3.73%, S=8.55%

found:

C=28.55%, H=4.13%, N=3.61%, S=8.29%

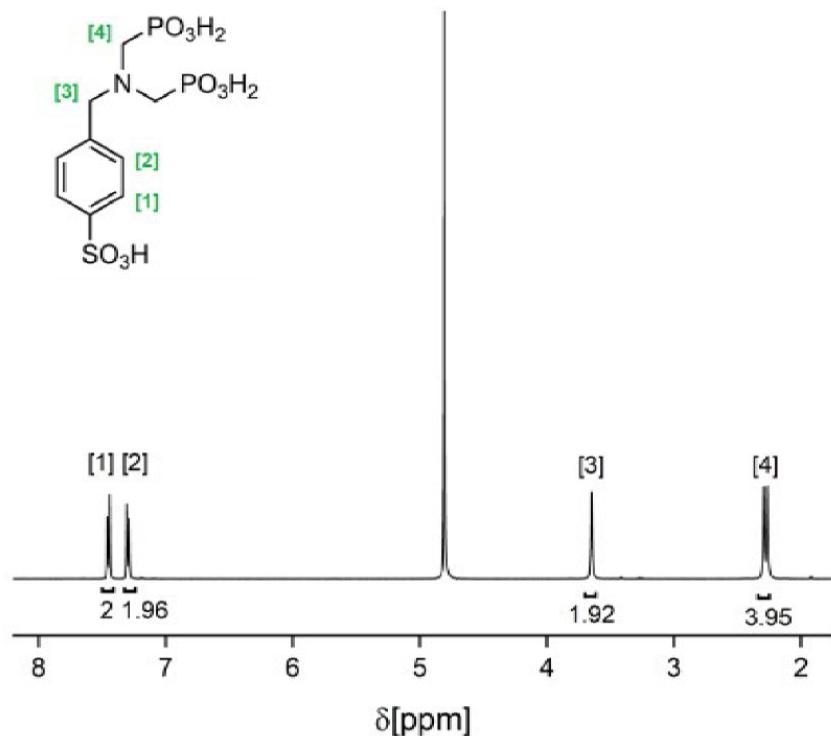


Figure S13: ¹H-NMR-spectrum of **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O/NaOD 10%, TMS, 300K): δ =7.45 (d, 2H, Ar-H), 7.3 (d, 2H, Ar-H), 3.65 (s, 2H, Ar-CH₂-N), 2.28 (d, 4H, N-CH₂-P) ppm.

Elemental analysis, calculated for $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_9\text{NSP}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

C=23.94%, H=4.24%, N=3.10%, S=7.10%

found:

C=23.94%, H=4.17%, N=3.12%, S=7.71%

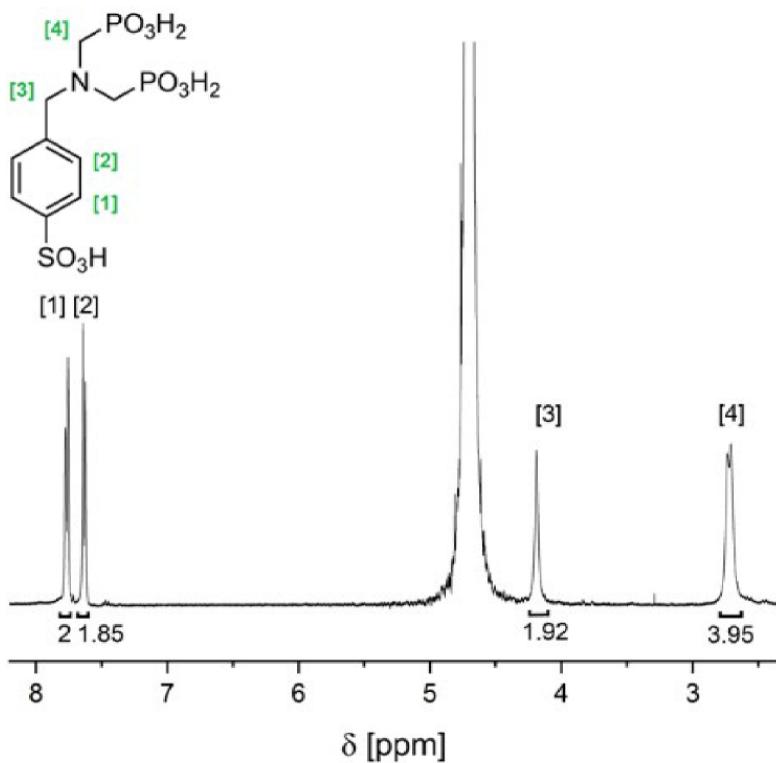


Figure S14: ¹H-NMR-spectrum of **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O/NaOD 10%, TMS, 300K): δ =7.76 (d, 2H, Ar-H), 7.63 (d, 2H, Ar-H), 4.19 (s, 2H, Ar-CH₂-N), 2.72 (d, 4H, N-CH₂-P) ppm.

Elemental analysis, calculated for $[\text{Mg}_2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_9\text{NSP}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

C=19.17%, H=4.83%, N=2.48%, S=5.69%

found:

C=17.48%, H=4.90%, N=2.11%, S=4.88%

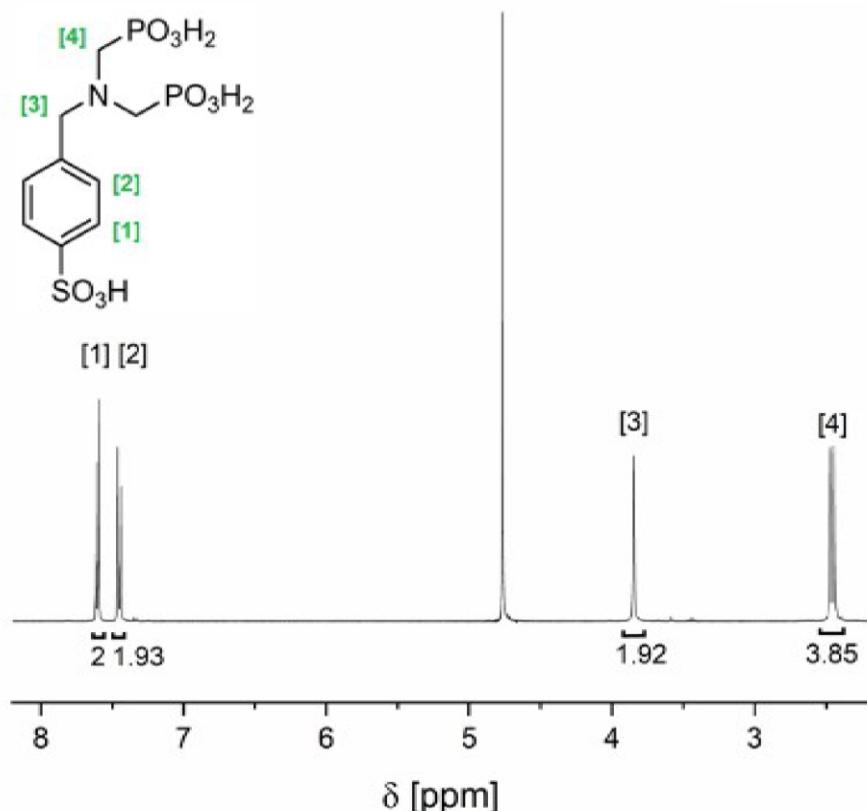


Figure S15: ^1H -NMR-spectrum of **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$).

^1H -NMR (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ 10%, TMS, 300K): δ =7.61 (d, 2H, Ar- H), 7.45 (d, 2H, Ar- H), 3.85 (s, 2H, Ar- $CH_2\text{-N}$), 2.46 (d, 4H, N- $CH_2\text{-P}$) ppm.

Elemental analysis, calculated for $[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_9\text{NSP}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

C=19.70%, H=3.49%, N=2.55%, S=5.85%

found:

C=20.07%, H=3.04%, N=2.44%, S=5.71%

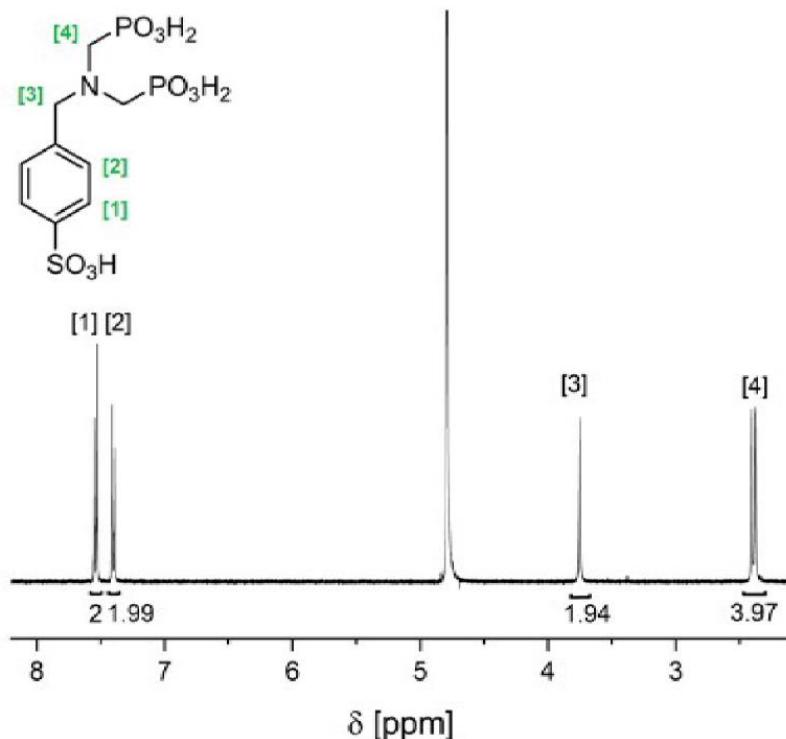


Figure S16: ^1H -NMR-spectrum of **4** (Pb₂(HL)·H₂O).

^1H -NMR (400 MHz, D₂O/NaOD 10%, TMS, 300K): δ =7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 2H, Ar-H), 3.75 (s, 2H, Ar-CH₂-N), 2.39 (d, 4H, N-CH₂-P) ppm.

Elemental analysis, calculated for [Pb₂(C₉H₁₃O₉NSP₂)]·H₂O:

C=13.45%, H=1.63%, N=1.74%, S=3.99%

found:

C=13.70%, H=1.82%, N=1.80%, S=3.54%

5. Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compounds

Table S3: Selected bond lengths [\AA] for **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Mg1	O1	2.099(1)	P1	O11	1.484(1)
	O2	2.068(1)		O12	1.589(1)
	O11	2.026(1)		O13	1.501(1)
	O13	2.102(1)		C9	1.814(2)
	O21	2.061(1)		P2	1.491(1)
	O22	2.071(1)		O21	1.499(1)
				O22	1.569(1)
				O23	1.841(2)
				S3	1.444(2)
				O31	1.466(2)
				O32	1.449(1)
				C1	1.773(2)

Table S4: Hydrogen bonds in **1** ($[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Donor	Acceptor	D-H [\AA]	D \cdots A [\AA]	D-H \cdots A [$^\circ$]
O1	O33	0.89(3)	2.848(2)	170(3)
O2	O3	0.85(3)	2.755(2)	170(3)
O2	O31	0.78(3)	2.728(2)	174(3)
O3	O32	0.88(3)	2.625(2)	171(3)
O12	O3	0.89(3)	2.702(2)	171(3)
N1	O22	0.86(2)	2.747(2)	160(2)

Table S5: Selected bond lengths [\AA] for **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Mg1	O1	2.095(2)	P1	O11	1.504(2)
	O2	2.047(2)		O12	1.535(2)
	O11	2.071(2)		O13	1.508(2)
	O12	2.121(2)		C8	1.817(3)
	O12	2.118(2)		P2	1.502(2)
	O22	2.102(2)		O22	1.515(2)
	O3	2.115(2)		O23	1.513(2)
	O4	2.013(2)		C9	1.831(3)
	O5	2.100(3)		S3	1.451(2)
	O6	2.099(2)		O31	1.449(2)
Mg2	O21	1.997(2)		O32	1.442(2)
	O23	2.002(2)		O33	1.775(3)
				C1	

Table S6: Hydrogen bonds in **2** ($[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Donor	Acceptor	D-H [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O1	O13	0.96(3)	2.613(3)	161(2)
O2	O23	0.876(17)	2.661(2)	167(3)
O2	O22	0.863(18)	2.746(2)	162(3)
O6	O32	0.87(2)	2.769(3)	167(3)
O4	O32	0.873(19)	2.739(3)	176(4)
O4	O6	0.875(19)	2.862(3)	135(3)
O3	O31	0.82(4)	2.785(3)	173(3)
N1	O11	0.933(31)	3.045(3)	162(2)
O1	O7	0.890(18)	2.789(6)	169(3)
O7	O13	0.85	2.594(5)	158.1

Table S7: Selected bond lengths [Å] for **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ba1	O1	2.781(10)	P1	O11	1.487(9)
	O1	2.999(11)		O12	1.487(9)
	O11	2.758(9)		O13	1.551(10)
	O11	3.033(9)		C12	1.827(11)
	O12	2.910(9)	P2	O21	1.482(9)
	O21	2.843(9)		O22	1.485(9)
	O22	2.746(9)		O23	1.554(10)
	O32	2.778(11)		C10	1.813(11)
	O42	2.756(8)	S3	O31	1.439(15)
				O32	1.389(11)
				O32	1.389(11)
				C1	1.778(18)
			S4	O41	1.473(12)
				O42	1.441(8)
				O42	1.441(8)
				C5	1.763(18)

Table S8: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances for **3** ($[\text{Ba}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$).

Donor	Acceptor	D···A [Å]
O23	O12	2.562(14)
O13	O21	2.637(14)
N1	O2	2.74(2)

Table S9: Selected bond lengths [\AA] for **4** ($\text{Pb}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Pb1	O1	3.090	P1	O1	1.430
	O2	2.339		O2	1.562
	O3	2.537		O3	1.483
	O4	2.317		C1	1.864
	O5	2.610		P2	1.532
	O8	3.065		O4	1.484
	O9	2.964		O5	1.484
	Pb2	2.253		O6	1.572
	O1	2.253		C2	1.764
Pb2	O5	2.453	S3	O7	1.394
	O6	2.358		O8	1.399
	O7	2.517		O9	1.384
	O8	2.914		C7	1.790

Table S10: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances for **4** ($\text{Pb}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Donor	Acceptor	D \cdots A [\AA]
N1	O3	2.591

6. Details on the Hirshfeld surface analysis

In Figure 16, the sections of the crystal structures of **1** and **2** which were used for the generation of the Hirshfeld surfaces are shown. These sections had to be artificially cut off from the rest of the structure, resulting in regions containing no sensible information in terms of Hirshfeld surface analysis. The respective regions are marked

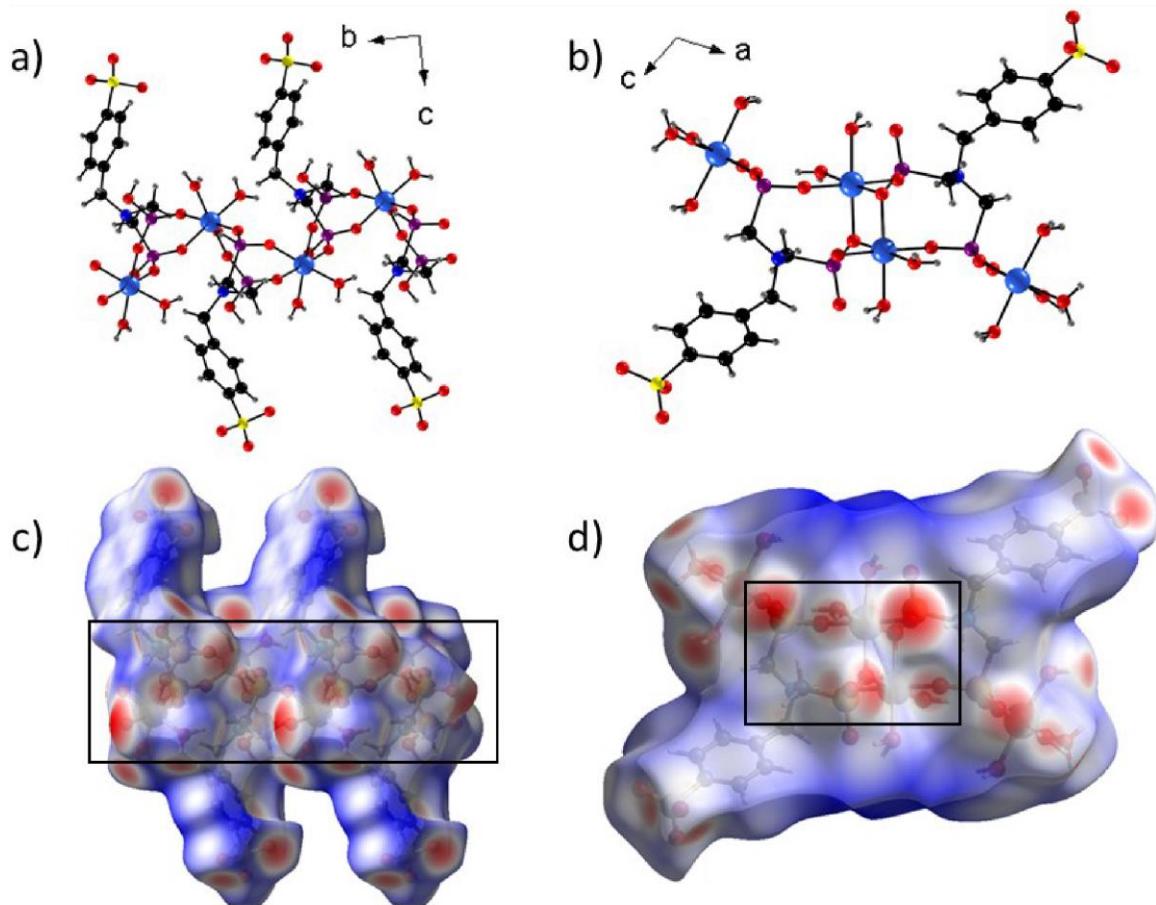


Figure S17: Section of the crystal structures of **1** and **2** which were used for the generation of the Hirshfeld surface, a) Crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), b) Crystal structure of $[\text{Mg}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), c) Hirshfeld surface of **1**, view along [100], d) Hirshfeld surface of **2**, view along [010].

with a black rectangle.

7. PXRD measurements of the TG residues

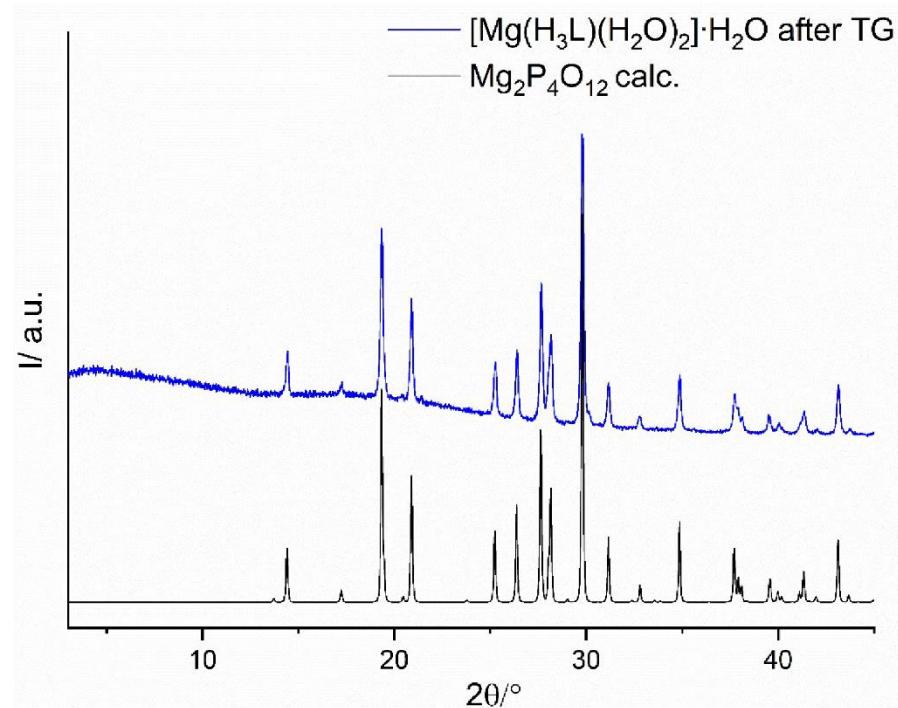


Figure S18: PXRD pattern of **1** after the TG experiment (blue) and calculated PXRD pattern of $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (black).

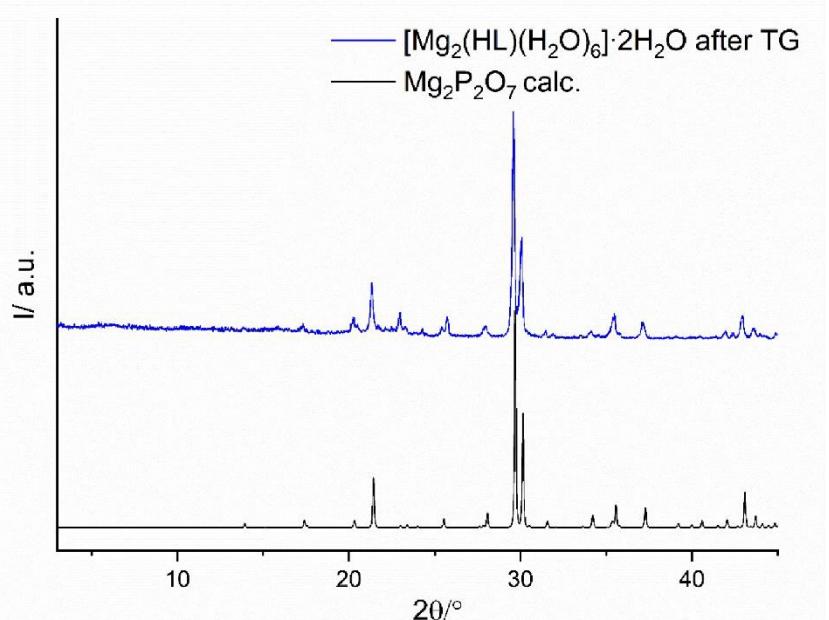


Figure S19: PXRD pattern of **2** after the TG experiment (blue) and calculated PXRD pattern of $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (black).

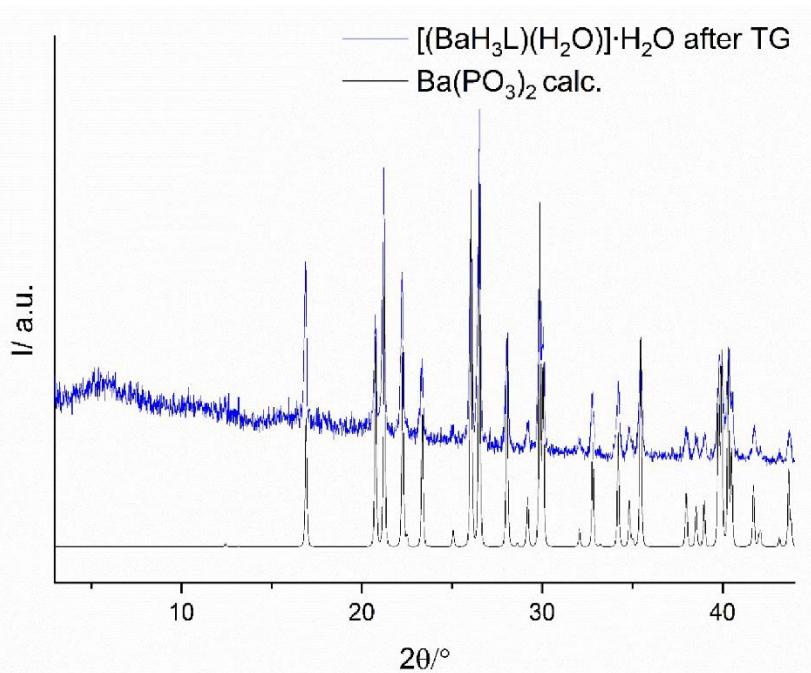


Figure S20: PXRD pattern of **3** after the TG experiment (blue) and calculated PXRD pattern of $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (black).

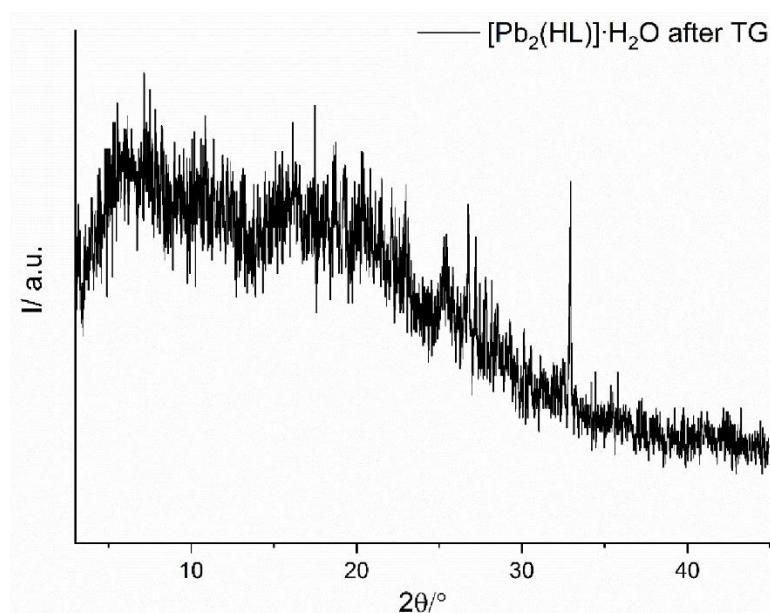


Figure S21: PXRD pattern of **4** after the TG experiment.

8. IR spectroscopy

Table S11: Assignment of the bands occurring in the IR spectra of the title compounds in comparison to the linker molecule.

Vibration $\tilde{\nu}$ IR [cm $^{-1}$]	H ₅ L	1	2	3	4
ν (OH)	-	3660- 3100	3360- 3097	3535- 3100	3605- 3094
δ (OH)	-	1658- 1645	1678- 1618	1653	1630
ν (P-OH)	3000-2000	3000- 2000	-	3000- 2000	-
ν (P=O)	1000-1300	1000- 1300	1000- 1300	1000- 1300	-
δ (P-CH ₂ -R)		1414, 1454	1414, 1454	1413, 1431	1426
ν (S-O)	1000-1300	1000- 1300	1000- 1300	1000- 1300	1000- 1300
ν (S-OH)	3000-2000	-	-	-	-

9. VT PXRD studies

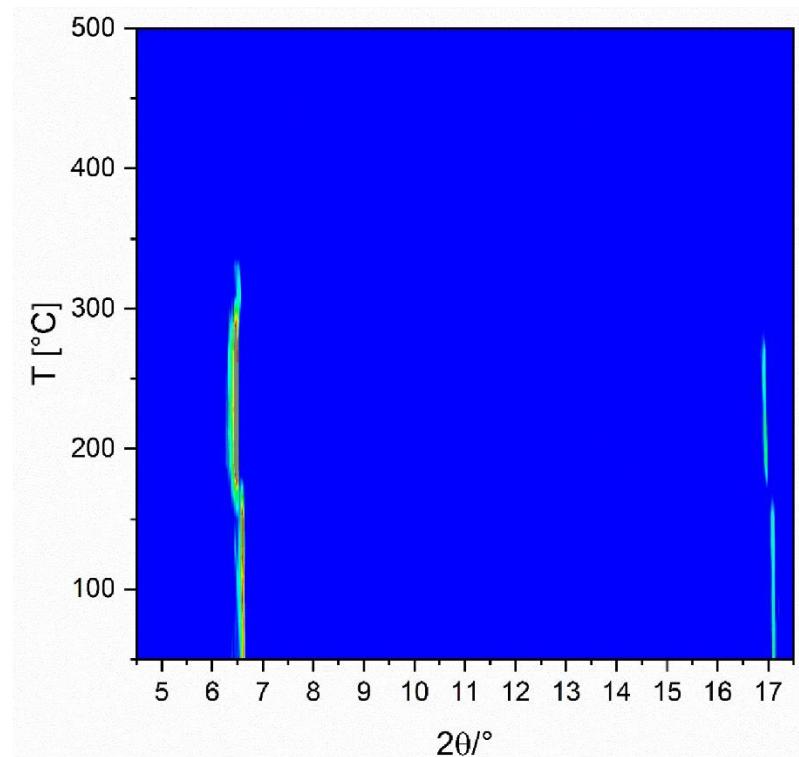


Figure S22: Results of the VT-PXRD study of **1** measured in an open quartz capillary (0.5mm) under atmospheric conditions.

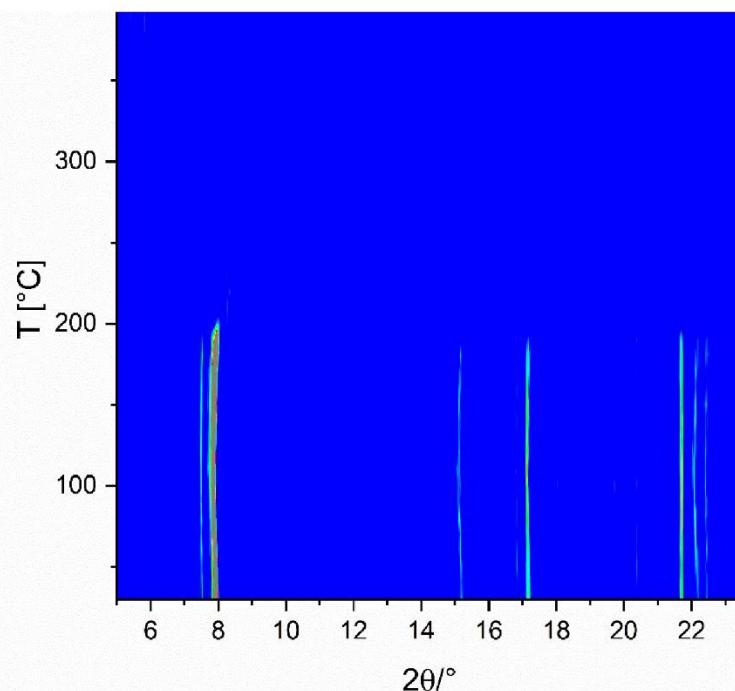


Figure S23: Results of the VT-PXRD study of **2** measured in an open quartz capillary (0.5mm) under atmospheric conditions.

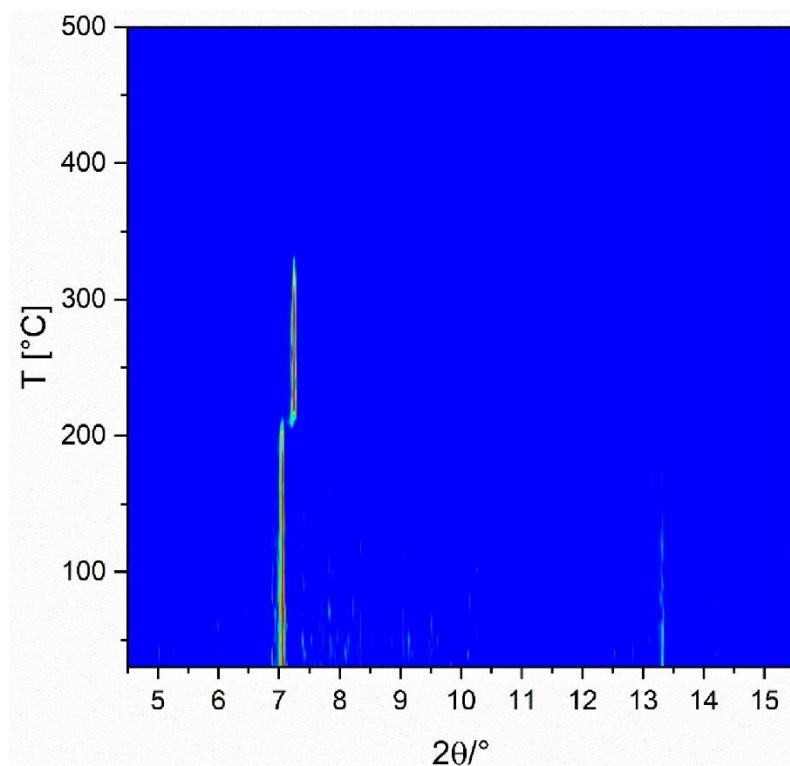


Figure S24: Results of the VT-PXRD study of **3** measured in an open quartz capillary (0.5mm) under atmospheric conditions.

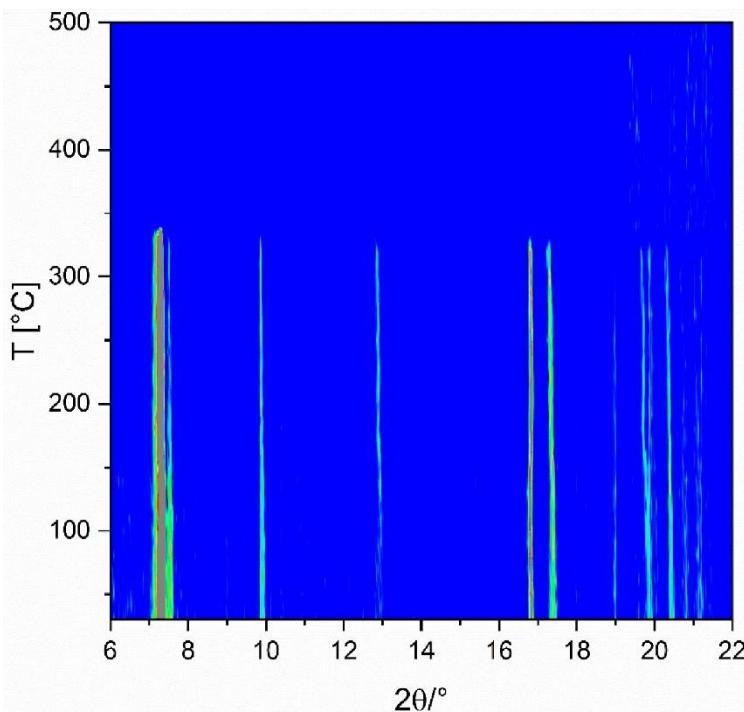


Figure S25: Results of the VT-PXRD study of **4** measured in an open quartz capillary (0.5mm) under atmospheric conditions.

10. Table of literature compounds containing linker molecules of similar geometry

Table S12: Overview of compounds containing $\{[\text{bis}(\text{phosphonomethyl})\text{amino}]\text{methyl}\}\text{benzene}$ derivatives as linker molecules. **X** equals the respective substituent in *para*-position.

X=	Compound	Structure dimensionality	Space group
H	Co(H ₂ L)(H ₂ O) ^[1]	1D	Cc
	[Ln(H ₃ L)(C ₂ O ₄)] ⁿ ·2H ₂ O (Ln=La-Dy, Er and Y) ^[2]	2D	C2/c
	[Pb ₅ (H ₂ L) ₂ (HL) ₂] ⁿ ·2H ₂ O ^[3]	2D	Pbca
	[Pb ₃ (H ₂ L) ₂ Cl(H ₂ O) ₃ Cl] ⁿ ·2H ₂ O ^[3]	2D	I2/a
	(NH ₄) ₃ [Co ₂ (HL) ₂ (HCOO)(H ₂ O) ₂] ^[5]	1D	C2/c
	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂] ⁿ ·2H ₂ O ^[5]	1D	P2 ₁ /c
	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂] ⁿ ·H ₂ O ^[5]	1D	P2 ₁ /c
	[Pb ₃ L(H ₂ L)] ⁿ ·1.5H ₂ O ^[4]	2D	P2 ₁ /c
	[Pb ₃ (HL) ₂] ⁿ ·2H ₃ BTC·2H ₂ O ^[4]	2D	P1
	Mn(H ₂ L) ^[6]	2D	P2 ₁ /n
	Mn(H ₃ L) ₂ ^[6]	1D	C2/c
	Ln(H ₂ L)(H ₃ L) (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ^[7]	1D	P1

	Ln(H ₂ L)(H ₃ L) (Ln=Gd, Tb) ^[7]	1D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
	ZrF(HL) ^[8]	2D	Pbca
	Cd(H ₃ L) ₂ ^[9]	1D	C2/c
	[Zr(HPO ₄)(L) _{0.5}]·2H ₂ O ^[10]	2D	n/a
CH₃			
	[Mn ₂ (H ₂ L) ₂ (H ₂ O)] ^[6]	2D	I2/a
	Cd(H ₃ L) ₂ ^[9]	1D	C2/c
F			
	[Co ₃ (HL) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O ^[11]	2D	P2 ₁ /c
	[Cu(H ₂ L)(H ₂ O)] ^[11]	2D	P2 ₁ /c
	[Fe ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₃ OH]·2H ₂ O ^[11]	2D	I2/a
	[Cu ₂ (L)(4,4'-bipy) _{1.5}]·5H ₂ O ^[11]	3D	P2 ₁ /c
	Co(H ₂ L)(4,4'-bipy) _{0.5} ^[11]	3D	P $\bar{1}$
	Ni(H ₂ L)(4,4'-bipy) _{0.5} ^[11]	3D	C2/m
	[Ni ₃ (HL) ₂ (H ₂ O) ₁₀]·4H ₂ O ^[15]	1D	P2 ₁ /c
COOH			
	[Sn ₂ (HL)(H ₂ O) ₂] ^[12]	2D	C2/c
	[Pb ₂ Cl(H ₂ L)] ^[12]	3D	Cc
	[Zn(H ₃ L)]·2H ₂ O ^[17]	1D	Pba2
	[Pb(H ₃ L)(H ₂ O) ₂] ^[17]	2D	P $\bar{1}$
	Fe ₂ (HL)(H ₂ O) ^[13]	2D	P2 ₁ /c
	Fe(H ₄ L) ₂ ^[13]	2D	P2 ₁ /c
	Zn(H ₃ L) ^[13]	1D	Pccn
	Zn ₂ (HL) ^[13]	2D	P2 ₁ /c
	Ca(H ₃ L)(H ₂ O) ^[18]	2D	P $\bar{1}$
	Sr(H ₃ L)(H ₂ O) ₂ ^[18]	2D	P $\bar{1}$
	Ba(H ₃ L)(H ₂ O) ^[18]	2D	P $\bar{1}$
	Ni ₃ (H ₂ L) ₂ (4,4'-bipy)(H ₂ O) ₄ ^[19]	3D	C2/c
	[Co ₂ (HL)]·H ₂ O ^[14]	2D	P2 ₁ /a
	[Cd ₃ (H ₂ O) ₃ ((H ₂ L) ₂)·11H ₂ O ^[16]	2D	P $\bar{1}$
	[La(H ₄ L)(H ₃ L)(H ₂ O)]·2H ₂ O ^[20]	2D	P $\bar{1}$
	Er(H ₃ L)(H ₄ L) ^[20]	1D	P $\bar{1}$

11. References

- [1] Z.-S. Cai, M. Ren, S.-S. Bao, N. Hoshino, T. Akutagawa, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12546.
- [2] Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun, F. Tong, Z.-M. Liu, C.-Y. Huang, W.-N. Wang, C.-Q. Jiao, C.-L. Wang, C. Li, K. Chen, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5584.
- [3] Z.-M. Sun, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, H.-Y. Zeng, A. Clearfield, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1326.
- [4] Z.-M. Sun, J.-G. Mao, B.-P. Yang, S.-M. Ying, *Solid State Sci.* **2004**, 6, 295.
- [5] Z.-S. Cai, S.-S. Bao, X.-Z. Wang, Z. Hu, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3706.
- [6] Z.-M. Sun, J.-G. Mao, Z.-C. Dong, *Polyhedron* **2005**, 24, 571.
- [7] Y.-Q. Guo, S.-F. Tang, B.-P. Yang, J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2713.
- [8] R. Vivani, F. Costantino, M. Nocchetti, G. D. Gatta, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4013.

- [9] Z.-M. Sun, B.-P. Yang, Y.-Q. Sun, J.-G. Mao, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 62.
- [10] R. Zeng, X. Fu, Y. Sui, X. Yang, M. Sun, J. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2666.
- [11] H. Xu, H. Zhou, L. Feng, Q. Wang, R. Chen, W. Huang, X. Wu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11226.
- [12] W. Zhou, J. Zhang, Z.-G. Sun, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao, S.-P. Shi, L.-L. Dai, T. Sun, W.-Z. Li, M.-X. Ma, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *47*, 37.
- [13] W. Zhou, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao, Z.-G. Sun, S.-P. Shi, L.-L. Dai, T. Sun, W.-Z. Li, M.-X. Ma, H. Luo, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1174.
- [14] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- [15] H. Xu, L. Feng, W. Huang, Q. Wang, H. Zhou, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 807.
- [16] S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9998.
- [17] J.-L. Song, J.-G. Mao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 181.
- [18] H. Luo, C. Ma, C.-Q. Jiao, Z.-G. Sun, T. Sun, M.-X. Ma, Y.-Y. Zhu, W.-Z. Li, M.-L. Wang, X.-W. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6611.
- [19] H. Luo, Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun, C.-Q. Jiao, G.-N. Zhang, T. Sun, M.-X. Ma, W.-Z. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49892.
- [20] S.-F. Tang, J.-L. Song, J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2011.

CHEMPHYSCHEM

Supporting Information

Proton Conduction in a Single Crystal of a Phosphonato-Sulfonate-Based Coordination Polymer: Mechanistic Insight

Ali Javed, Thorsten Wagner, Stephan Wöhlbrandt, Norbert Stock,* and Michael Tiemann*©
2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access
article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use,
distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Supporting Information

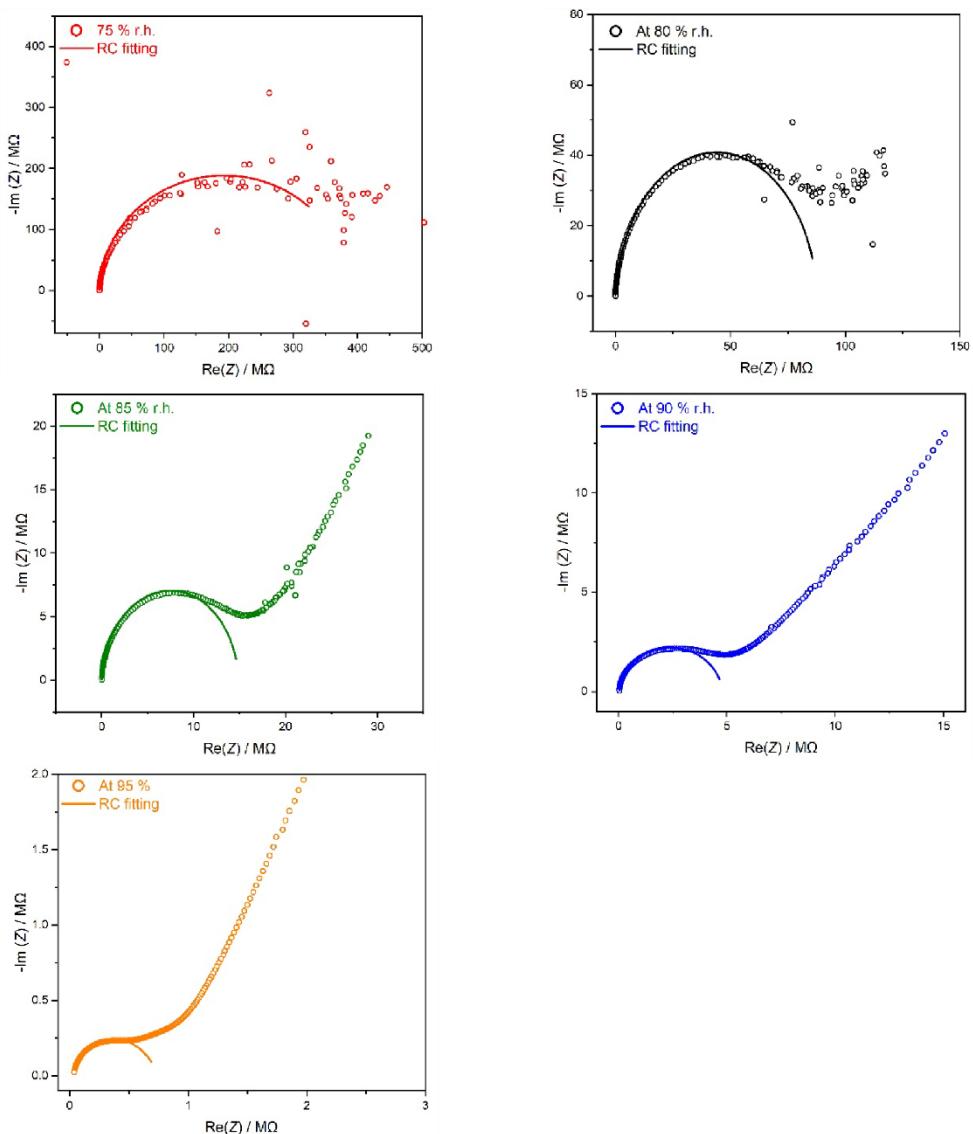


Fig. S1. Nyquist plots of single crystal oriented in parallel direction relative to interdigital electrodes at several setpoints of relative humidity (temperature 22 °C).

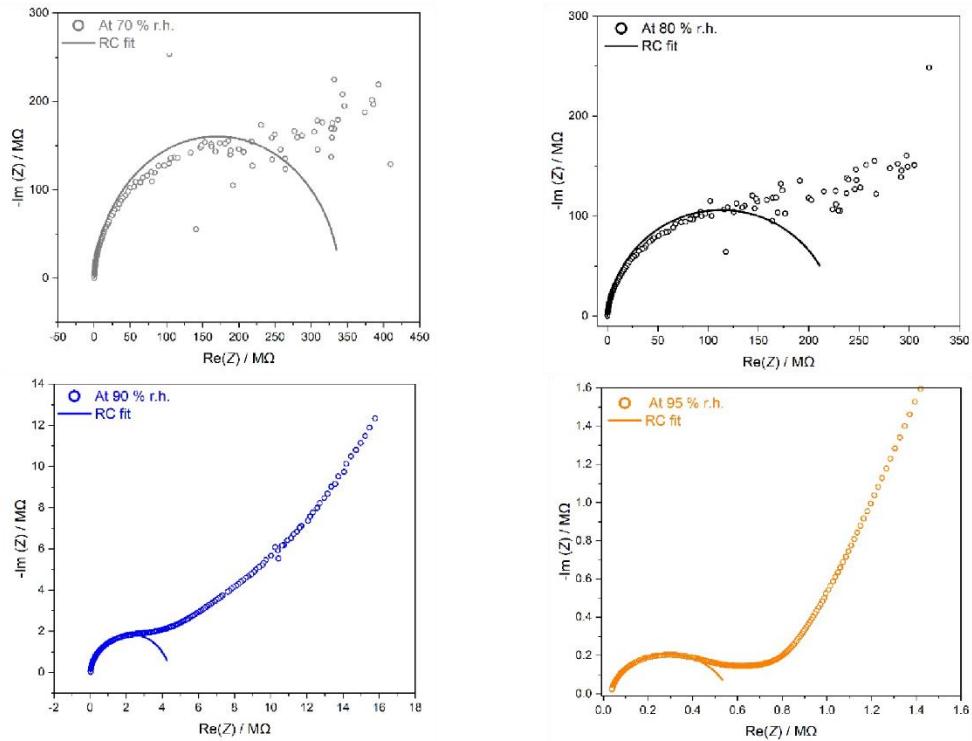


Figure S2. Nyquist plots of single crystal oriented in perpendicular direction relative to interdigital electrodes at various setpoints of relative humidity (temperature 22 °C).

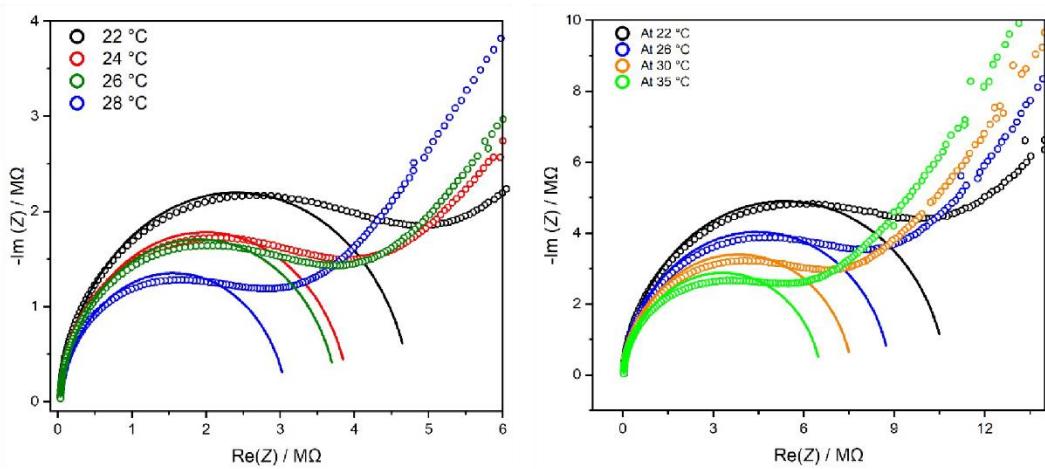


Figure S3. Nyquist plots of single crystal oriented in parallel (left) and perpendicular (right) direction relative to interdigital electrodes at variable temperature (relative humidity 90%).

Supporting Information for:

A Tetratopic Phosphonic Acid for the Synthesis of Permanently Porous MOFs: Reactor Size-Dependent Product Formation and Crystal Structure Elucidation via Three-Dimensional Electron Diffraction

Stephan Wöhlbrandt^a, Christoph Meier^a, Helge Reinsch^a, Erik Svensson Grape^b, A. Ken Inge^b and Norbert Stock^a

a: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany. E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

b: Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm 10691, Sweden.

Content

1	Table compounds containing linker molecules of similar geometry	2
2	Materials.....	5
3	High-Throughput Investigations	6
3.1	Tables with exact amounts of starting materials employed in the high-throughput studies	6
3.2	Graphical representation of the results of the high-throughput studies	13
3.2.1	Discovery and synthesis optimisation of $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$) ..	13
3.3	Synthesis optimisation of $[Ni_2(H_4TPPE)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$ (CAU-46) and $[Co_2(H_4TPPE)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (CAU-47)	17
4	NMR spectra and elemental analysis of H_8TPPE and title compounds	19
5	Electron diffraction data and structure refinement	28
6	PXRD investigations	32
7	Structural details	37
8	Connolly surfaces.....	41
9	Topological analyses of CAU-46, CAU-47 and Co-CAU-48	43
10	Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compounds	45
11	Hydrogen bonding in CAU-46, CAU-47 and M-CAU-48	49
12	Thermal properties.....	50
13	Sorption measurements.....	57
14	UV/Vis spectroscopy	59
15	IR spectroscopy	60
16	References.....	62

1 Table compounds containing linker molecules of similar geometry

Table S1: Overview of previously reported compounds obtained using tri- and tetratopic phosphonic acids as linker molecules. Compounds containing auxiliary ligands are excluded. The respective ligand for each number in column 1 is displayed in Fig. S1.

Linker	Compound	Porosity	Space group
Tritopic			
1	$[\text{Cu}_6(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}^1$	Not measured	$P\bar{1}$
1	$[\text{Zn}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^2$	Not measured	$Cmca$
1	$[\text{Zn}_{2.5}(\text{H})_{0.4-0.5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{1.9-2}(\text{NH}_4)_{0.5-0.6}]^3$	Not measured	$Ibam$
1	$[\text{Zn}_{2.5}(\text{H})_{0.75}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.25}]^3$	Not measured	$Ibam$
1	$\text{La}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^4$	Not measured	$P2_1/c$
2	$[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{3.6}] \cdot \text{H}_2\text{O}^5$	Not measured	$P2_1/n$
3	$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^5$	Not measured	$P\bar{1}$
3	$[\text{Co}_6(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^5$	Not measured	$Pbca$
3	$[\text{Al}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^6$	$687 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$R\bar{3}$
4	$[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$	$146 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CO ₂)	$P\bar{1}$
4	$[\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_3\text{L})_2] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}^7$	Not measured	$Pnma$
4	$[\text{Zr}_3(\text{H}_3\text{L})_4] \cdot 15\text{H}_2\text{O}^8$	Not porous	$P\bar{3}1c$
4	$[\text{M}_3(\text{H}_3\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]$ (M = Ni, Co) ⁹	Not measured	$P6_3/m$
4	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}^{10}$	0.4 mmol g^{-1} (CO ₂)	$C2/c$
5	$[\text{M}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M=Ba, Sr) ¹¹	0.86 mmol g^{-1} (CO ₂)	
6	$[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{12}$	$647 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	Cm
7	$[\text{Zr}(\text{H}_4\text{L})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{13}$	$410 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$R\bar{3}$
Tetrahedral tetratopic			
8	$[\text{Cu}_3(\text{H}_3\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}^{14}$	$198 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CO ₂)	$P2_1/n$

8	$[\text{C}_2\text{py}]_2[\text{Zr}_{3.5}(\text{HL})\text{F}_9] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}^{15}$	$572\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	<i>P2₁/n</i>
9	$\text{Zn}_2(\text{H}_4\text{L})^{16}$	Not measured	<i>C2/m</i>
9	$[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Zr}_{2.5}(\text{H}_3\text{L})\text{F}_6] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}^{15}$	$10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	<i>Pbca</i>
9	$[\text{C}_4\text{mpyr}]_2[\text{Zr}_{1.5}(\text{L})_{0.5}\text{F}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{15}$	$225\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂)	<i>I4/m</i>
10	$\text{Zn}_2(\text{H}_4\text{L})^{16}$	Not measured	<i>I2₁2₁2₁</i>
10	$[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{16}$	Not measured	$P\bar{1}$
10	$\text{Zr}(\text{H}_4\text{L})^{17}$	Not measured	<i>P2₁/c</i>
Planar tetratopic			
11	$[\text{Y}(\text{H}_5\text{L})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}^{18}$	Not measured	<i>P2₁/c</i>
11	$[\text{Ln}(\text{H}_5\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Tb ³⁺ , Gd ³⁺) ¹⁹	Not measured	<i>C2/c</i>
11	$[\text{La}_4(\text{H}_6\text{L})_2(\text{H}_4\text{L})_2(\text{H}_8\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{21}$	Not measured	$P\bar{4}b2$
12	$[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{H}_4\text{L})] \cdot (\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2^{20}$	Not measured	$P\bar{1}$
12	$[\text{M}(\text{Ni}-\text{H}_6\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ (M=Ni, Mn, Co, Cd) ²²	$0, 90, 145, 180\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	$P\bar{1}$
12	$[\text{M}_2(\text{Ni}-\text{H}_2\text{L})(\text{OH}/\text{F})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Zr, Hf) ²¹	$970, 910\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (N ₂ , BET)	<i>I4₁/acd</i>

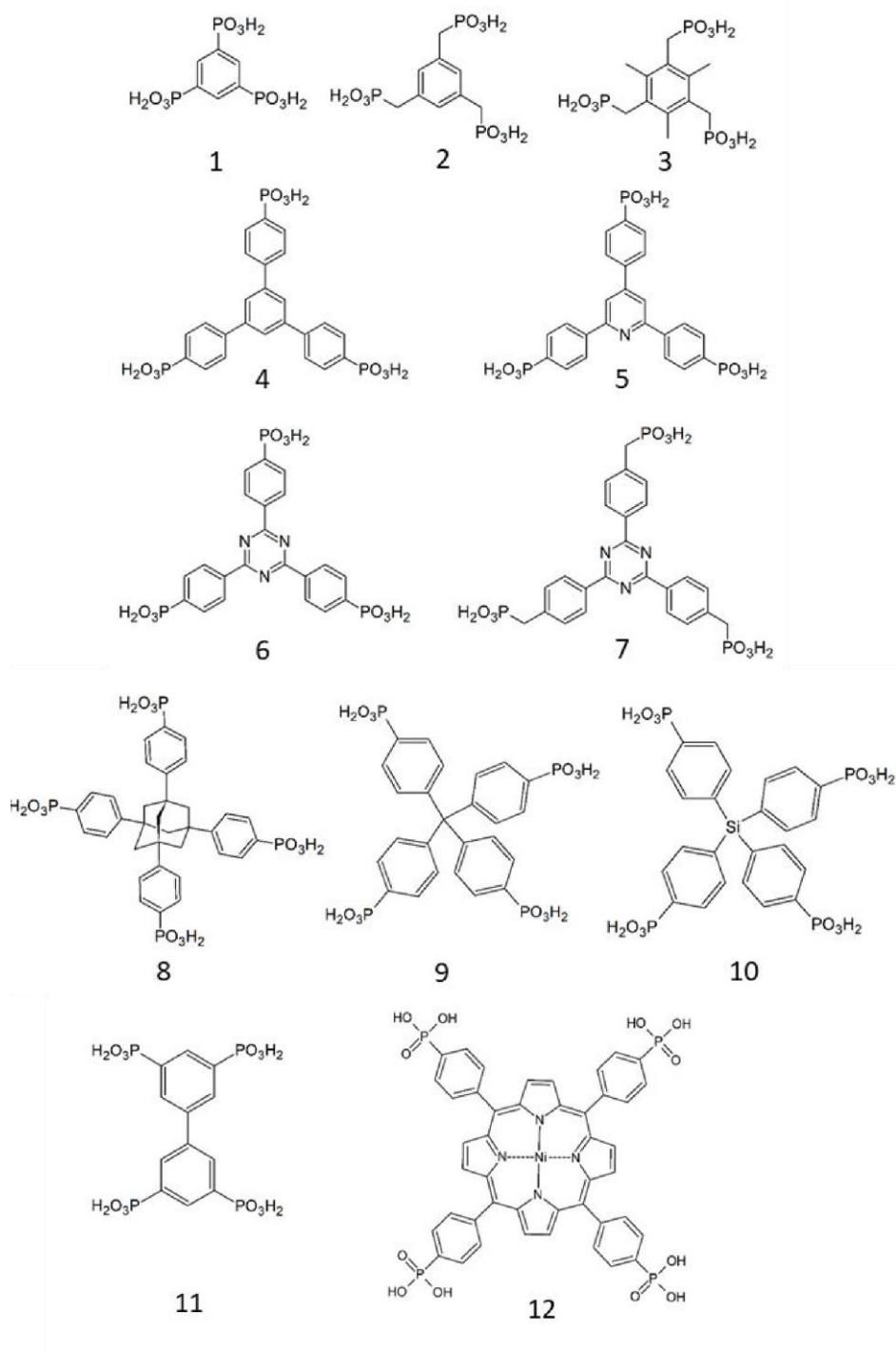


Figure S1: Tri- and tetratopic phosphonic acid ligands employed for the synthesis of potentially porous MOFs.

2 Materials

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (98 %, Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (97 %, Merck), MeOH (99 %, Walther), and dichloromethane (Walther) were used without further purification.

The linker 1,1,2,2-tetrakis[4-phosphonophenyl]ethylene (H_8TPPE) was synthesized according to the procedure described in the manuscript. Starting with tetraphenylethylene (98 %, ABCR) and bromine (99 %, Merck) with following NiCl_2 -catalyzed (97 %, Merck) phosphorylation in 1,3-Diisopropylbenzene (96 %, Sigma-Aldrich) using triethyl phosphite (98 %, Sigma-Aldrich) with following hydrolysis in conc. HCl (35 %, VWR chemicals).

3 High-Throughput Investigations

3.1 Tables with exact amounts of starting materials employed in the high-throughput studies

To investigate the influence of the counter ion the product formation, the following syntheses were carried out in high-throughput reactors with a maximum volume of 250 μ l and a filling volume of 200 μ l.

Table S2: High-throughput experiment, varying the concentrations and molar ratios using nickel nitrate (L = ligand). Results are shown in Figs. S2-S8.

L:M	M = Metal source	L/ μ mol	1 mol/l metal salt solution/ μ l	H ₂ O/ μ l
1:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	6	194
1:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	12	188
1:3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	18	182
1:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	24	176
1:5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	30	170
1:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	36	164
2:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	12	188
2:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	24	176
2:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	36	164
2:8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	48	152
2:10	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	60	140
2:12	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	72	128
3:3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	182
3:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	164
3:9	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:12	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	72	128
3:15	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	90	110
3:18	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	108	92
2:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	6	194
3:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	6	194
4:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24	6	194
4:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24	12	188
6:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	12	188
8:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	42	12	188

Table S3: High-throughput experiment, varying the concentrations and molar ratios using nickel chloride (L = ligand). The formation of crystalline compounds was not observed.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl
1:1	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	6	194
1:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	12	188
1:3	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	18	182
1:4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	24	176
1:5	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	30	170
1:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	36	164
2:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	12	188
2:4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	24	176
2:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	36	164
2:8	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	48	152
2:10	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	60	140
2:12	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	72	128
3:3	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	18	182
3:6	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	36	164
3:9	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:12	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	72	128
3:15	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	90	110
3:18	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	108	92
2:1	NiCl ₂ ·6H ₂ O	12	6	194
3:1	NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	6	194
4:1	NiCl ₂ ·6H ₂ O	24	6	194
4:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	24	12	188
6:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	36	12	188
8:2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	42	12	188

Table S4: High-throughput experiment, varying the concentrations and molar ratios using cobalt nitrate (L = ligand). Results are shown in Figs. S2-S8.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl
1:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	6	194
1:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	12	188
1:3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	18	182
1:4	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	24	176
1:5	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	30	170
1:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6	36	164
2:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	12	188
2:4	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	24	176
2:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	36	164
2:8	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	48	152
2:10	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	60	140
2:12	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	72	128
3:3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	182
3:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	164
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:12	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	72	128
3:15	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	90	110
3:18	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	108	92
2:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	12	6	194
3:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	6	194
4:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24	6	194
4:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24	12	188
6:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	12	188
8:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	42	12	188

Table S5: High-throughput experiment, varying the concentrations and molar ratios using cobalt chloride (L = ligand). The formation of crystalline compounds was not observed.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl
1:1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	6	194
1:2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	12	188
1:3	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	18	182
1:4	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	24	176
1:5	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	30	170
1:6	CoCl ₂ ·6H ₂ O	6	36	164
2:2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	12	188
2:4	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	24	176
2:6	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	36	164
2:8	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	48	152
2:10	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	60	140
2:12	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	72	128
3:3	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	18	182
3:6	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	36	164
3:9	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:12	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	72	128
3:15	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	90	110
3:18	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	108	92
2:1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	12	6	194
3:1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	18	6	194
4:1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	24	6	194
4:2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	24	12	188
6:2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	36	12	188
8:2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	42	12	188

Table S6: High-throughput experiment, varying the concentrations and molar ratios using nickel and cobalt sulfate and cobalt acetate (L = ligand). The formation of crystalline compounds was not observed.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl
2:2	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	12	188
2:4	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	24	176
2:6	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	36	164
2:8	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	48	152
2:10	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	60	140
2:12	NiSO ₄ ·6H ₂ O	12	72	128
3:3	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	18	182
3:6	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	36	164
3:9	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	54	146
3:12	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	72	128
3:15	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	90	110
3:18	NiSO ₄ ·6H ₂ O	18	108	92
2:2	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	12	188
2:4	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	24	176
2:6	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	36	164
2:8	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	48	152
2:10	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	60	140
2:12	CoSO ₄ ·7H ₂ O	12	72	128
3:3	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	18	182
3:6	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	36	164
3:9	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	54	146
3:12	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	72	128
3:15	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	90	110
3:18	CoSO ₄ ·7H ₂ O	18	108	92
2:2	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	12	188
2:4	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	24	176
2:6	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	36	164
2:8	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	48	152
2:10	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	60	140
2:12	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	12	72	128
3:3	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	18	182
3:6	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	36	164
3:9	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	54	146
3:12	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	72	128
3:15	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	90	110
3:18	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	18	108	92

Table S7: High-throughput experiment, varying molar ratios and amount of base using nickel nitrate (L = ligand). Results are shown in Fig. S9.

L:M:Base	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	2 mol/l NaOH solution	H ₂ O/μl
3:3:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	3	179
3:3:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	6	176
3:3:3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	9	173
3:3:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	12	170
3:3:5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	15	167
3:3:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	18	164
3:3:7	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	3	161
3:3:8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	6	158
3:6:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	9	161
3:6:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	12	158
3:6:3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	15	155
3:6:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	18	152
3:6:5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	3	149
3:6:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	6	146
3:6:7	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	9	143
3:6:8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	12	140
3:9:1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	15	143
3:9:2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	18	140
3:9:3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	3	137
3:9:4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	6	134
3:9:5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	9	131
3:9:6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	12	128
3:9:7	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	15	125
3:9:8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	18	122

Table S8: High-throughput experiment, varying molar ratios and amount of base using cobalt nitrate (L = ligand). Results are shown in Fig. S10.

L:M:Base	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	2 mol/l NaOH solution	H ₂ O/μl
3:3:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	3	179
3:3:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	6	176
3:3:3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	9	173
3:3:4	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	12	170
3:3:5	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	15	167
3:3:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	18	164
3:3:7	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	3	161
3:3:8	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	18	6	158
3:6:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	9	161
3:6:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	12	158
3:6:3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	15	155
3:6:4	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	18	152
3:6:5	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	3	149
3:6:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	6	146
3:6:7	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	9	143
3:6:8	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	36	12	140
3:9:1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	15	143
3:9:2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	18	140
3:9:3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	3	137
3:9:4	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	6	134
3:9:5	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	9	131
3:9:6	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	12	128
3:9:7	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	15	125
3:9:8	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	18	122

3.2 Graphical representation of the results of the high-throughput studies

In the following figures the variation of reaction parameters in the high-throughput studies and the data evaluation are presented. The results are based on the PXRD measurements. The varied parameters are given in the respecting figure caption.

3.2.1 Discovery and synthesis optimisation of $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$)

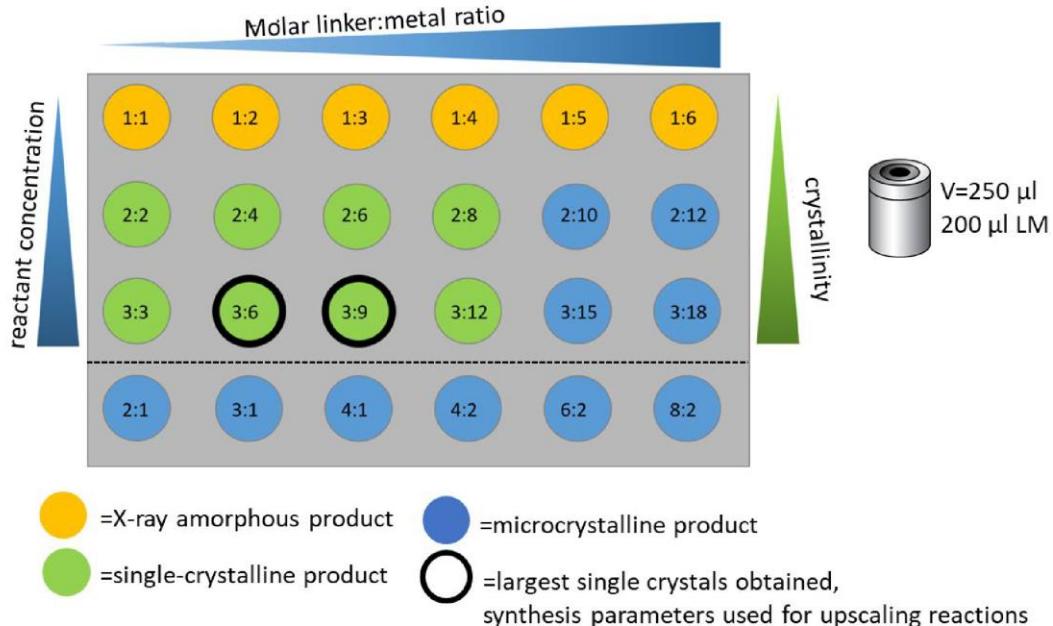


Figure S2: Discovery of $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ ($M^{2+}=Ni, Co$). Reaction trends discovered via HT methods using a 1 mol/l solution of $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M=Ni, Co$) as metal source. Exact amounts of starting materials are given in Table S2 and S4.

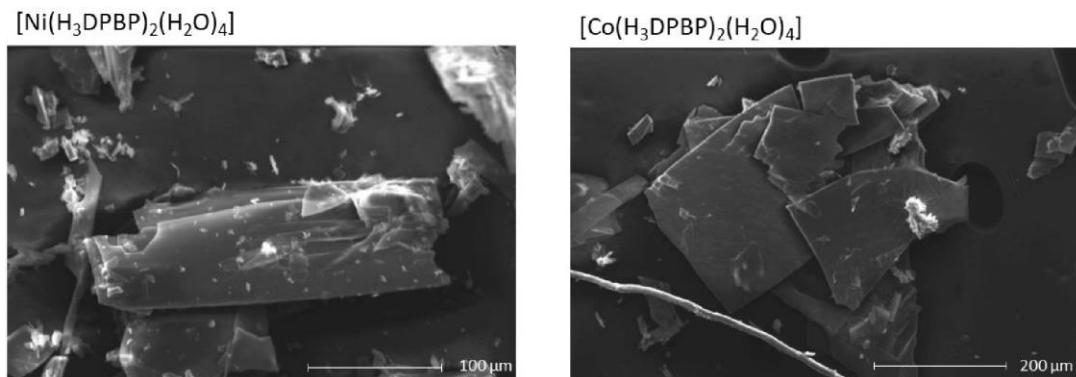


Figure S3: SEM micrographs of the single crystals of $[Ni(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ (1, left) and $[Co(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ (2, right).

After the discovery of $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**1**) and $[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**2**) additional experiments were carried out to optimize the reaction conditions. Thus reaction time and temperature as well as the metal salt source (counter ions as well as the use of solids or solutions) was investigated. Some of the results are summarized in the following figures.

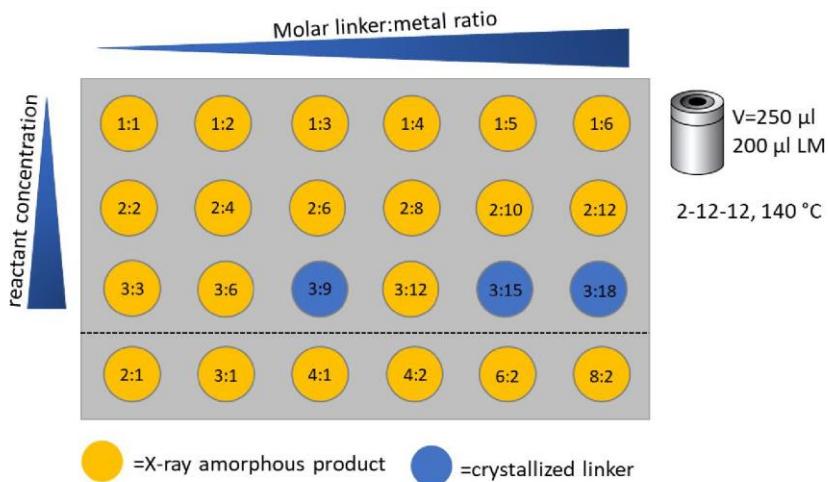


Figure S4: Influence of shortened reaction time (48 to 12 hours) and lowered reaction temperature (180 to 140 °C) on the product formation. Exact amounts of starting materials are given in Tables S2 and S4. The formation of title compounds could not be observed.

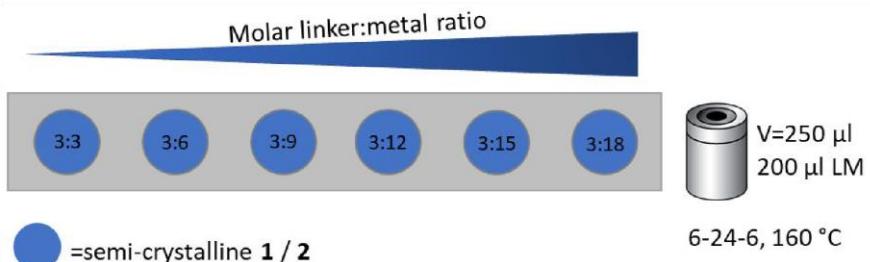


Figure S5: Influence of shortened reaction time (48 to 24 hours) and lowered reaction temperature (180 to 160 °C) on the product formation. Only reactions at higher concentrations were carried out. Exact amounts of starting materials are given in Tables S2 and S4. These reaction conditions lead to less crystalline reaction products of **1** and **2**.

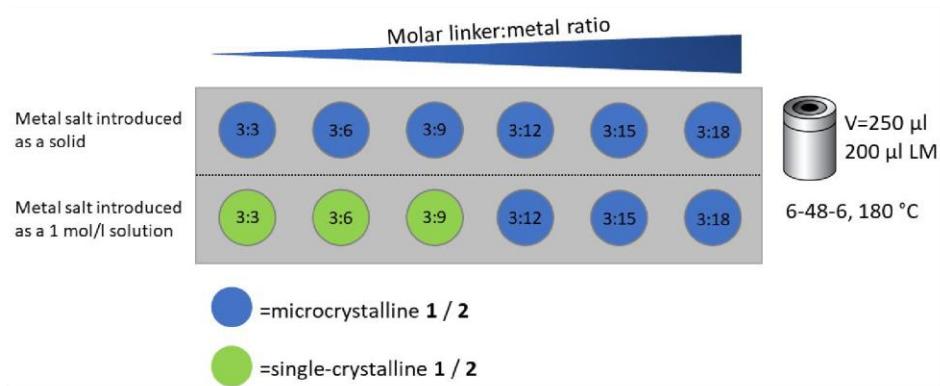


Figure S6: Influence of metal salt source (solution or solid) on the product formation of **1** and **2**. Exact amounts of starting materials are given in Table S2 and S4.

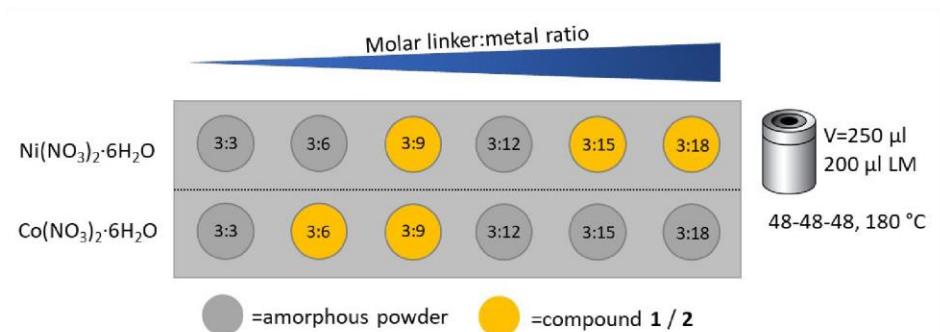


Figure S7: Influence of the temperature program (extended heating and cooling from 6 to 48 hours) on the product formation of **1** and **2**. Exact amounts of starting materials are given in Table S2 and S4.

The reaction conditions leading to the formation of $[M(H_3DPBP)_2(H_2O)_4]$ with $M^{2+}=Ni, Co$ seems to depend on various parameters. Therefore, the reproducibility of the synthesis was tested using the previously optimized molar ratios (linker : metal = 3 : 9).

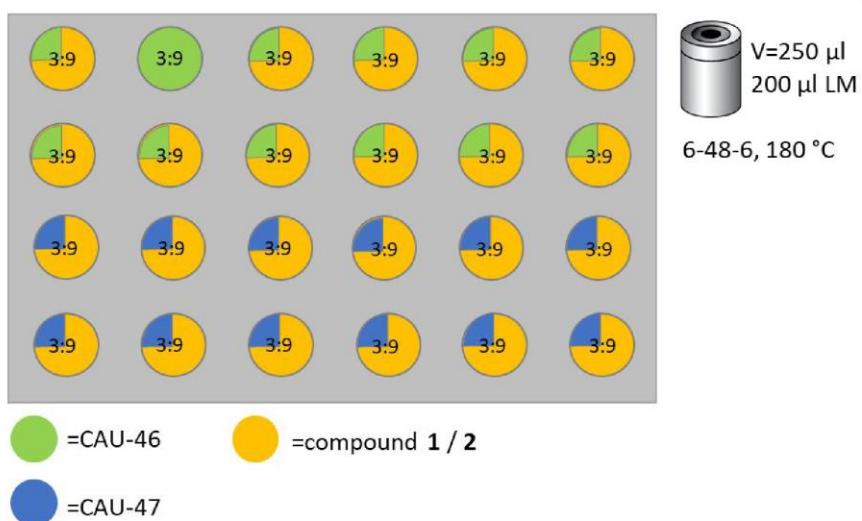
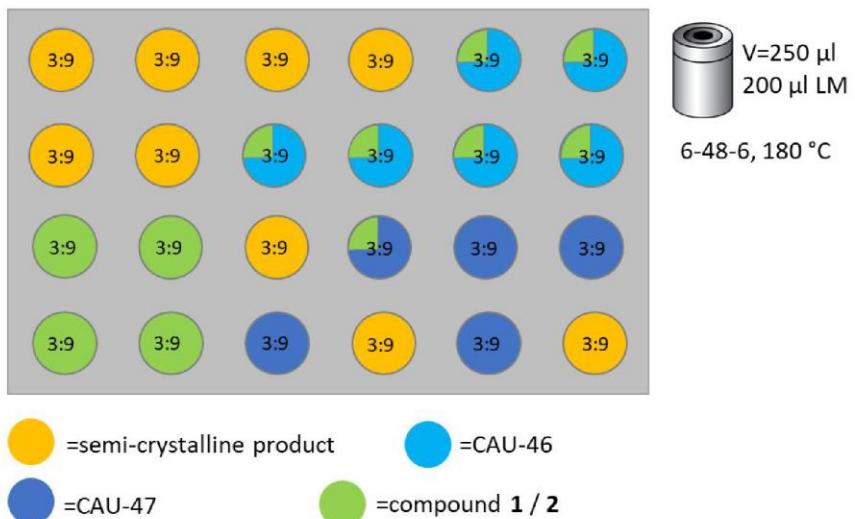


Figure S8: Results of two sets of identical reactions carried out in 250 μl reactors. The major reaction product is indicated by the larger section of the circle.

The results of these syntheses demonstrate that the reactions are not fully reproducible. In addition to compounds **1** and **2**, two additional reaction products are observed, which are described in the following section. The reactions seem to be highly sensible to small changes in the reaction parameters. Since Teflon reactors were used, these could be the critical factor. Teflon is known to be microporous and the reactors could contain irremovable trace contamination that could influence the product formation.

3.3 Synthesis optimisation of $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAU-46) and $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CAU-47)

The metal nitrates and a linker : metal ratio of 3 : 9 were chosen as optimal synthesis parameters for upscaling reactions in 2ml autoclaves, which resulted in the discovery of CAU-46 and CAU-47. Using the respective metal nitrates as metal source, the following reaction trends could be discovered: To prevent in situ oxidation of the ligand the pH of the reaction mixture was varied. Thus aqueous NaOH (2 mol/l) was added in different amounts. First reactions were carried out in the smallest reactors.

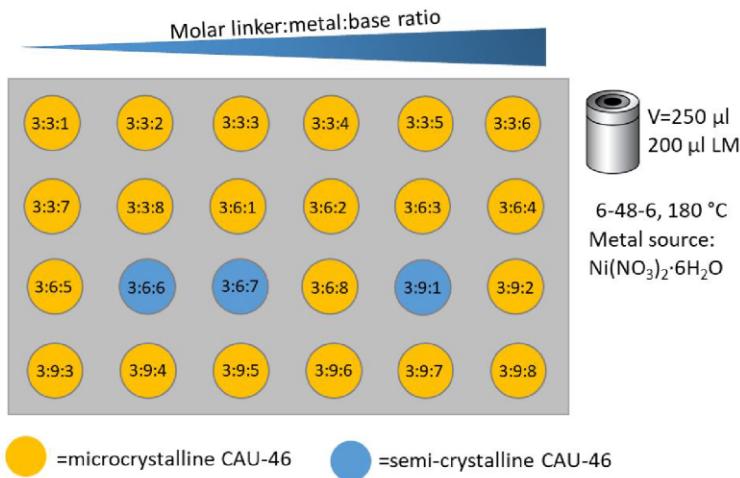


Figure S9: Influence of the addition of NaOH on the product formation of CAU-46. Exact amounts of starting materials are given in Table S7.

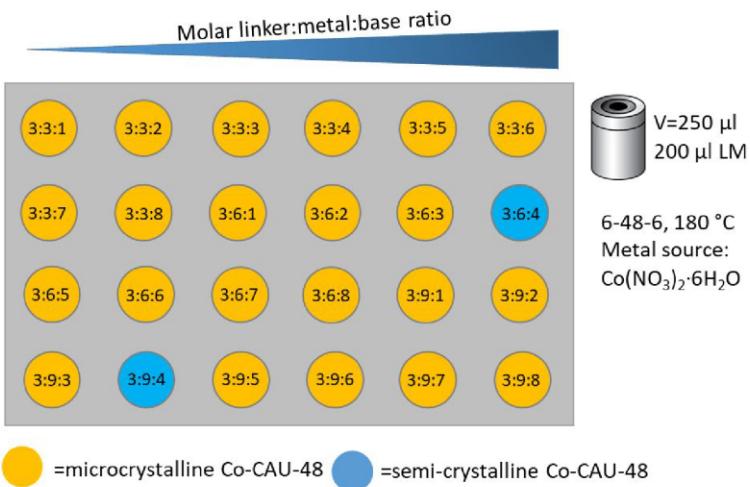


Figure S10: Influence of the addition of NaOH on the product formation of Co-CAU-48. Exact amounts of starting materials are given in Table S8.

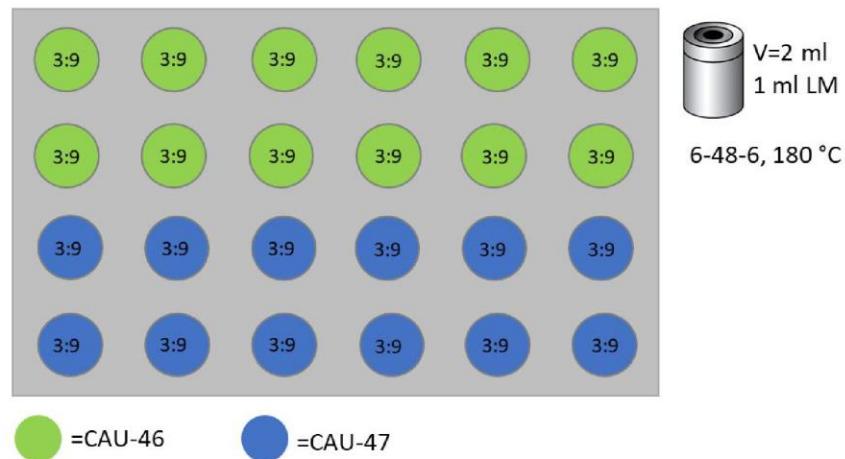


Figure S11: Final reproduction experiments for CAU-46 and CAU-47. All samples contain minor amount of **1** and **2**. Phase purity was achieved via stirring in water, as described in the experimental section. Exact amounts of starting materials are given in the experimental section of the manuscript.

Table S9: High-throughput experiment, varying the metal source using the optimized reaction parameters (6-48-6, T=180 °C). For each reaction product, the formation of crystalline compounds was observed. The PXRD pattern of each product is shown in Fig. S12.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl
3:9	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	18	54	146
3:9	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:9	Sr(NO ₃) ₂	18	54	146
3:9	Ba(NO ₃) ₂	18	54	146
3:9	Fe(II)Cl ₂ ·4H ₂ O	18	54	146
3:9	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	54	146
3:9	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	18	54	146
3:9	SnSO ₄	18	54	146

Table S10: High-throughput experiment, varying the amount of base and NaF using the optimized reaction parameters (6-48-6, T=180 °C) and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal source. For each reaction product, the formation of crystalline compounds was observed. Reaction parameters highlighted in yellow led to crystalline products shown in Fig. S12.

L:M:NaF:Base	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	2 mol/l NaOH solution	NaF/mg	H ₂ O/μl
1:1:4:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	12	5	182
1:2:4:20	1:2:4:20	6	12	12	5	176
1:3:4:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	12	5	170
1:4:4:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	12	5	164
1:5:4:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	12	5	258
1:6:4:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	12	5	152
1:1:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	24	5	170
1:2:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	24	5	164
1:3:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	24	5	158
1:4:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	24	5	152
1:5:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	24	5	146
1:6:8:20	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	24	5	140
1:1:4:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	12	10	182
1:2:4:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	12	10	176
1:3:4:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	12	10	170
1:4:4:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	12	10	164
1:5:4:40	1:5:4:40	6	30	12	10	258
1:6:4:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	12	10	152
1:1:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	24	10	170
1:2:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	24	10	164
1:3:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	24	10	158
1:4:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	24	10	152
1:5:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	24	10	146
1:6:8:40	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	24	10	140
1:1:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	12	15	182
1:2:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	12	15	176
1:3:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	12	15	170
1:4:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	12	15	164
1:5:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	12	15	258
1:6:4:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	12	15	152
1:1:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	24	15	170
1:2:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	24	15	164
1:3:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	24	15	158
1:4:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	24	15	152
1:5:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	24	15	146
1:6:8:60	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	24	15	140
1:1:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	12	20	182
1:2:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	12	20	176
1:3:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	18	12	20	170
1:4:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	24	12	20	164
1:5:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30	12	20	258
1:6:4:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	36	12	20	152
1:1:8:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	24	20	170
1:2:8:80	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	12	24	20	164

1:3:8:80	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	6	18	24	20	158
1:4:8:80	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	6	24	24	20	152
1:5:8:80	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	6	30	24	20	146
1:6:8:80	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	6	36	24	20	140

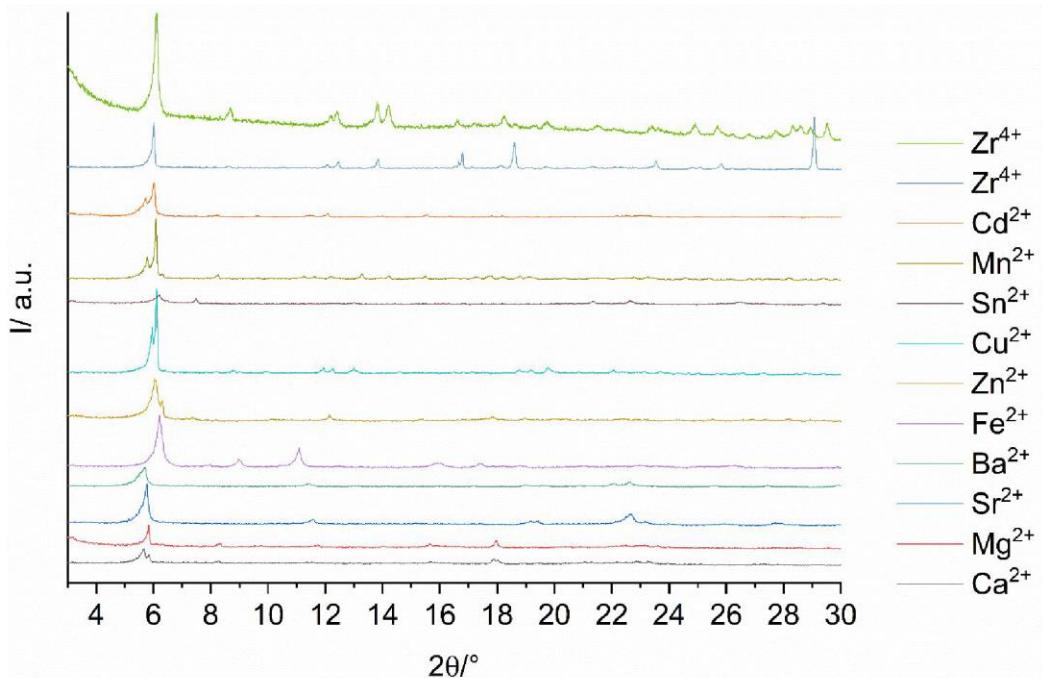


Figure S12: PXRD patterns of the reaction products obtained by using other divalent metal ions as well as Zr⁴⁺ salts. Synthetic parameters are given in Tables S9 and S10.

Table S11: High-throughput experiment, varying the filling level while keeping the concentration constant and using the optimized reaction parameters (6-48-6, T=180 °C). Teflon inserts with a total volume of 2 ml were used to screen for influences of the autogenous pressure. To minimize influences of trace impurities in the Teflon walls, completely new Teflon inserts were used. Possible evaporation of solvent from the reactor was controlled via measuring the filling level with a slide gauge before and after the reaction.

L:M	M = Metal source	L/μmol	1 mol/l metal salt solution/μl	H ₂ O/μl	Reaction product	Initial filling level/mm	Filling level after reaction/mm
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	18	51	146	Co-CAU-48	3	2 ^a
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	27	87	219	Co-CAU-48	3	2 ^a
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	108	292	2	2.5	3 ^a
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	45	135	365	CAU-47	4	4
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	54	162	438	CAU-47	5	5
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	63	189	511	CAU-47	6	5.5
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	72	216	584	CAU-47	6.5	6
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	81	243	657	CAU-47	7	7
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	90	270	730	CAU-47	8	8
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99	297	803	CAU-47	9	9
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	108	324	876	CAU-47	10	9.5
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	117	351	949	CAU-47	10.5	10
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	126	378	1022	CAU-47	11	11
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	135	405	1095	CAU-47	12	12
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	144	432	1168	CAU-47	12.5	13.5
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	153	459	1241	CAU-47	13.5	13
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	162	486	1314	CAU-47	14	14
3:9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	171	513	1387	CAU-47	15	15

^aDue to the small amount of solvent, the bottom of the Teflon inlet was not completely covered.

4 NMR spectra and elemental analysis of H₈TPPE and title compounds

In the following sections, the NMR spectra for the linker molecule and its precursor as well as the spectra of dissolved title compounds are presented. All samples were dissolved in 10%NaOD/H₂O under ultrasonication (except for TBPE, which was dissolved in CDCl₃).

4.1 NMR spectrum of TBPE (brominated precursor of H₈TPPE)

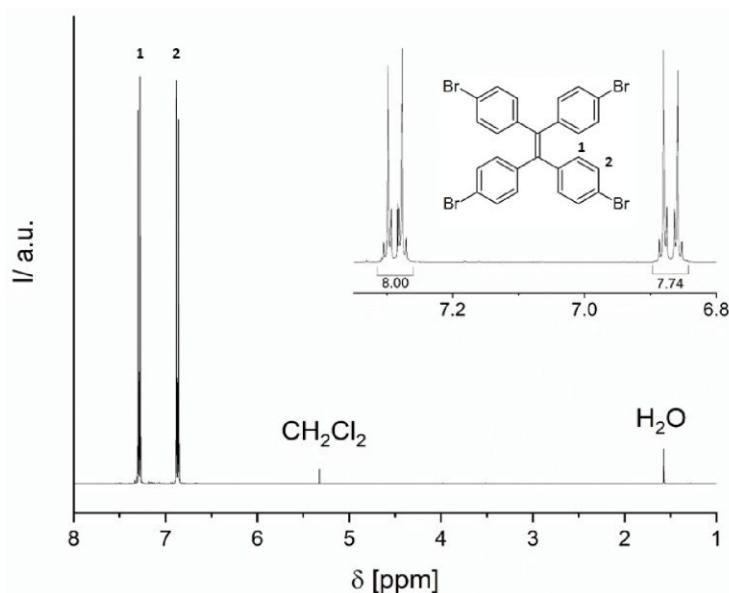


Figure S13: ¹H-NMR-spectrum of tetrabromophenylethylene.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, CDCl₃): δ=7.27 (m, 8H), 6.87 (m, 7.74 H), 5.32 (s, 0. H) ppm.
1.57 (s, 0.49, H₂O).

4.2 NMR spectra of the linker molecule H₈L

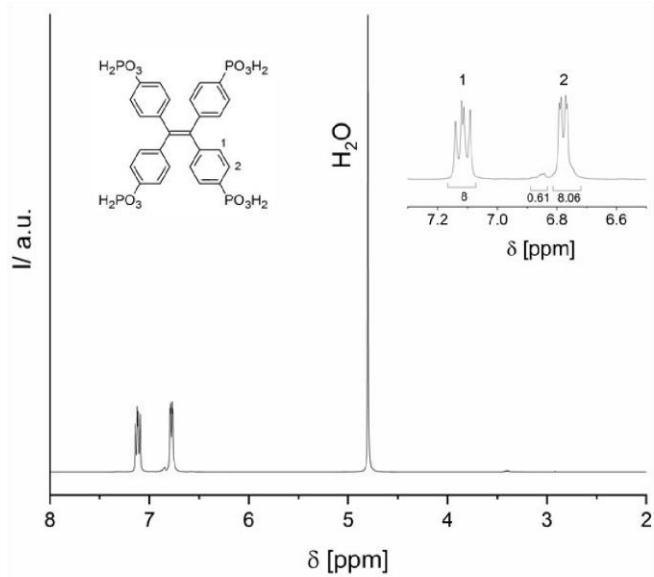


Figure S14: ¹H-NMR-spectrum of the linker molecule H₈L.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, NaOD/D₂O): δ=7.12 (dd, J=11.4/8.0 Hz, 8H, 2), 6.85 (m, 0.54 H), 6.78 (dd, J=8.2 Hz, 8H, 3), 3.40 (m, 0.14 H), 0.77 (m, 0.25 H), 4.80 (H₂O) ppm.

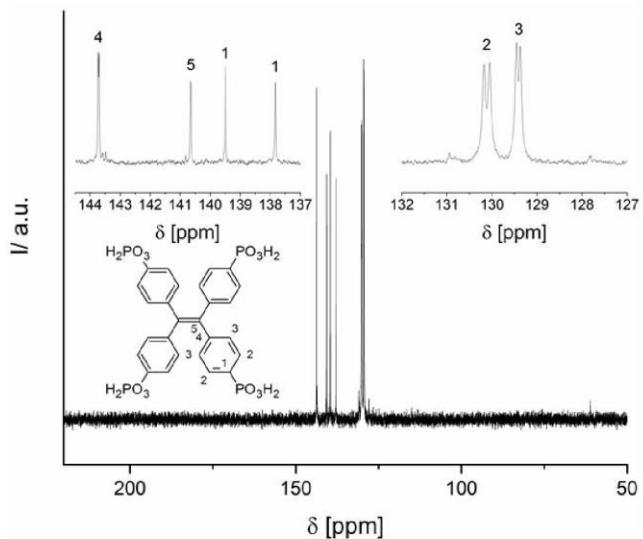


Figure S15: ¹³C-NMR-spectrum of the linker molecule H₈L.

¹³C-NMR (101 MHz, 300 K, NaOD/D₂O): δ=143.73 (d, 4J=2.9 Hz, C4), 140.67 (s, C5), 139.18 (d, 1J=167 Hz, C1), 130.13 (d, 2J=12.9 Hz, C2), 129.43 (d, 3J=8.1 Hz, C3), 127.82, 61.16, 15.64 ppm.

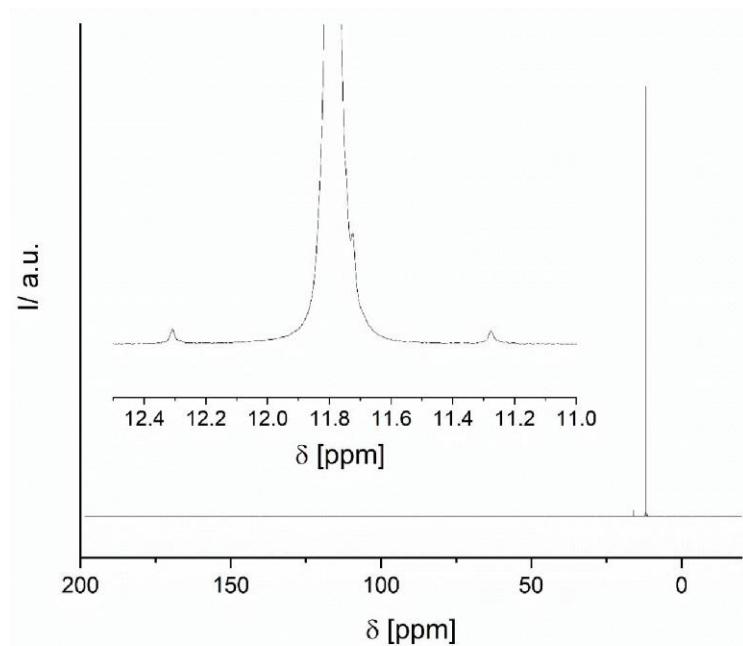


Figure S16: ^{31}P -NMR-spectrum of the linker molecule H_8L .

^{31}P -NMR (162 MHz, 300 K, $\text{NaOD/D}_2\text{O}$): δ =15.92, 11.80, 12.31/11.28 ($^1\text{J}=167$ Hz) ppm.

4.3 NMR spectra of $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1).

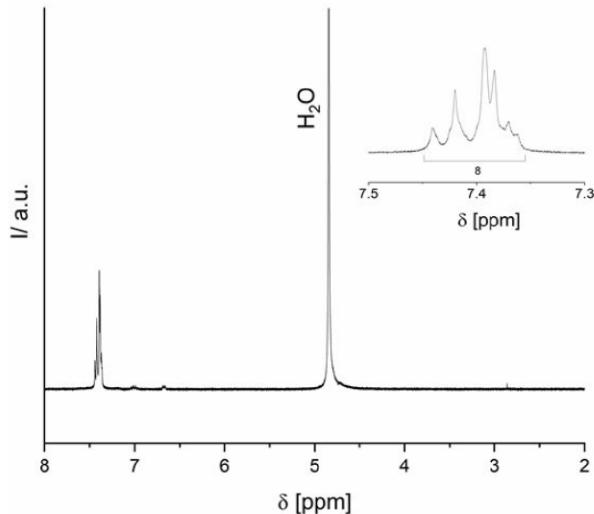


Figure S17: ^1H -NMR-spectrum of **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$) dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^1H -NMR (400 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 7.46\text{--}7.34$ (m, 8H, C2,3), 4.84 (H_2O) ppm.

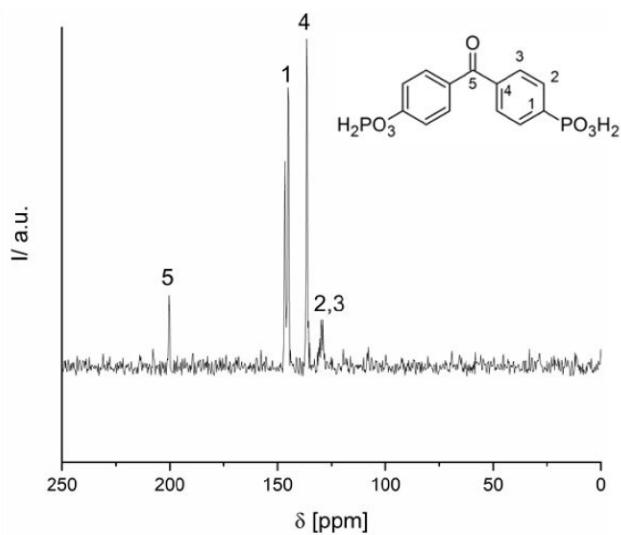


Figure S18: ^{13}C -NMR-spectrum of **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$) dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^{13}C -NMR (101 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 200.47$ (s, C5), 146.04(d, C1), 136.58 (s, C4), 129.74 (m, C2,3) ppm.

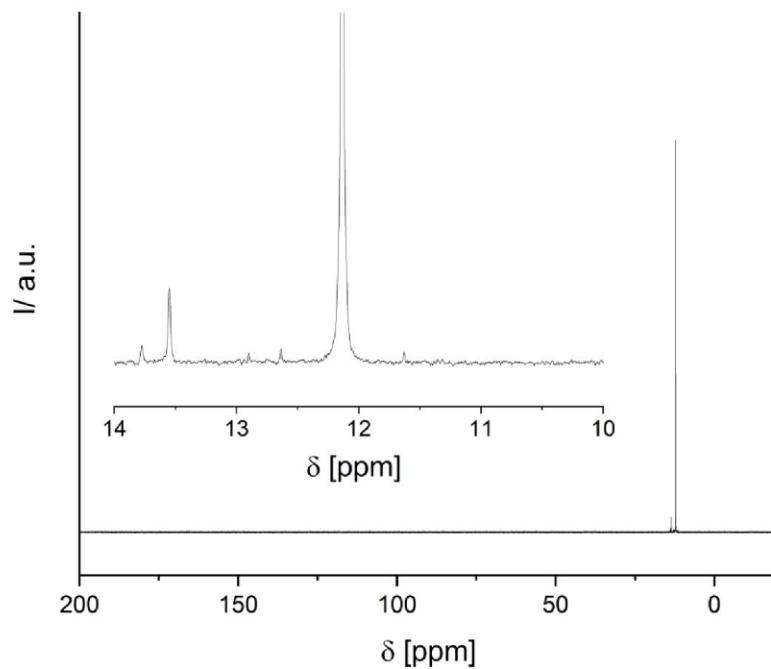


Figure S19: ^{31}P -NMR-spectrum of **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$) dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^{31}P -NMR (162 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 13.55, 12.14$ (4 P, PO_3H_2), 12.64/11.63 (PO_3H_2) ppm.

4.4 NMR-spectra of CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

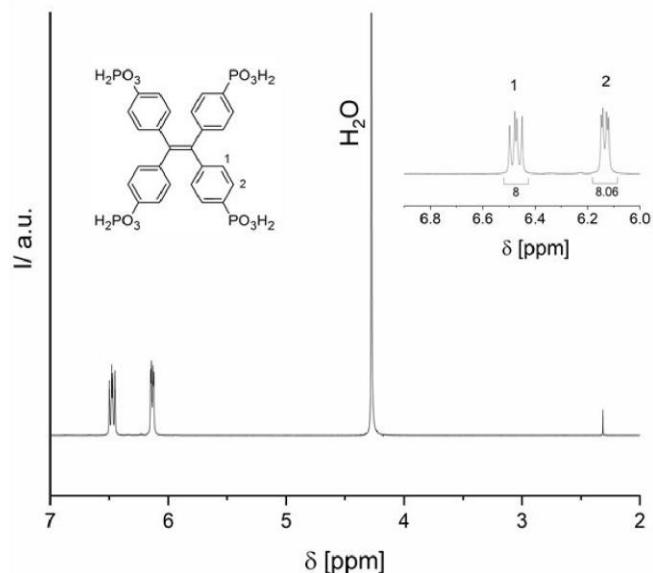


Figure S20: ^1H -NMR-spectrum of CAU-46 dissolved in NaOD/D₂O.

^1H -NMR (400 MHz, 300 K, NaOD/D₂O): δ = 7.03 (dd, $J=11.5/8.2$ Hz, 8H, 2), 6.69 (dd, $J = 8.2$ Hz, 8H, 3) ppm. 4.83 (H₂O)

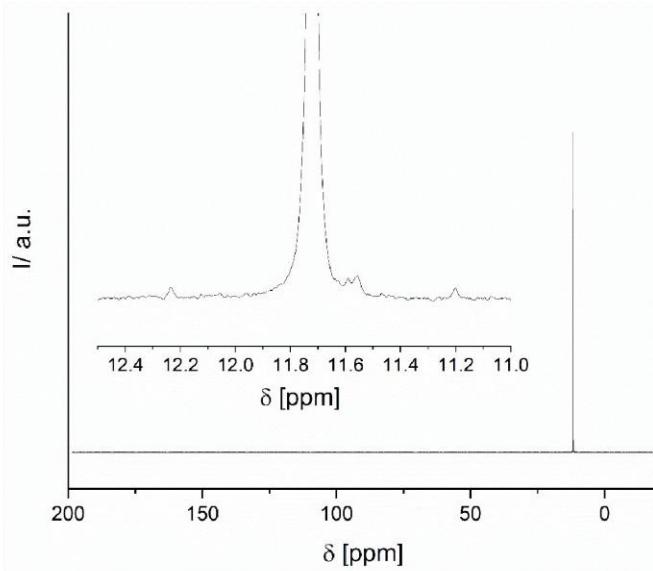


Figure S21: ^{13}C -NMR-spectrum of CAU-46 dissolved in NaOD/D₂O.

^{13}C -NMR (101 MHz, 300 K, NaOD/D₂O): δ =143.63 (d, 4J=2.8 Hz, C4), 140.60 (s, C5), 138.63 (d, 1J=167 Hz, C1), 130.06 (t, 2J=12.2 Hz, C2), 129.35 (t, 3J=9.3 Hz, C3), 127.82, 61.16, 15.64 ppm.

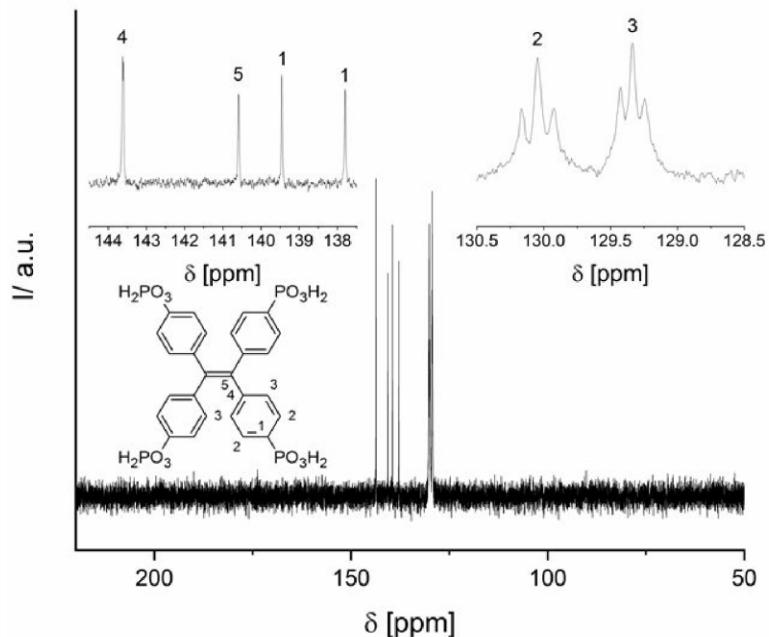


Figure S22: ^{31}P -NMR-spectrum of CAU-46 dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^{31}P -NMR (162 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): δ =11.72, 12.33/11.20 (1J=167 Hz), 11.56, 10.31 ppm.

4.5 NMR-spectra of CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

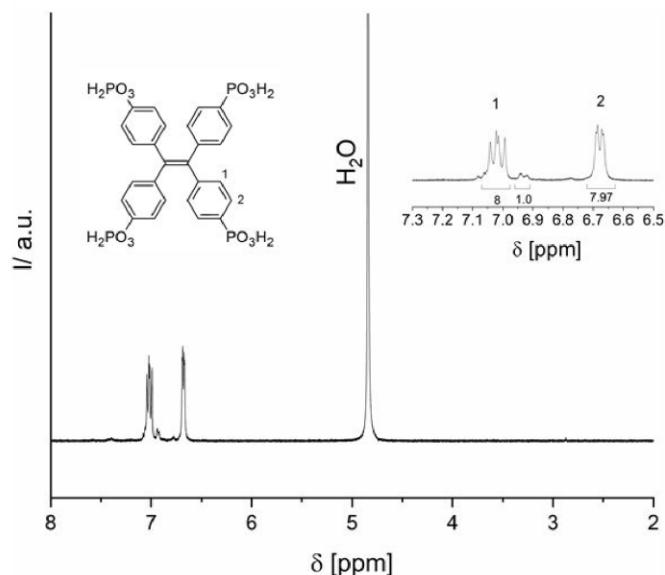


Figure S23: ^1H -NMR-spectrum of CAU-47 dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^1H -NMR (400 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): δ =7.47 (m), 7.12 (d), 7.08 (dd, $J=11.2/8.0$ Hz 8H, 2), 6.99 (m), 6.73 (dd, $J = 2.6/8.2$ Hz, 8H, 3) ppm. 4.82 (H_2O)

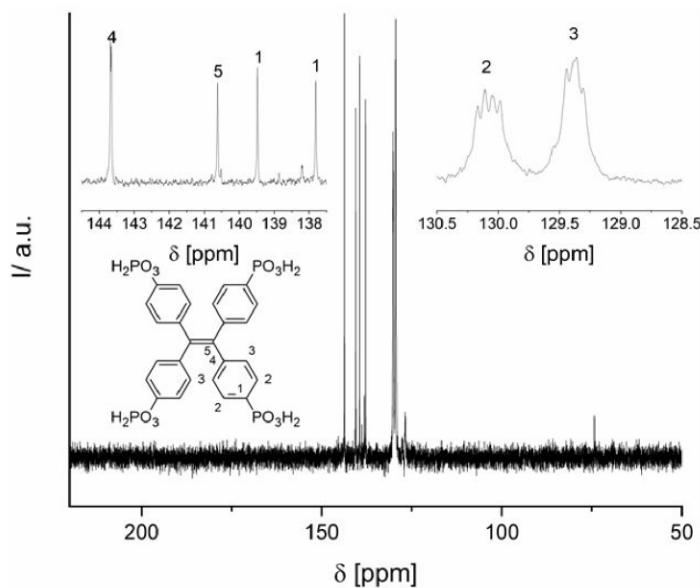


Figure S24: ^{13}C -NMR-spectrum of CAU-47 dissolved in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

^{13}C -NMR (101 MHz, 300 K, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$): δ =143.67 (d, $4J=2.9$ Hz, C4), 140.63 (s, C5), 139.14 (d, $1J=167$ Hz, C1), 130.12 (m, C2), 129.42 (m, C3), 126.86, 74.30 ppm.

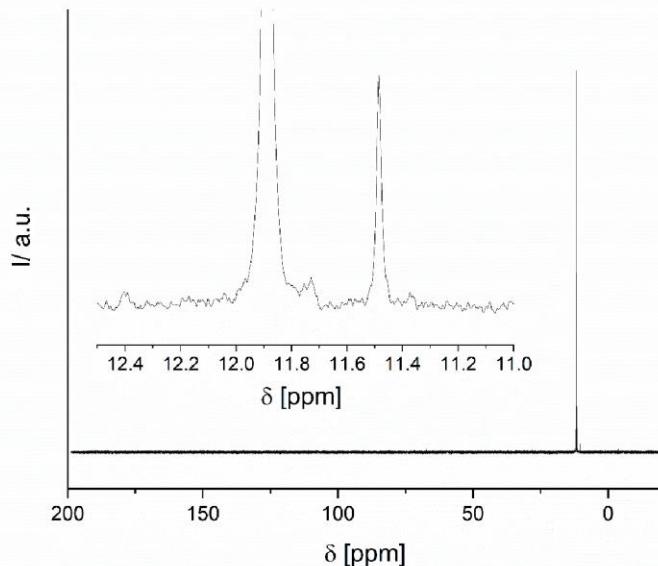


Figure S25: ^{31}P -NMR-spectrum of CAU-47 dissolved in NaOD/D₂O.

^{31}P -NMR (162 MHz, 300 K, NaOD/D₂O): δ =11.76, 12.27/11.24 (1J=167 Hz), 11.59, 11.36, 11.12, 10.33 ppm.

5 Electron diffraction data and structure refinement

Specimens for TEM studies were prepared by suspending a small amount of each respective compound in ethanol, which was then drop-cast onto a copper grid covered with a holey carbon film. Each prepared grid was then put into a Gatan 914 cryo-transfer holder and cooled down to approximately 170 K before being introduced into the ultra-high vacuum of the TEM. Once inside the TEM column, a temperature of 96 K was maintained for each sample. Three-dimensional electron diffraction data were collected using a JEOL JEM-2100 TEM operating at 200 kV, equipped with a Timepix detector from Amsterdam Scientific Instruments, while continuously rotating the crystal at $0.45^\circ \text{ s}^{-1}$. The experiments were carried out using Instamatic,²³ with data reduction being done in XDS.²⁴ The acquired intensities were then used to solve the structure of each compound with SHELXT,²⁵ with a subsequent least-squares refinement in SHELXL,²⁶ using electron scattering factors extracted from SIR2014.²⁷

Prior to Rietveld refinement, the tilted phenyl rings were constrained to ideal geometry via AFIX commands.

The thus acquired structural model for **CAU-46** was further refined against PXRD data using TOPAS academics.²⁸ The phenyl rings of the linker molecule were refined as rigid bodies while all other atoms were freely refined using element-specific temperature factors and distance restraints. Furthermore, a preferred orientation along the *a*-axis had to be taken into account until the refinement converged. The most important crystallographic parameters are shown in Table 2 in the manuscript while the final Rietveld plot is shown in Figure 6, also in the manuscript.

The structure of **CAU-47** was also refined against PXRD data using a model obtained from TEM experiments. Again, the phenyl rings were treated as rigid bodies while all other atoms were freely refined using one general temperature factor and only distance restraints. As in the case of CAU-46, a preferred orientation along the *a*-axis also had to be taken into account for CAU-47 until the refinement converged. The most important crystallographic parameters are shown in Table 2 in the manuscript while the final Rietveld plot is shown in Figure 6, also in the manuscript.

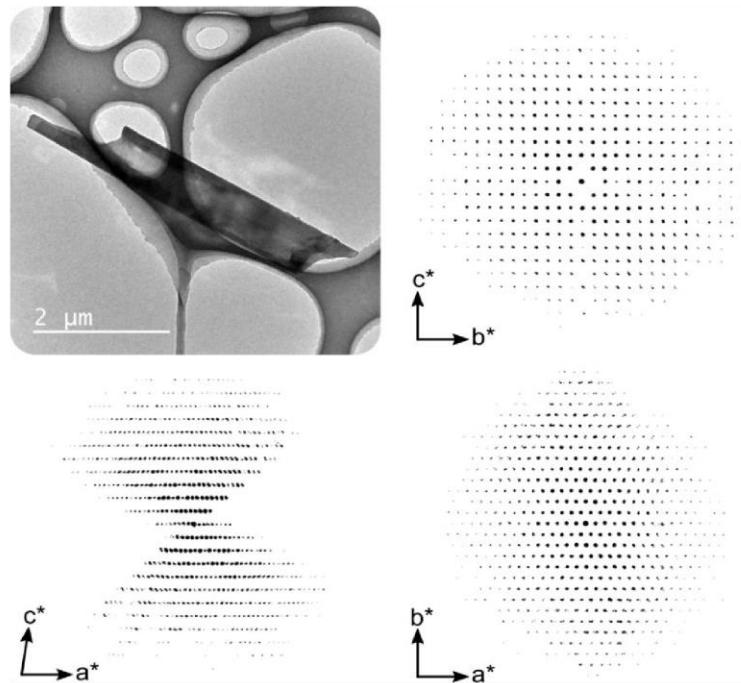


Figure S26: Crystal of CAU-46, studied using three-dimensional electron diffraction (top left) as well as reciprocal space projections along a^* , b^* and c^* .

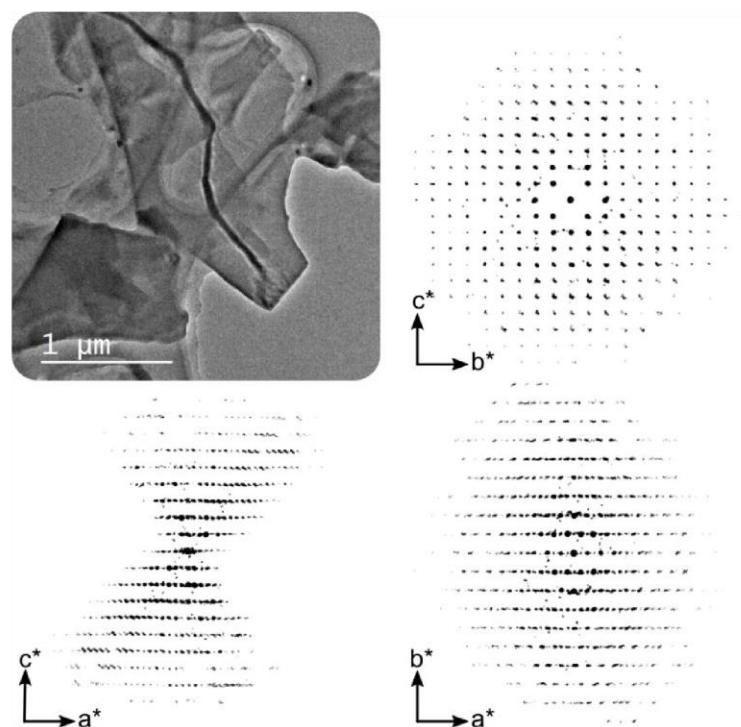


Figure S27: Crystal of CAU-47, studied using three-dimensional electron diffraction (top left) as well as reciprocal space projections along a^* , b^* and c^* .

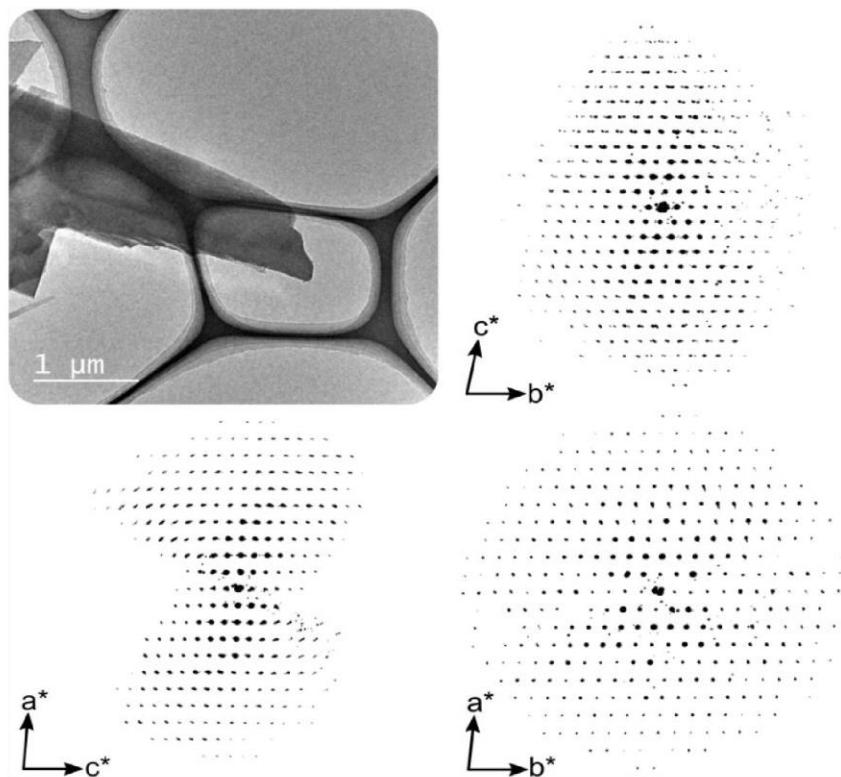


Figure S28: One of the three Co-CAU-48 crystals which were studied using three-dimensional electron diffraction (top left) as well as reciprocal space projections along a^* , b^* and c^* . For the subsequent refinement, all three datasets were merged.

Table S12: Crystal parameters, as determined by electron diffraction.

ED Parameter	CAU-46	CAU-47	Co-CAU-48
Empirical formula	$C_{26}Ni_2O_{18}P_4$	$C_{26}Co_2O_{15}P_4$	$C_{26}Co_2O_{12}P_4$
Wavelength	0.0251 Å	0.0251 Å	0.0251 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C2/c$ (No. 15)	$C2/c$ (No. 15)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Unit cell dimensions	$a = 29.26$ Å $b = 12.03$ Å $c = 9.98$ Å, $\beta = 96.90$	$a = 30.42$ Å $b = 10.47$ Å $c = 11.036$ Å, $\beta = 90.59$	$a = 10.43$ Å $b = 12.13$ Å $c = 14.28$ Å, $\alpha = 99.33^\circ$ $\beta = 92.56^\circ$ $\gamma = 95.53^\circ$
Volume	3489 Å ³	3515 Å ³	1772 Å ³
Z	4	4	2
Index ranges	$-33 \leq h \leq 34$ $-15 \leq k \leq 14$ $-12 \leq l \leq 12$	$-32 \leq h \leq 30$ $-13 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	7138	5879	6603
Independent reflections	2476	2088	3797
	[R(int) = 0.2018]	[R(int) = 0.2089]	[R(int) = 0.1921]
Completeness (to 0.8 Å resolution)	70 %	59 %	82 %
R ₁ (ED model) [I > 2σ(I)]	0.2398	0.3049	0.1929

6 PXRD investigations

To confirm phase purity PXRD measurements were carried out. First, PXRD patterns of CAU-46 and -47 before and after the washing procedure are compared to the calculated patterns of **1** and **2**. Second, Pawley refinements are shown to demonstrate phase purity for the final products. Third, the experimental PXRD patterns of **1**, **2** and M-CAU-48 are compared to their theoretical patterns.

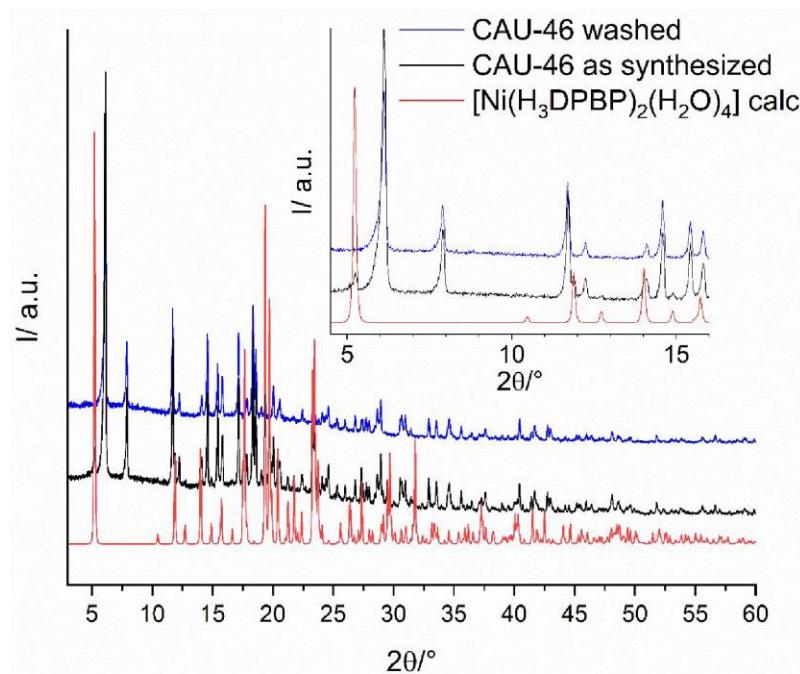


Figure S29: PXRD patterns of as synthesized (black) and washed (blue) CAU-46 as well as compound **1** (red).

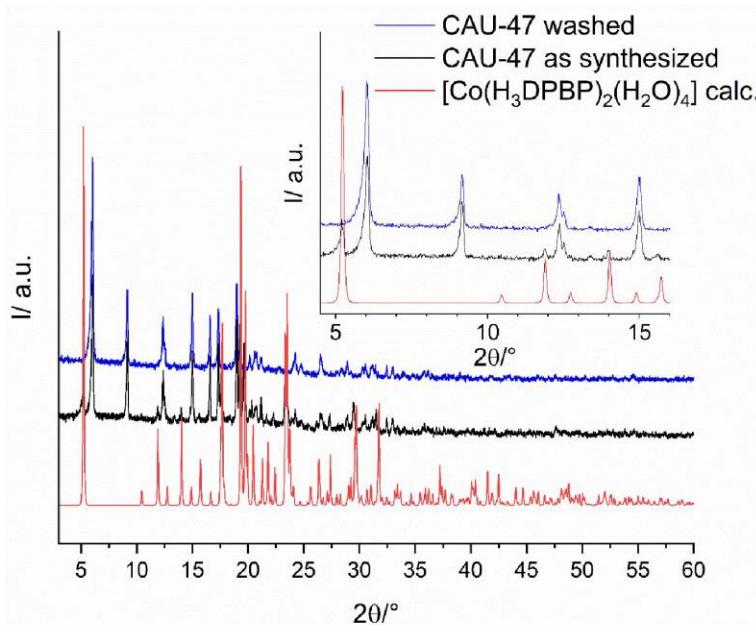


Figure S30: PXRD patterns of as synthesized (black) and washed (blue) CAU-47 as well as compound **2** (red).

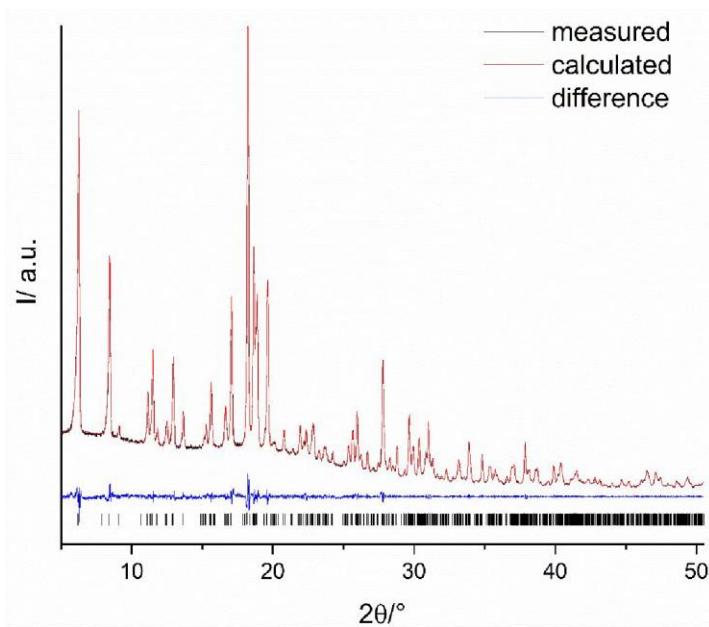


Figure S31: Pawley-Fit of Ni-CAU-48. The observed PXRD pattern ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) (black), the calculated curve (red), and the difference plot (blue) are shown. The allowed peak positions are marked as black ticks.

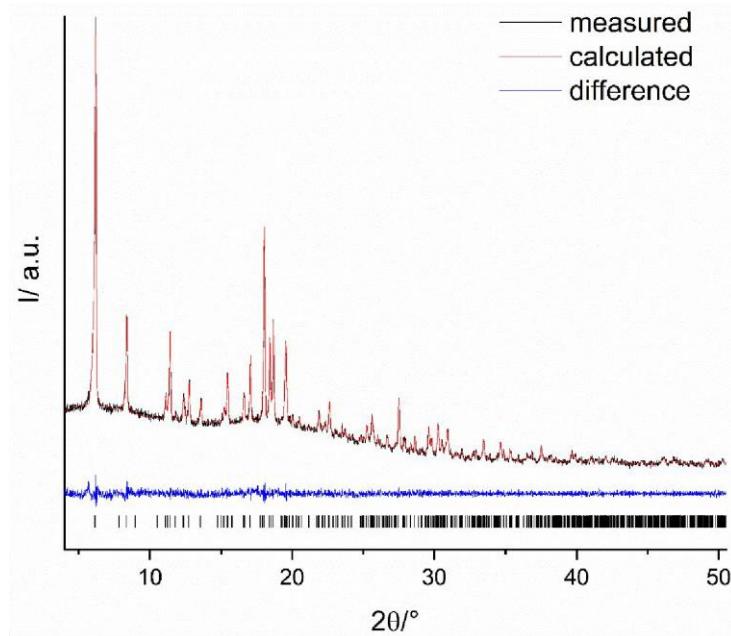


Figure S32: Pawley-Fit of Co-CAU-48. The observed PXRD pattern ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) (black), the calculated curve (red), and the difference plot (blue) are shown. The allowed peak positions are marked as black ticks.

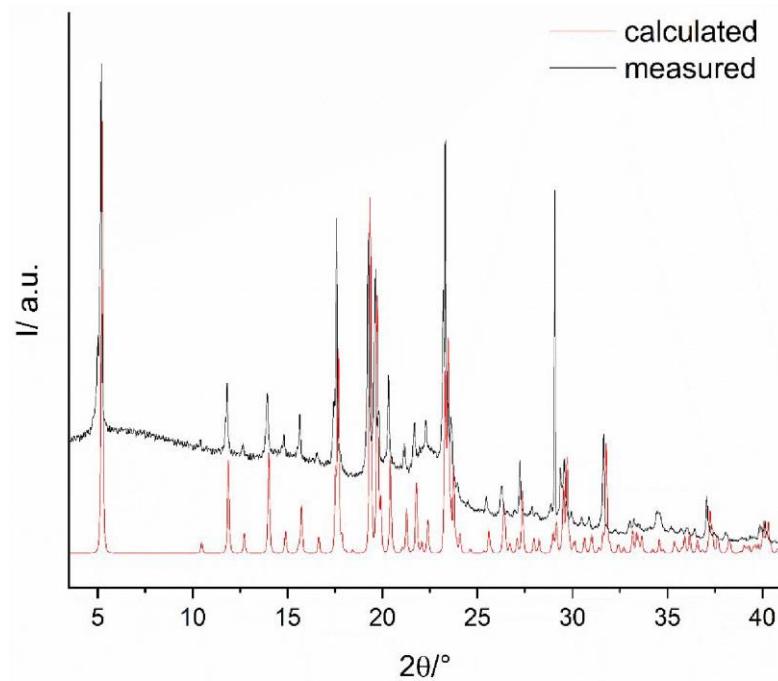


Figure S33: Measured and calculated PXRD pattern of **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$).

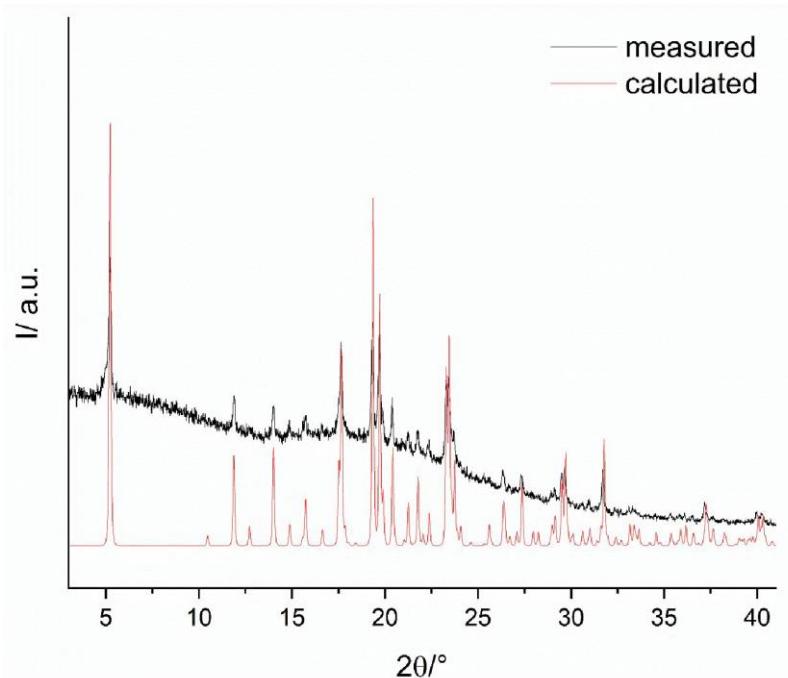


Figure S34: Measured and calculated PXRD pattern of **2** [$\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$].

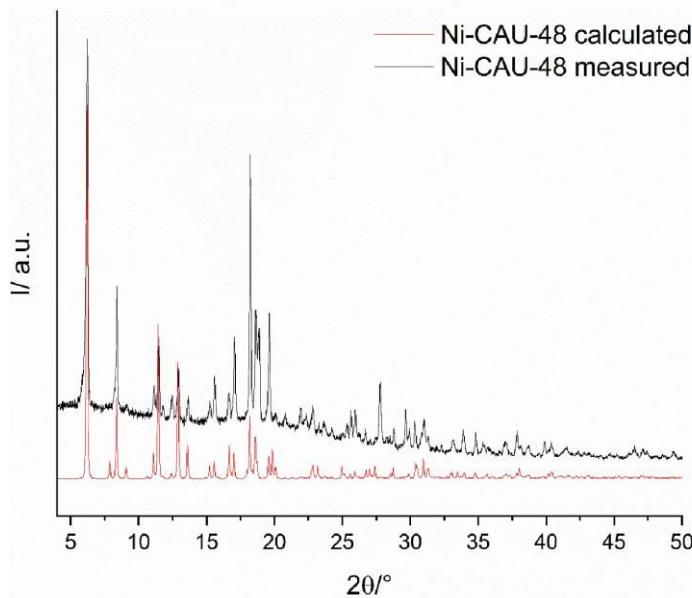


Figure S35: Measured and calculated PXRD pattern of Ni-CAU-48. The theoretical pattern was calculated using the model obtained by electron diffraction and using the cell parameters from a Pawley-refinement (Fig. S31) and a subsequent force-field optimization.

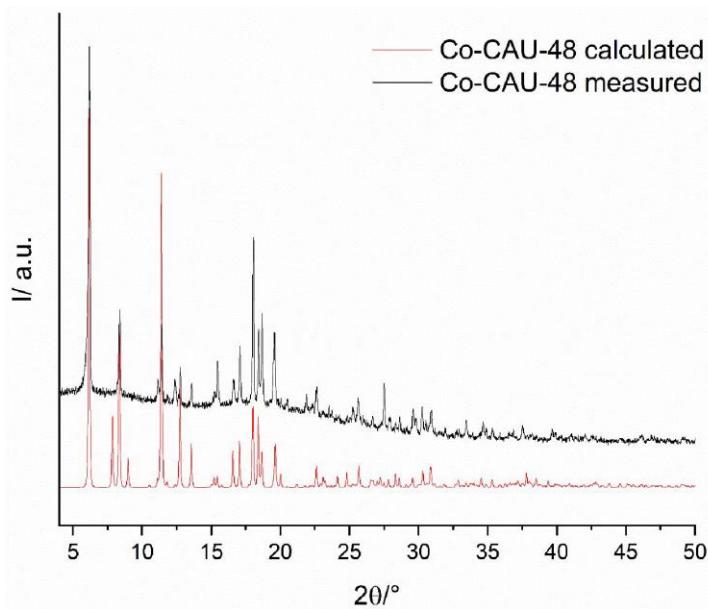


Figure S36: Measured and calculated PXRD pattern of Co-CAU-48. The theoretical pattern was calculated using the model obtained by electron diffraction and using the cell parameters from a Pawley-refinement (Fig. S32) and a subsequent force-field optimization.

7 Structural details

In the following section, structural details of the title compounds are given in order to provide a better understanding of the structures.

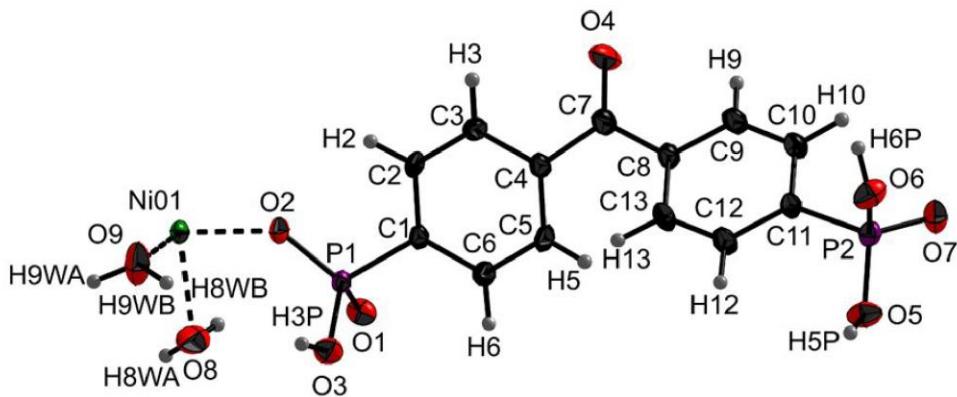


Figure S37: Asymmetric unit of **1** $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths are provided in Table S13.

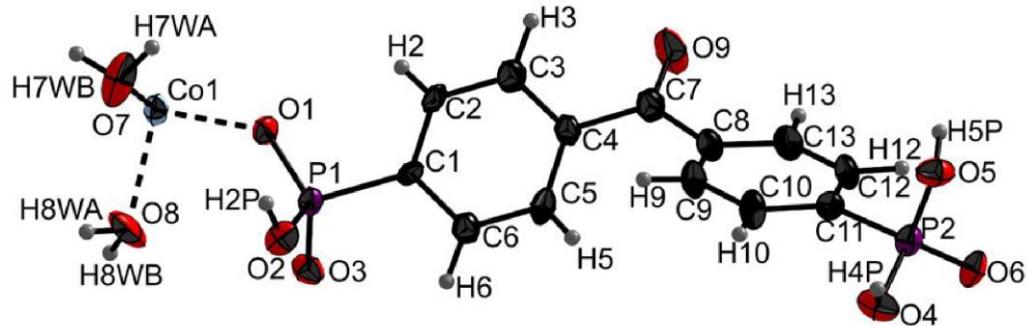


Figure S38: Asymmetric unit of **2** $[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths are provided in Table S15.

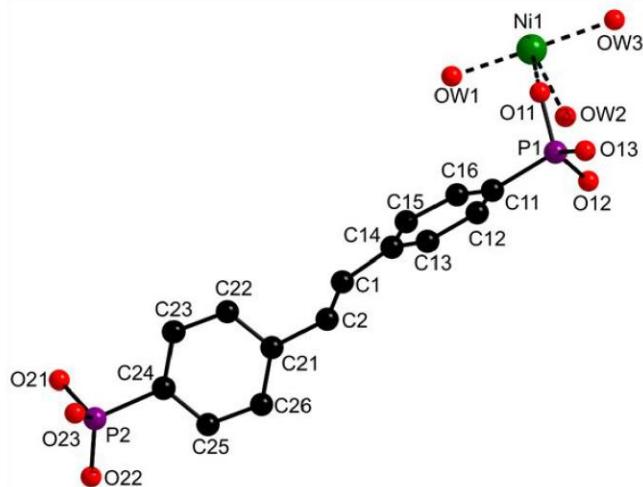


Figure S39: Asymmetric unit of CAU-46. Bond lengths are provided in Table S17.

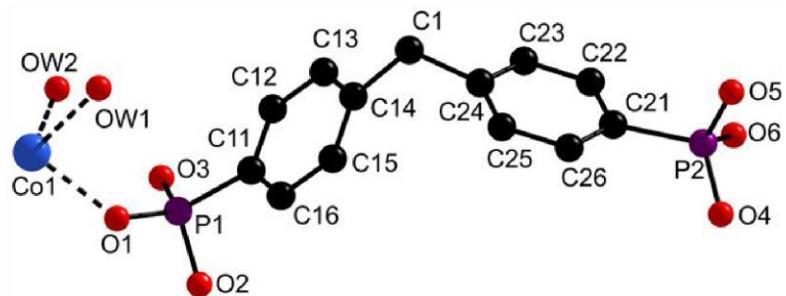


Figure S40: Asymmetric unit of CAU-47. Bond lengths are provided in Table S19.

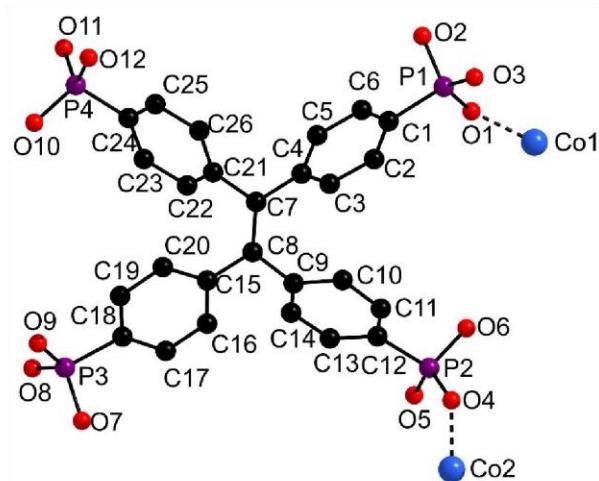


Figure S41: Asymmetric unit of Co-CAU-48. Bond lengths are provided in Table S21.

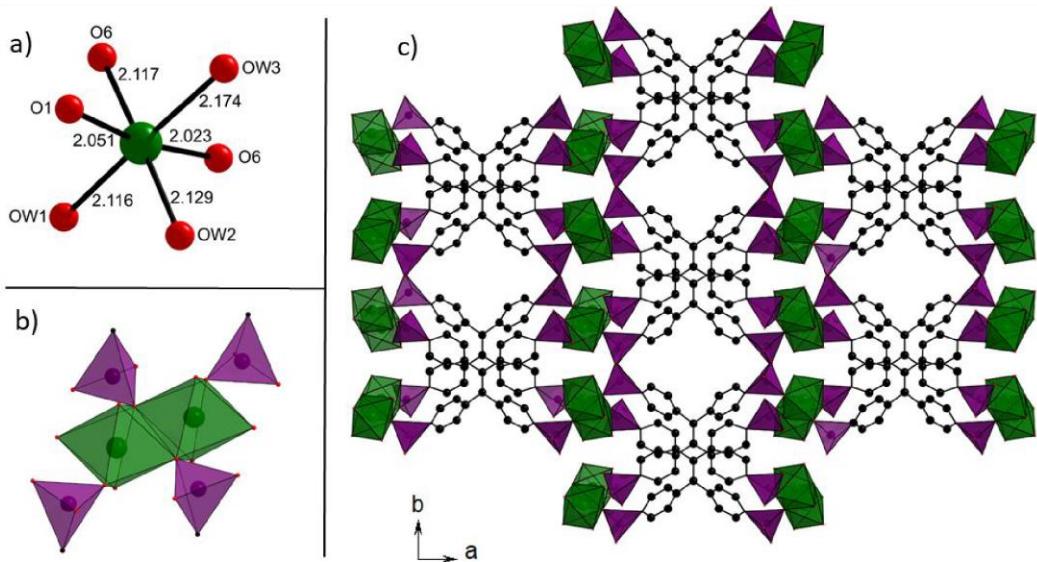


Figure S42: Crystal structure of a) CAU-46, a) coordination environment of Ni^{2+} , b) edge-sharing dimer Ni_2O_{10} , surrounded by phosphonate groups, and c) 3D porous network of CAU-46, view along [001]. General colour scheme: C (black), O (red), P and P-O- tetrahedra (violet), Ni and Ni-O-polyhedra (green).

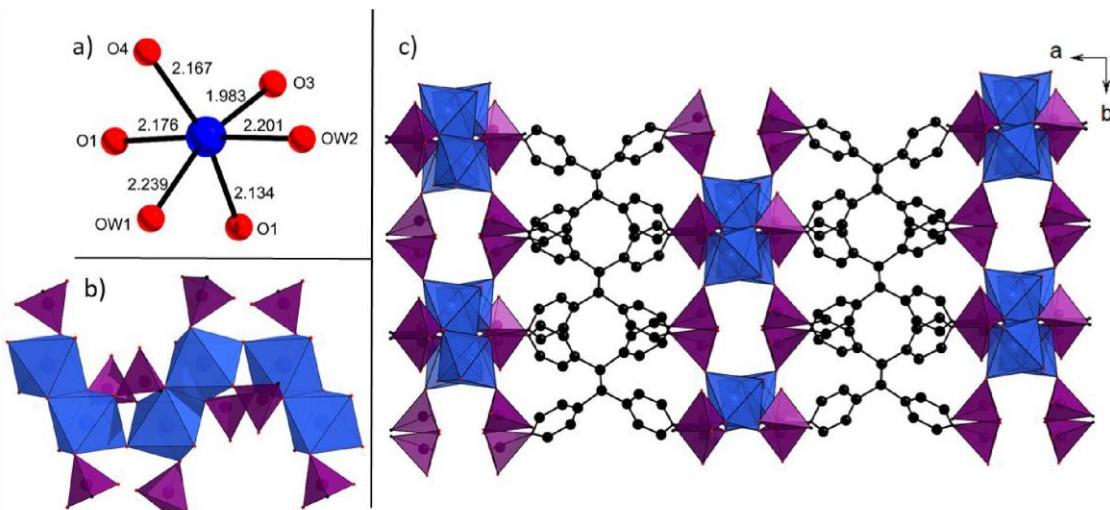


Figure S43: Crystal structure of CAU-47, a) coordination environment of Co^{2+} , b) chain of edge- and corner-sharing CoO_6 octahedra, coordinated by phosphonate groups, and c) 3D porous network of CAU-47, view along [001]. General colour scheme: C (black), O (red), P and P-O-tetrahedra (violet), Co and Co-O-polyhedra (light blue).

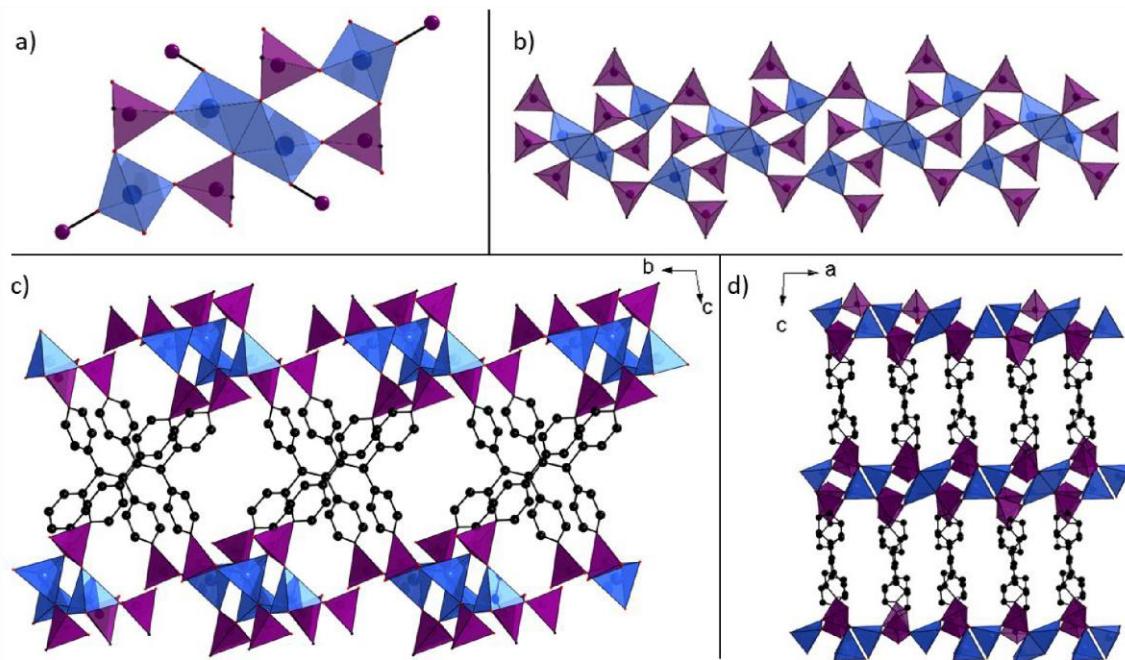


Figure S44: Crystal structure of Co-CAU-48, a) repeating unit of the inorganic layer, b) inorganic layer of Co-CAU-48, c) 3D porous network of Co-CAU-48, view along [100], and d) 3D porous network of Co-CAU-48, view along [010]. General colour scheme: C (black), O(red), P and P-O-tetrahedra (violet), Co and Co-O-polyhedra (light blue).

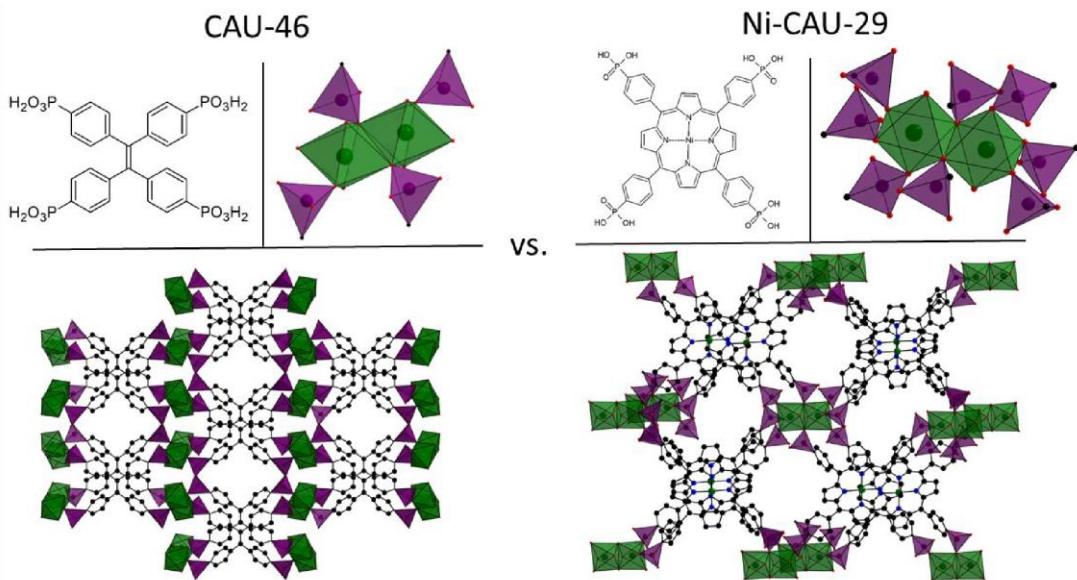


Figure S45: Comparison of ligand shape, inorganic building unit and overall structure of the herein presented CAU-46 vs. the previously reported Ni-CAU-29.²⁰

8 Connolly surfaces

For a better understanding of the pore geometry, Connolly surfaces were calculated using the program Materials Studio.²⁹

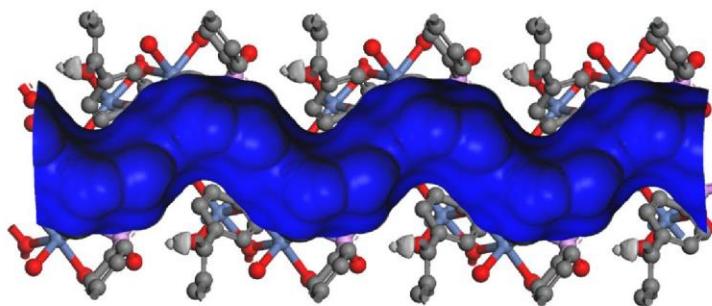


Figure S46: Connolly surface of CAU-46. For the generation of the surface, a water molecule (diameter: 2.6 Å) was employed as a probe molecule.

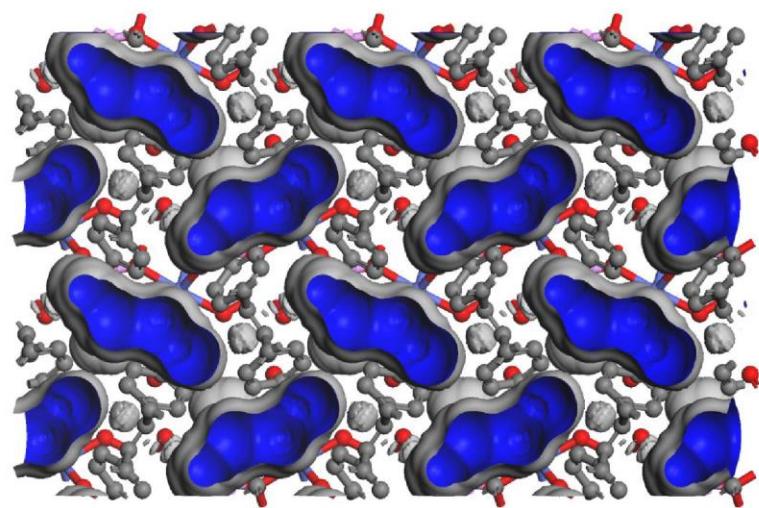


Figure S47: Connolly surface of CAU-47. For the generation of the surface, a water molecule (diameter: 2.6 Å) was employed as a probe molecule.

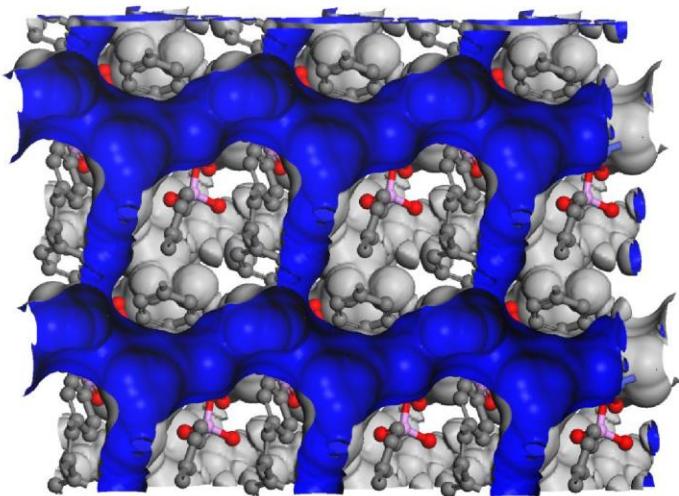


Figure S48: Connolly surface of Co-CAU-48. For the generation of the surface, a water molecule (diameter: 2.6 Å) was employed as a probe molecule.

9 Topological analyses of CAU-46, CAU-47 and Co-CAU-48

To better understand the framework structures the underlying nets were determined.

For all of the structures, the phosphorous atoms of the TPPE ligands were chosen as points of extensions, which were then used for deconstructing the frameworks into their underlying nets. For CAU-46, the nickel dimer can be represented as a single 4-coordinated node, owing to the two coordinating phosphonate groups for each Ni^{2+} ion. The TPPE ligand can be described as a single 4-c node as well, giving the binodal 4,4-c net **pts** (where the high-symmetry form has a space-group symmetry of $P4_2/mmc$). A similar deconstruction was performed for CAU-47, which contains an infinite rod-shaped IBU. By linking up the coordinating phosphonate groups for each cation, the IBU can be treated as a rod made up of edge-sharing tetrahedra. The representation of the TPPE ligand will however be different in this case, as to stay consistent with previous topological analyses of MOFs with infinite IBUs, leading to the treatment of the TPPE ligand as four 3-c nodes. The rod-shaped IBU of the second cobalt-based MOF, M-CAU-48 can also be deconstructed into tetrahedra, specifically as alternating pairs of corner-/edge-sharing tetrahedra. As in CAU-47, the TPPE ligand is designated as four 3-c nodes, giving an octanodal net.

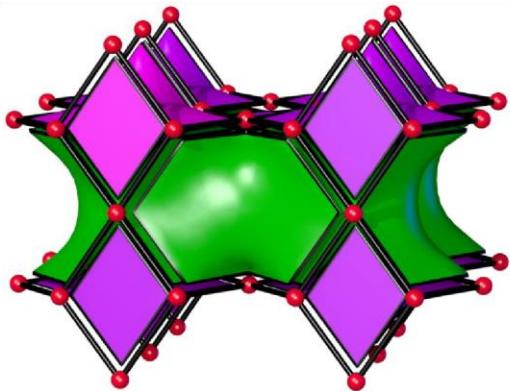


Figure S49: Tiling of CAU-46, exhibiting the **pts** net.

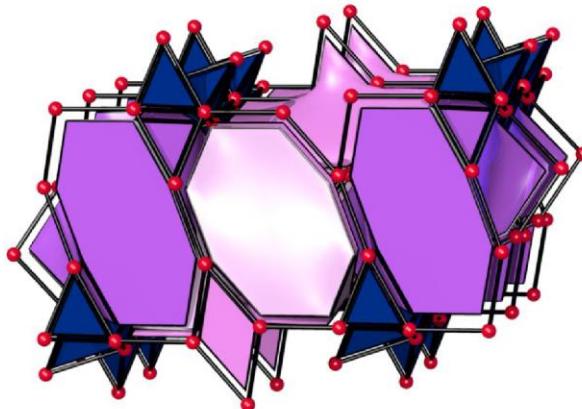


Figure S50: Tiling of CAU-47. The topological analysis of this representation gives a point symbol of $\{3^3.8^2.9\}\{3^9.4^8.5^4.8^2.9^5\}\{4.8^2\}_2$. The net seems to be previously undescribed and shows a natural tiling with a transitivity of $4(10)(10)4$, i.e. 4 vertices, 10 edges, 10 faces, and 4 tiles.

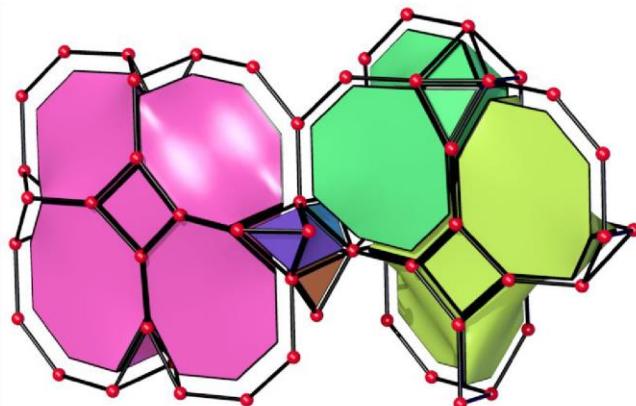


Figure S51: Tiling of Co-CAU-48. The point symbol for this previously undescribed net is $\{3^3.8^2.9\}\{3^6.4^4.5^4.6.8^5.9\}\{3^6.4^4.8^3.9^2\}\{3^9.4^8.5^4.8^4.9^3\}\{4.8^2\}_4$. Three different tilings can be found for the net, where that of lowest complexity has a transitivity of $8(19)(16)6$.

10 Selected bond lengths and hydrogen bonds of the title compoundsTable S13: Selected bond lengths [Å] in **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ni1	O2	2.005(1)	P1	O1	1.525(2)
	O8	2.082(2)		O2	1.488(2)
	O9	2.066(2)		O3	1.561(2)
				C1	1.791(2)
			P2	O5	1.525(2)
				O6	1.558(2)
				O7	1.493(2)
				C11	1.791(2)

Table S14: Hydrogen bonds in **1** ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$).

Donor	Acceptor	D-H [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O3	O7	0.74(3)	2.608(3)	164(4)
O5	O1	0.93(3)	2.501(3)	169(3)
O6	O1	0.88(4)	2.602(3)	176(3)
O9	O7	0.81(4)	2.836(3)	167(4)
O8	O7	0.80(4)	2.781(3)	155(4)

Table S15: Selected bond lengths [Å] in **2** ($[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$).

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Co1	O1	2.023(3)	P1	O1	1.477(4)
	O7	2.115(4)		O2	1.546(4)
	O8	2.121(4)		O3	1.523(4)
				C1	1.787(6)
			P2	O4	1.525(4)
				O5	1.544(4)
				O6	1.487(4)
				C11	1.788(6)

Table S16: Hydrogen bonds in **2** ($[\text{Co}(\text{H}_3\text{DPBP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$).

Donor	Acceptor	D-H [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O2	O6	0.82	2.604(5)	157.1
O5	O3	0.82	2.599(5)	172.6
O4	O3	0.82	2.499(5)	147.5
O8	O6	0.88	2.760(6)	125.9
O7	O5	0.85	2.900(6)	139.1

Table S17: Selected bond lengths [Å] in CAU-46.

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ni1	OW1	2.116(18)	P1	O11	1.55(2)
	OW2	2.128(17)		O12	1.52(2)
	OW3	2.173(18)		O13	1.563(19)
	O11	2.05(2)		C11	1.812(11)
	O23	2.02(2)	P2	O21	1.579(19)
	O23	2.116(18)		O22	1.507(18)
				O23	1.53(2)
				C24	1.833(10)

Table S18: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances in CAU-46.

Donor	Acceptor	D···A [Å]
OW1	O12	2.70(2)
	O23	2.90(2)
	O23	2.94(3)
OW2	O11	2.96(3)
	O12	2.72(3)
	O21	2.76(3)
	O22	2.82(3)
OW3	O11	2.86(3)
	O12	2.88(2)
	O13	2.94(2)
	O23	2.89(2)

Table S19: Selected bond lengths [\AA] in CAU-47.

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Co1	OW1	2.24(6)	P1	O1	1.53(8)
	OW2	2.20(3)		O2	1.54(7)
	O1	2.13(8)		O3	1.47(7)
	O1	2.18(6)		C11	1.80(4)
	O3	1.98(6)		P2	1.50(6)
	O4	2.17(6)		O5	1.47(6)
				O6	1.57(5)
				C21	1.82(4)

Table S20: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances in CAU-47.

Donor	Acceptor	D \cdots A [\AA]
OW1	O1	2.99(8)
	O2	2.98(8)
	O5	2.63(8)
OW2	O3	2.79(7)
	O6	2.50(7)

Table S21: Selected bond lengths [\AA] for Co-CAU-48. Distances were calculated from the initial electron diffraction data.

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Atom 1	Atom 2	d [\AA]
Co1	O1	1.965(16)	P1	O1	1.540(15)
	O5	2.012(8)		O2	1.613(13)
	O8	2.046(10)		O3	1.568(11)
	O11	1.969(9)		C1	1.854(11)
Co2	O3	1.934(12)	P2	O4	1.551(11)
	O4	1.966(10)		O5	1.545(9)
	O9	2.020(13)		O6	1.578(11)
	O9	2.075(8)		C12	1.819(16)
			P3	O7	1.611(13)
				O8	1.522(11)
				O9	1.608(13)
				C18	1.854(12)
				P4	1.581(10)
				O10	1.538(97)
				O11	1.625(9)
				O12	1.796(17)
				C24	

Table S22: Possible hydrogen bonds based on donor-acceptor distances for Co-CAU-48. Distances were calculated from the initial electron diffraction data.

Donor	Acceptor	D···A [Å]
O5	O2	2.77(13)
O7	O12	2.75(1)
O6	O10	2.67(1)

11 Hydrogen bonding in CAU-46, CAU-47 and M-CAU-48

Due to the small number of coordinated metal ions per phosphonate group, many hydrogen bonds (Fig. S52) are observed. In the crystal structures of CAU-46 and CAU-47, they are mainly established between coordinating water molecules and phosphonate groups, but also hydrogen bridges between two $-\text{PO}_3\text{H}^-$ groups are formed. Due to the absence of coordinating water molecules in M-CAU-48, only hydrogen bonds between $-\text{PO}_3\text{H}^-$ groups can be found.

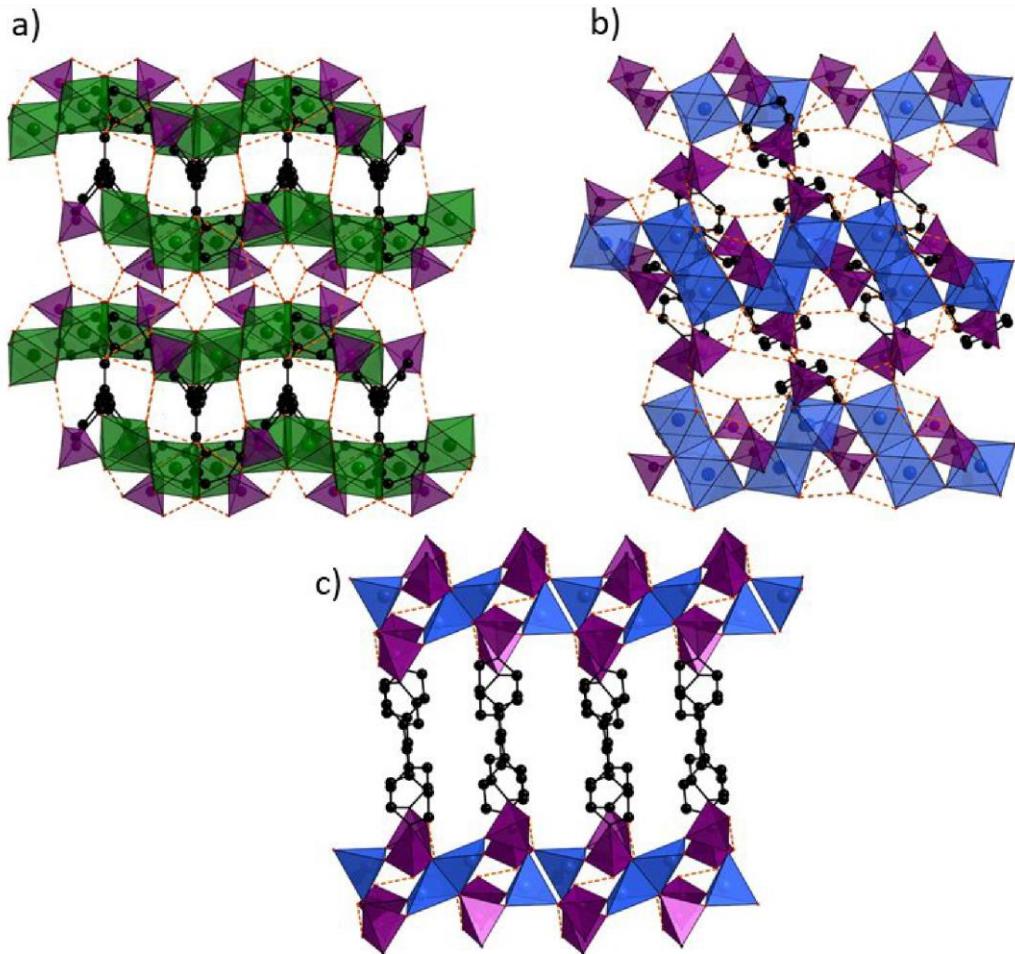


Figure S52: Hydrogen bonds (dashed orange lines) in a) CAU-46, b) CAU-47 and c) M-CAU-48. The shown hydrogen bonds range from 2.50(7) Å to 2.99(8) Å.

12 Thermal properties

Thermal properties were determined by thermogravimetric and variable-temperature PXRD measurements. The TG measurements resulted in the formation of highly crystalline residues, which were characterised by PXRD.

The following equations correspond to the full oxidation of the title compounds:

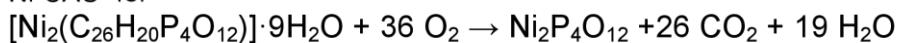
CAU-46:



CAU-47:



Ni-CAU-48:



Co-CAU-48:

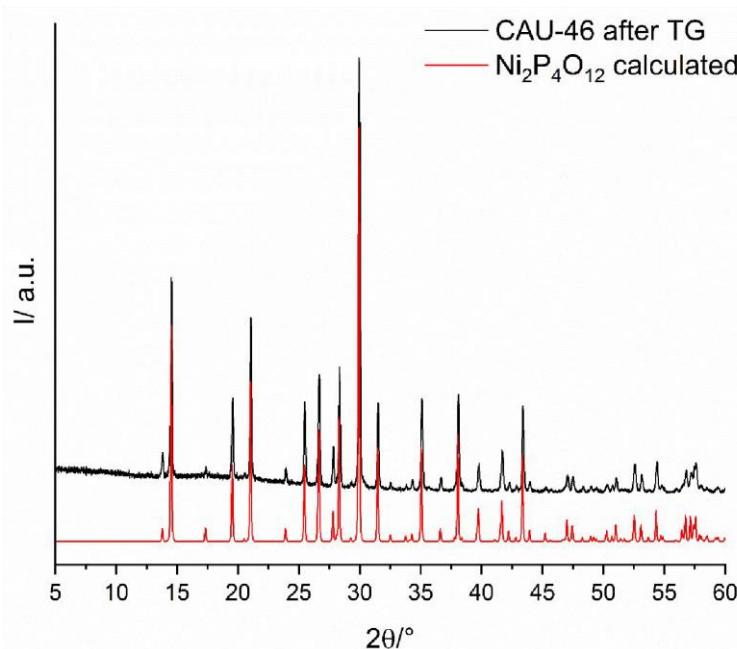
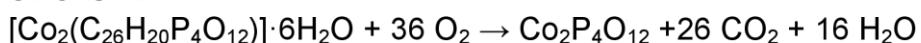


Figure S53: PXRD pattern of the thermal decomposition product of CAU-46 after the TG experiment (black) and calculated PXRD pattern of $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (red, CCDC: 1607767).

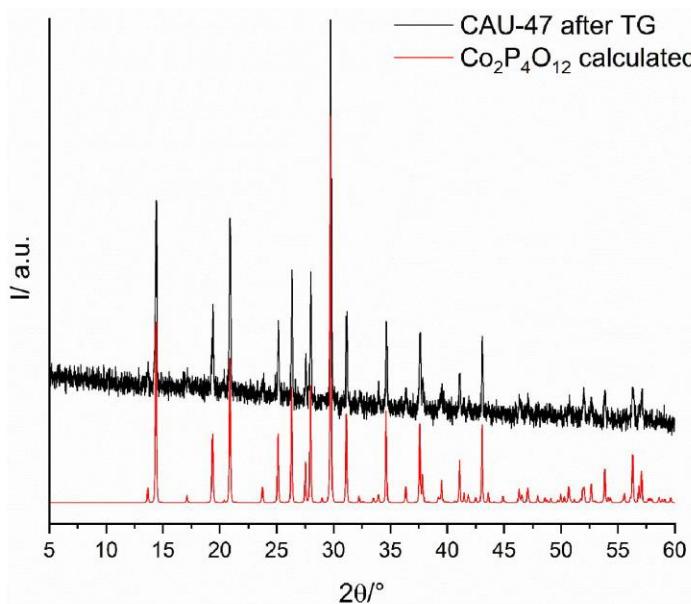


Figure S54: PXRD pattern of the thermal decomposition product of CAU-47 after the TG experiment (black) and calculated PXRD pattern of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (red, CCDC 1723731).

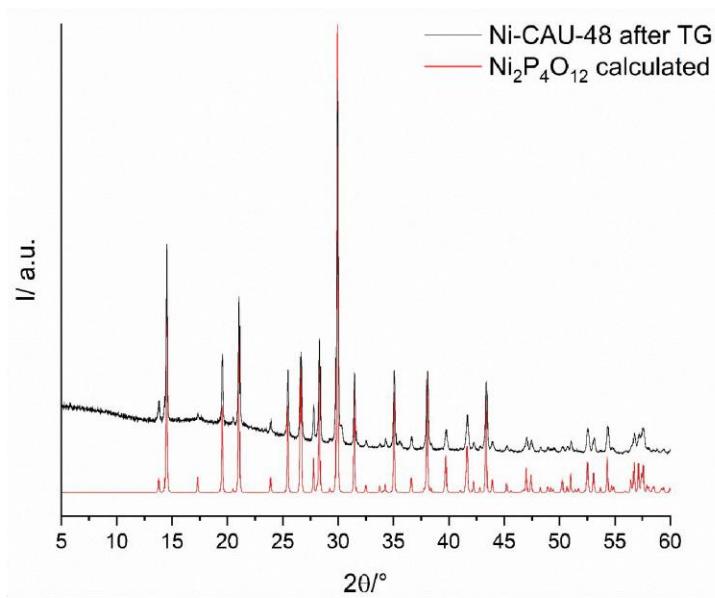


Figure S55: PXRD pattern of the thermal decomposition product of Ni-CAU-48 after the TG experiment (black) and calculated PXRD pattern of $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (red, CCDC: 1607767).

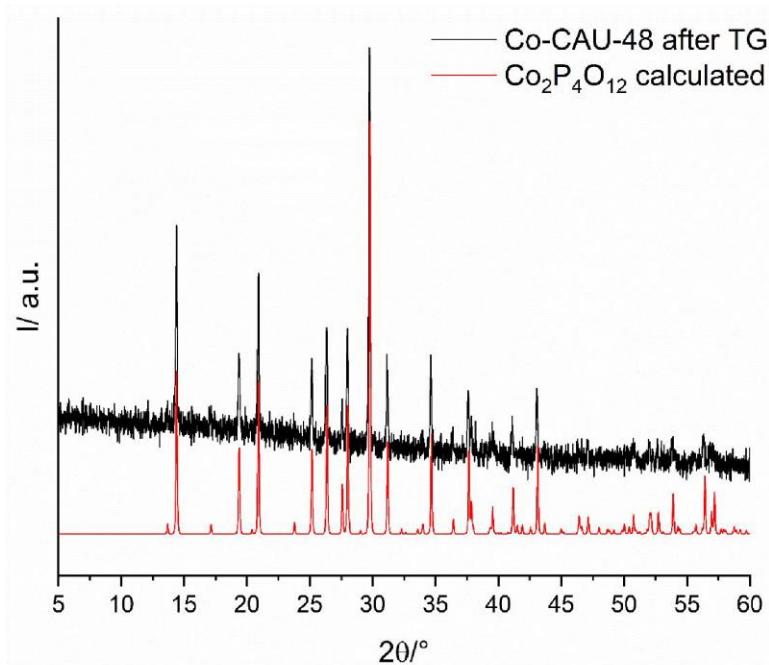


Figure S56: PXRD pattern of the thermal decomposition product of Co-CAU-48 after the TG experiment (black) and calculated PXRD pattern of Co₂P₄O₁₂ (red, CCDC 1723731).

In the following section, the results of the VT-PXRD measurements are shown and compared to the ones of the TG experiments. Differences in the phase transition temperature between the TG and the VT-PXRD studies are due to the experimental set ups: While the samples for VT-PXRD are packed within open quartz capillaries (0.5 mm), the samples for TG experiments are placed in open Al_2O_3 -crucibles under a constant flow of air (75 ml/min.)

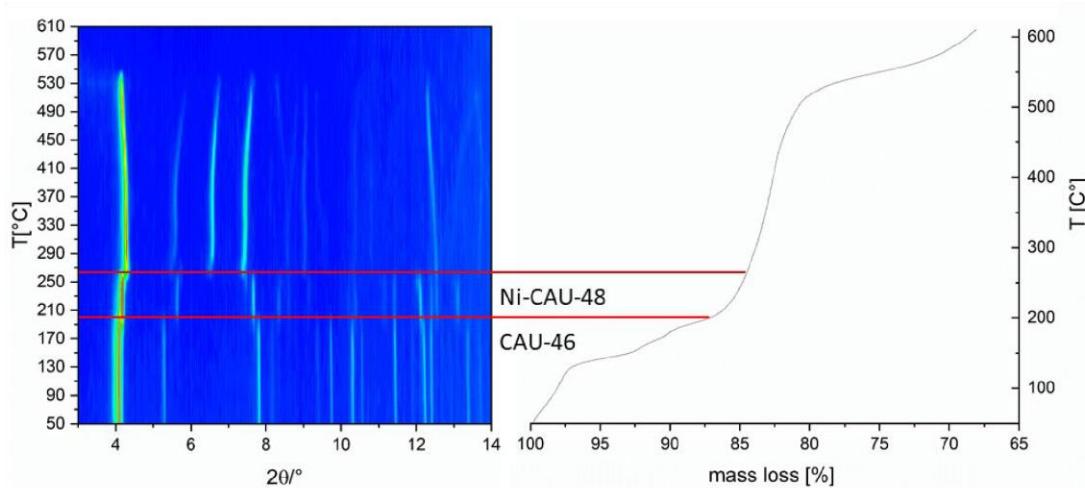


Figure S57: Results of the VT-PXRD study of CAU-46 measured in an open quartz capillary (0.5 mm) under atmospheric conditions. No defined weight-loss steps can be observed in the TG measurement, making correlations ambiguous.

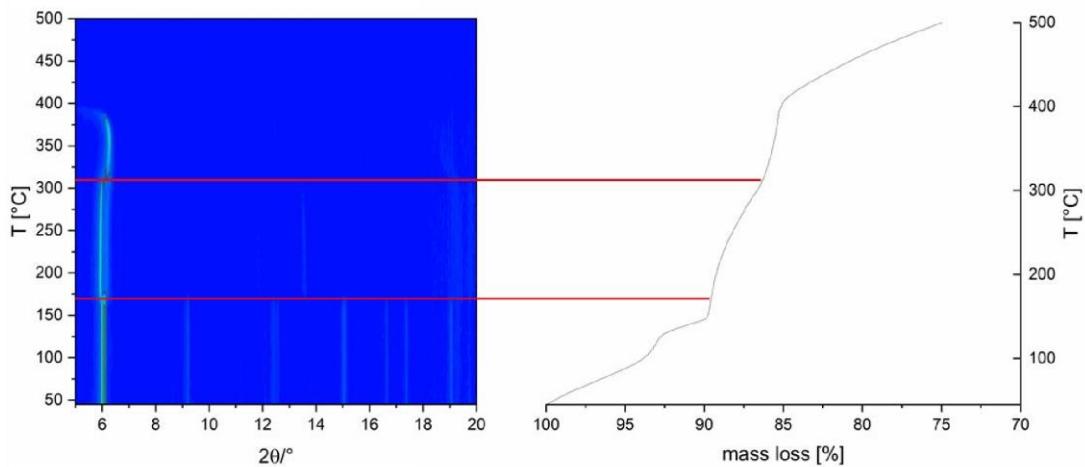


Figure S58: Results of the VT-PXRD study of CAU-47 measured in an open quartz capillary (0.5 mm) under atmospheric conditions. CAU-47 exhibits a step at 150°C, which is correlated to the phase transition at 170 °C observed in the VT-PXRD measurement.

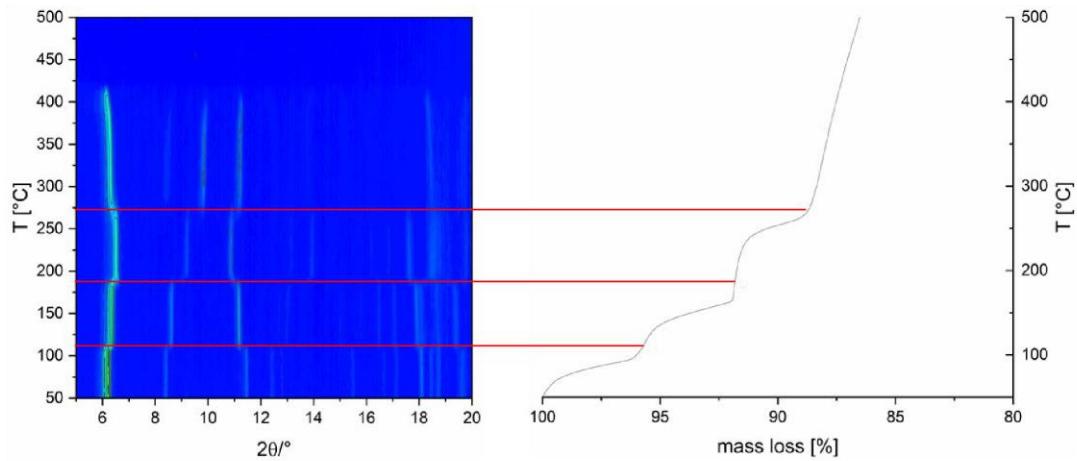


Figure S59: Results of the VT-PXRD study of Co-CAU-48 measured in an open quartz capillary (0.5 mm) under atmospheric conditions. The phase transitions of Co-CAU-48 occur at 110, 180 and 270 °C, which correspond to steps located at 100, 160 and 270 °C in the TG curve.

Since the TG curves of CAU-47 and Co-CAU-48 exhibit well-defined weight-loss steps a more detailed evaluation of the data was carried out.

While the overall weight-loss between room temperature and 400 °C fits well to the results of the elemental analysis, the step wise loss cannot be unambiguously assigned to coordinating and adsorbed water molecules.

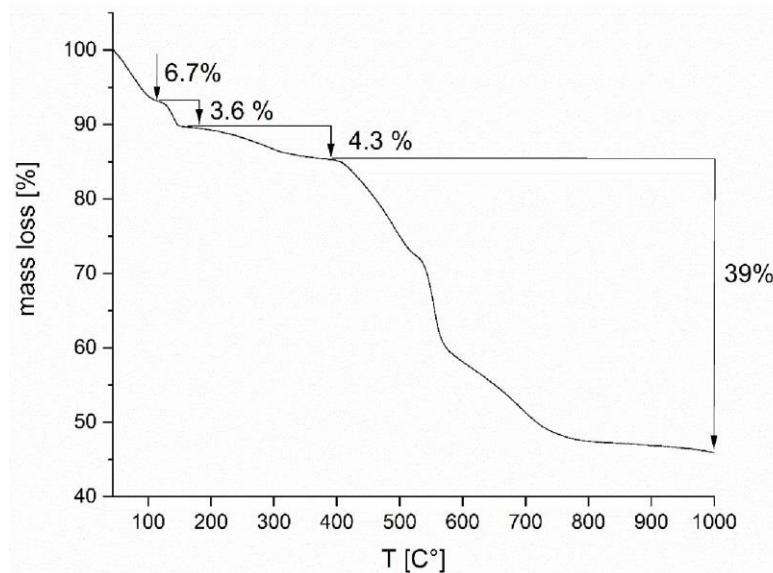


Figure S60: TG curve of CAU-47 with weight loss steps assigned to the removal of water molecules.

Table S23: Possible assignments of the steps observed in the TG curve of $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CAU-47). In the first row, a non-stoichiometric assignment is given according to the observed weight loss steps.

Assumed Composition	mass loss H_2O			Mass loss linker decomposition
	calc. [%]	calc. [%]	calc. [%]	calc. [%]
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O} \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$	6.7	3.6	4.3	38.6
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	4	4	37.8
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.13	2.04	4.08	38.6
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.85	3.92	3.92	37.08

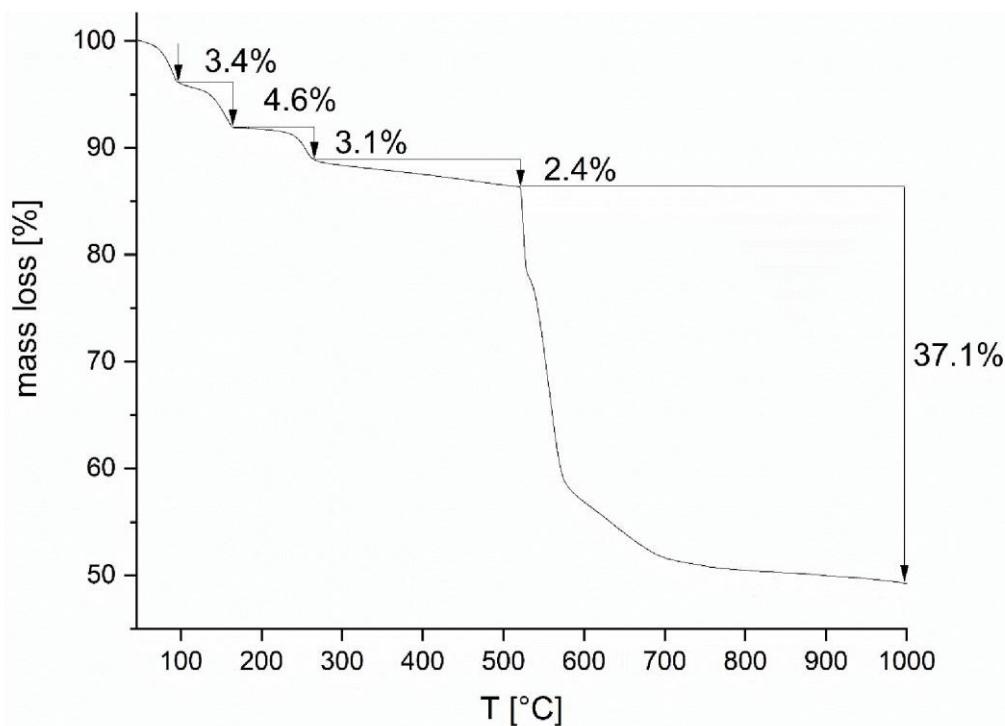


Figure S61: TG curve of Co-CAU-48 with weight loss steps assigned to the removal of water molecules.

Table S24: Possible assignments of the steps observed in the TG curve of $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co-CAU-48). In the first row, a non-stoichiometric assignment is given according to the observed weight loss steps.

Assumed Composition	mass loss H_2O				Mass loss linker decomposition calc. [%]
	calc. [%]	calc. [%]	calc. [%]	calc. [%]	
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 1.4\text{H}_2\text{O} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	3.4	4.6	3.1	2.4	38.48
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	2.05	4.1	4.1	2.05	38.3
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	4.1	4.1	2.05	2.05	38.3
$[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	4.1	4.1	4.1	2.05	37.5

13 Sorption measurements

Sorption and PXRD experiments were carried out to investigate for porosity and structural integrity during sorption.

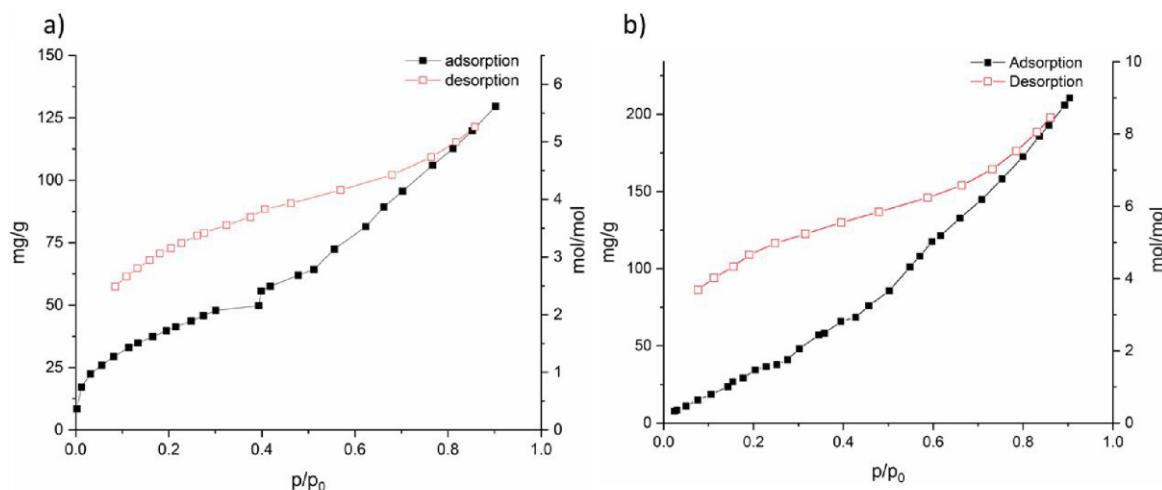


Figure S62: Water sorption isotherms for a) CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and b) Ni-CAU-48 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Activation of CAU-46 was carried out for 16 hours at elevated temperatures at 80°C under reduced pressure (10^{-2} kPa), while Ni-CAU-48 was activated for 16h at 120°C (10^{-2} kPa).

For CAU-46, the uptake of water is observed with no distinct steps. Thus, the uptake is heavily effected by kinetic effects as discussed in the manuscript, making a detailed evaluation difficult.

The same is observed for Ni-CAU-48. The unusual high uptake of water can be explained through additional chemisorption of water, changing the tetrahedral coordination of Ni^{2+} to a square-pyramidal coordination environment. The difference to the isotherm of Co-CAU-48 is apparent, however, different sorption behaviour of isostructural phosphonates containing different metal ions have been reported (STA-12³⁰, CAU-29²²) and can be traced back to a small pore diameter and different, metal-dependent coordination sites and responses to thermal activation.

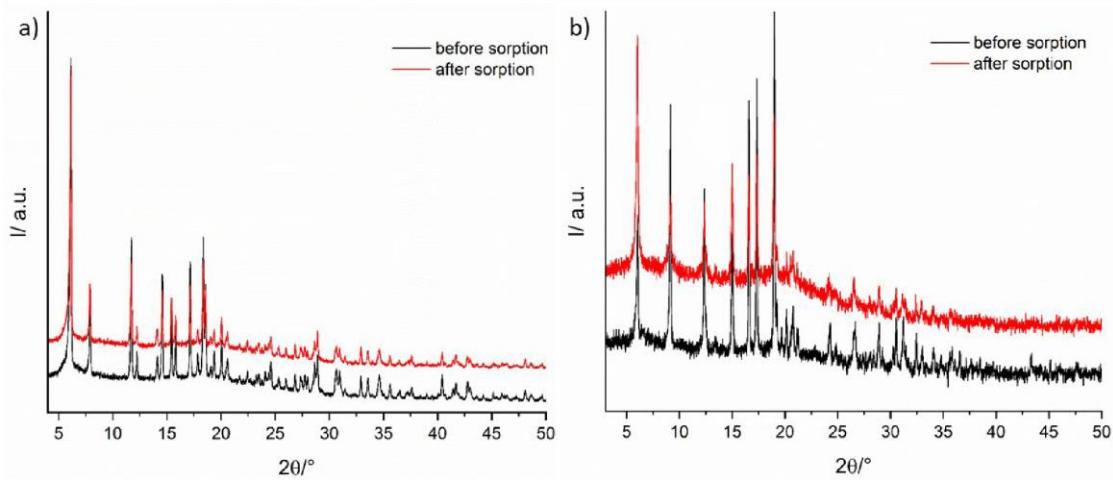


Figure S63: PXRD patterns of a) CAU-46 and b) CAU-47 before and after the H_2O sorption experiment.

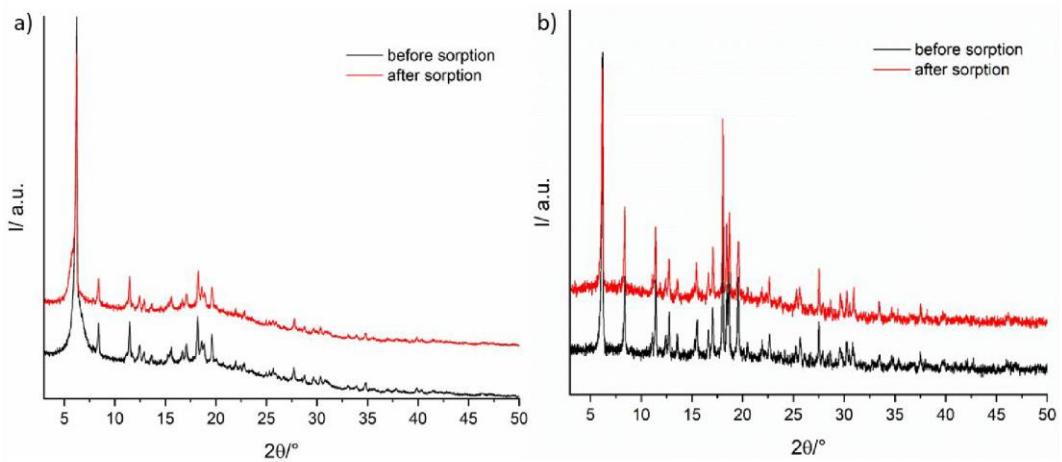


Figure S64: PXRD patterns of a) Ni-CAU-48 and b) Co-CAU-48 before and after the H_2O sorption experiment.

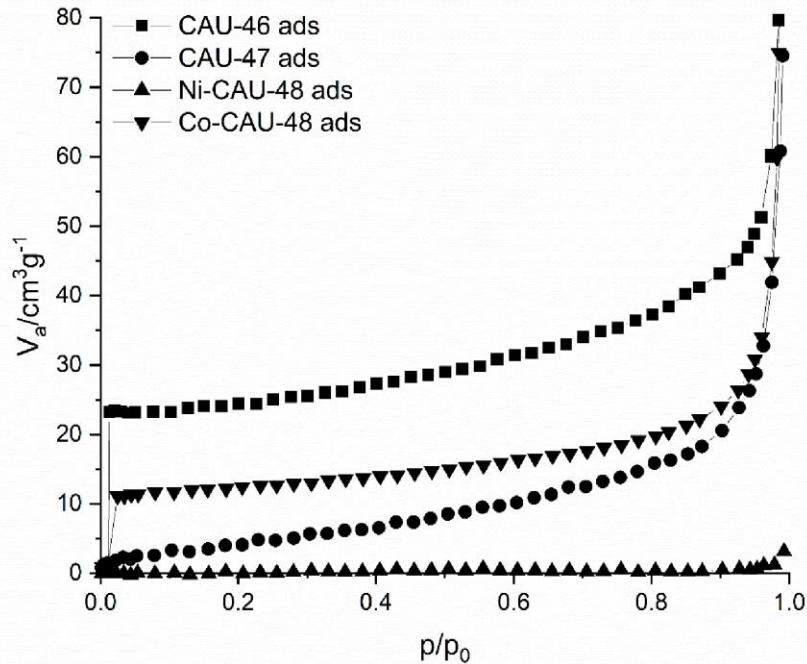


Figure S65: Nitrogen sorption isotherms for CAU-46 ($[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), CAU-47 ($[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni-CAU-48 ($([\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and Co-CAU-48 ($([\text{Co}_2(\text{H}_4\text{TPPE})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Activation of CAU-46 and CAU-47 was carried out for 16 hours at elevated temperatures at 80 °C under reduced pressure (10⁻² kPa), while Ni-CAU-48 and Co-CAU-48 were activated for 16h at 120 °C (10⁻² kPa).

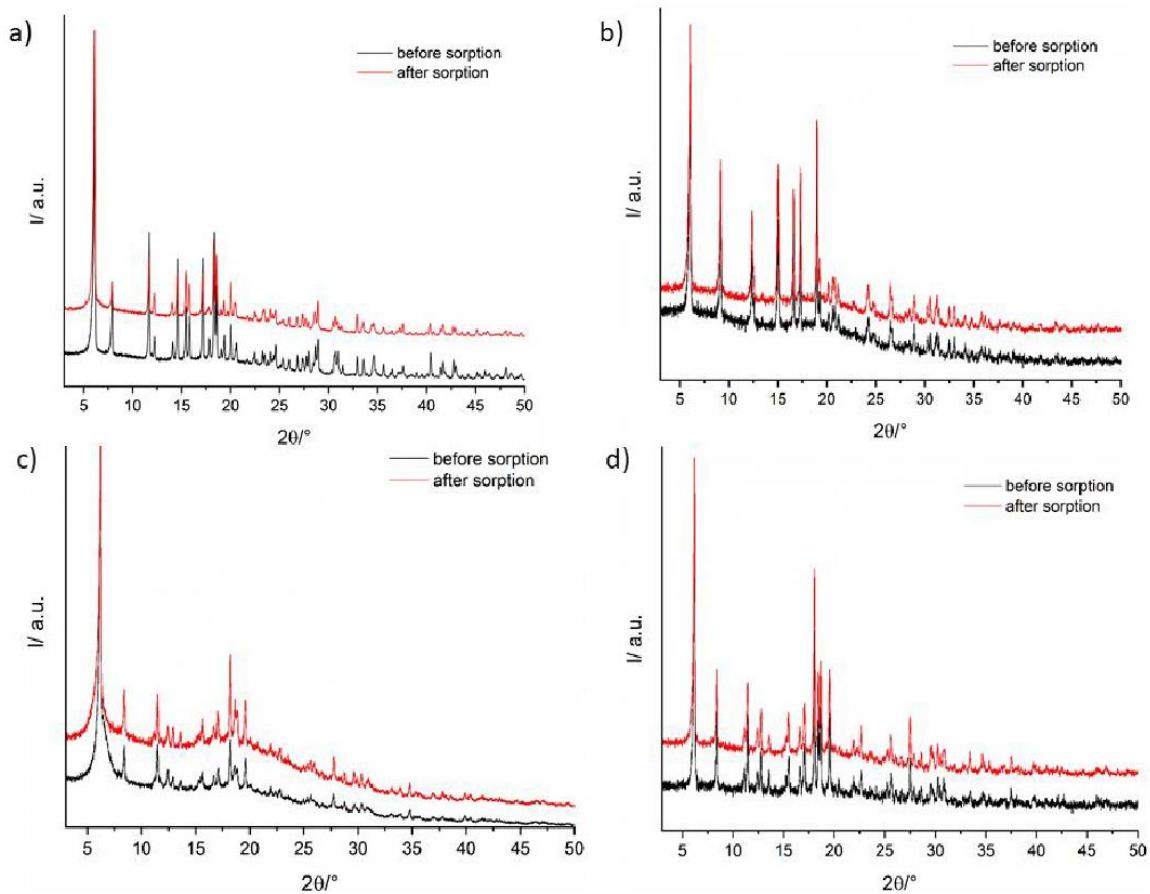


Figure S66: PXRD patterns of a) CAU-46, b) CAU-47, c) Ni-CAU-48 and d) Co-CAU-48 before and after the N_2 sorption experiment.

14 UV/Vis spectroscopy

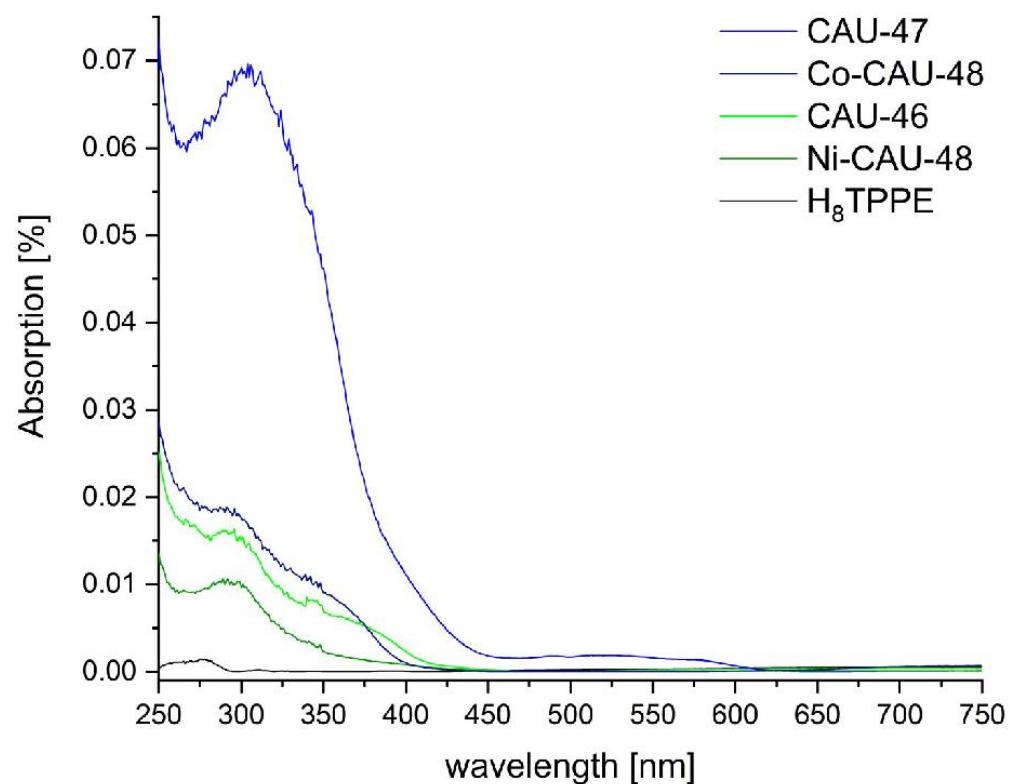


Figure S67: UV/Vis spectra of the title compounds and the linker molecule.

15 IR spectroscopy

In order to confirm the structural features of the MOFs, FT-IR-spectra were recorded (Fig. S68). The assignment of the bands is summarized in Table S25.

Table S25: Assignment of the bands occurring in the IR spectra of the title compounds and comparison to the ones observed in the linker molecule.

Vibration $\tilde{\nu}$ IR [cm ⁻¹]	H ₈ TPPE	CAU-46	CAU-47	Ni-CAU-48	Co-CAU-48
ν (OH)	-	3438	3537	-	3465
δ (OH)	-	1665	1665	1647	1647
ν (PO-H)	3600-2000	3600-2000	3600-2000	3600-2000	3600-2000
ν (P=O)	1137	1111	1137	1138	1138
ν (P-OH)	918	918	918	918	918
ν (P-C)	997	997	997	997	997
ν (C=C)	1600/1395	1600/1550/ 1500/1395	1600/1550/ 1500/1395	1600/1550/ 1500/1395	1600/1550/ 1500/1395
ν (C-H)	3100-3000	3050	3062	3033	3033
δ (C-H)	996	1008	1014	1017	1015

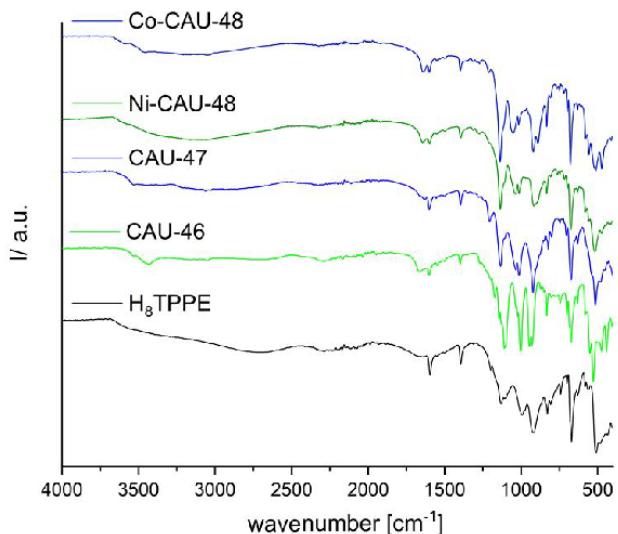


Figure S68: IR spectra of CAU-46 (green), CAU-47 (blue), Ni-CAU-48 (dark green) and Co-CAU-48 (dark blue) in comparison to the linker molecule H₈TPPE (black).

The spectra of the title compounds strongly resemble each other. For CAU-46, the band in the region of 3438 cm⁻¹ can be attributed to coordinated and incorporated water molecules. For CAU-47, this band appears at 3537 cm⁻¹, while for Ni-CAU-48 no well defined band due to water molecules and for Co-CAU-48 a small band at 3465 cm⁻¹ due to physisorbed water is observed. The linker does not contain water molecules and thus exhibits a broad band from 3600-2000 cm⁻¹, which is due to the O-H stretching vibration of the phosphonic acid groups. This band also appears for CAU-46, CAU-47 and M-CAU-48, but weaker due to $-\text{PO}_3\text{H}^-$ groups involved in hydrogen bonds between each other or with water molecules. At 1600-1395 cm⁻¹, a region with two (H₈TPPE) or four bands (CAU-46, CAU-47 and M-CAU-48) can be observed and is due to the C=C-ethylene group and the aromatic C=C stretching vibration. Both occur in this region, making a separate assignment ambiguous.³¹ The broad band around 1650 cm⁻¹ is due to bending vibrations of the water molecules. Furthermore, the broad band from 1111-1138 cm⁻¹ can be assigned to the P=O vibration, whereas the P-O-vibration is found at 918 cm⁻¹. The band for the aromatic P-C-bond is observed at 997 cm⁻¹.³¹ Several other bands with strong intensities can be observed in the fingerprint region, which are mainly due to C-H in-plane and out-of-plane deformation vibrations. All assignments were made in comparison with the IR spectra of the unsubstituted and brominated precursors of H₈TPPE.

16 References

- (1) Kong, D.; Zoñ, J.; McBee, J.; Clearfield, A. Rational Design and Synthesis of Porous Organic-Inorganic Hybrid Frameworks Constructed by 1,3,5-Benzenetriphosphonic Acid and Pyridine Synthons. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 977–986.
- (2) Taylor, J. M.; Mah, R. K.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H. Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055–14057.
- (3) Kinnibrugh, T. L.; Ayi, A. A.; Bakhmutov, V. I.; Zoñ, J.; Clearfield, A. Probing Structural Changes in a Phosphonate-based Metal–Organic Framework Exhibiting Reversible Dehydration. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2973–2981.
- (4) Araki, T.; Kondo, A.; Maeda, K. The first lanthanide organophosphonate nanosheet by exfoliation of layered compounds. *Chem. commun.* **2013**, *49*, 552–554.
- (5) Yang, C.-I.; Song, Y.-T.; Yeh, Y.-J.; Liu, Y.-H.; Tseng, T.-W.; Lu, K.-L. A flexible tris-phosphonate for the design of copper and cobalt coordination polymers: Unusual cage array topology and magnetic properties. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2678.
- (6) Tang, S.-F.; Cai, J.-J.; Li, L.-J.; Lv, X.-X.; Wang, C.; Zhao, X.-B. A highly porous three-dimensional aluminum phosphonate with hexagonal channels: Synthesis, structure and adsorption properties. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5970–5973.
- (7) Ouellette, W.; Wang, G.; Liu, H.; Yee, G. T.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. The hydrothermal and structural chemistry of oxovanadium-arylphosphonate networks and frameworks. *Inorg. Chem* **2009**, *48*, 953–963.
- (8) Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R.; Sabatini, S.; Lim, S.-H.; Cohen, S. M. The use of a rigid tritopic phosphonic ligand for the synthesis of a robust honeycomb-like layered zirconium phosphonate framework. *Chem. commun.* **2014**, *50*, 5737–5740.
- (9) Pili, S.; Argent, S. P.; Morris, C. G.; Rought, P.; García-Sakai, V.; Silverwood, I. P.; Easun, T. L.; Li, M.; Warren, M. R.; Murray, C. A.; Tang, C. C.; Yang, S.; Schröder, M. Proton Conduction in a Phosphonate-Based Metal-Organic Framework Mediated by Intrinsic "Free Diffusion inside a Sphere". *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6352–6355.
- (10) Hermer, N.; Reinsch, H.; Mayer, P.; Stock, N. Synthesis and characterisation of the porous zinc phosphonate $[Zn_2(H_2PPB)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8147–8150.
- (11) Fard, Z. H.; Kalinovskyy, Y.; Spasyuk, D. M.; Blight, B. A.; Shimizu, G. K. H. Alkaline-earth phosphonate MOFs with reversible hydration-dependent fluorescence. *Chem. commun.* **2016**, *52*, 12865–12868.
- (12) Hermer, N.; Stock, N. The new triazine-based porous copper phosphonate Cu₃(PPT)(H₂O)₃·10H₂O. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3720–3723.
- (13) Taddei, M.; Costantino, F.; Marmottini, F.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Vivani, R. The first route to highly stable crystalline microporous zirconium phosphonate metal-organic frameworks. *Chem. commun.* **2014**, *50*, 14831–14834.
- (14) Taylor, J. M.; Mahmoudkhani, A. H.; Shimizu, G. K. H. A tetrahedral organophosphonate as a linker for a microporous copper framework. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 795–798.
- (15) Zheng, T.; Yang, Z.; Gui, D.; Liu, Z.; Wang, X.; Dai, X.; Liu, S.; Zhang, L.; Gao, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Wang, Y.; Diwu, J.; Wang, J.; Zhou, R.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T.

- E.; Wang, S. Overcoming the crystallization and designability issues in the ultrastable zirconium phosphonate framework system. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15369.
- (16) Schütrumpf, A.; Bulut, A.; Hermer, N.; Zorlu, Y.; Kirpi, E.; Stock, N.; Yazaydin, A. Ö.; Yücesan, G.; Beckmann, J. From Tetrahedral Tetraphosphonic Acids E[p -C 6 H 4 P(O)(OH) 2] 4 (E=C, Si) to Porous Cu- and Zn-MOFs with Large Surface Areas. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3035–3038.
- (17) Gao, C.-Y.; Ai, J.; Tian, H.-R.; Wu, D.; Sun, Z.-M. An ultrastable zirconium-phosphonate framework as bifunctional catalyst for highly active CO₂ chemical transformation. *Chem. commun.* **2017**, *53*, 1293–1296.
- (18) Firmino, A. D. G.; Mendes, R. F.; Antunes, M. M.; Barbosa, P. C.; Vilela, S. M. F.; Valente, A. A.; Figueiredo, F. M. L.; Tomé, J. P. C.; Paz, F. A. A. Robust Multifunctional Yttrium-Based Metal-Organic Frameworks with Breathing Effect. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1193–1208.
- (19) Ananias, D.; Firmino, A. D. G.; Mendes, R. F.; Paz, F. A. A.; Nolasco, M.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Excimer Formation in a Terbium Metal–Organic Framework Assists Luminescence Thermometry. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9547–9554.
- (20) Maares, M.; Ayhan, M. M.; Yu, K. B.; Yazaydin, A. O.; Harmandar, K.; Haase, H.; Beckmann, J.; Zorlu, Y.; Yücesan, G. Alkali Phosphonate Metal–Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2019**, *42*, 705.
- (21) Firmino, A. D.G.; Mendes, R. F.; Ananias, D.; Vilela, S. M.F.; Carlos, L. D.; Tomé, J. P.C.; Rocha, J.; Almeida Paz, F. A. Microwave Synthesis of a photoluminescent Metal-Organic Framework based on a rigid tetraphosphonate linker. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *455*, 584–594.
- (22) Rhäuderwiek, T.; Wolkersdörfer, K.; Øien-Ødegaard, S.; Lillerud, K.-P.; Wark, M.; Stock, N. Crystalline and permanently porous porphyrin-based metal tetraphosphonates. *Chem. commun.* **2018**, *54*, 389–392.
- (23) Cichocka, M. O.; Ångström, J.; Wang, B.; Zou, X.; Smeets, S. High-throughput continuous rotation electron diffraction data acquisition via software automation. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 1652–1661.
- (24) Kabsch, W. XDS. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2010**, *66*, 125–132.
- (25) Sheldrick, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (26) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta crystallogr. Sect. A, Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (27) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A.; Polidori, G. Crystal structure determination and refinement viaSIR2014. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 306–309.
- (28) Coelho Software. *Topas Academics*; Brisbane, Australia, 2016.
- (29) Accelrys Incorporated. *Materials Studio*; San Diego, 2009.
- (30) Wharmby, M. T.; Pearce, G. M.; Mowat, J. P.S.; Griffin, J. M.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Schilling, L.-H.; Lieb, A.; Stock, N.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Garcia, E.; Pirmgruber, G. D.; Vreeke, M.; Gora, L. Synthesis and crystal chemistry of the STA-12 family of metal N,N'-piperazinebis(methylenephosphonate)s and applications of STA-12(Ni) in the separation of gases. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 3–17.

- (31) George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition; Wiley.

VII. Quellen

- [1] a) R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47; b) T. Williamson, L. E. Katz, J. Han, H. A. Dobbs, B. F. Chmelka, G. Sant, M. C. G. Juenger, *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *103*, 2160; c) Y. Baia, X. Biana, J. Qina, X. Lib, K. Song, *J. Non-Cryst. Solids* **2020**, *528*, 119723.
- [2] J.-H. Deng, Y.-Q. Wen, J. Willman, W.-J. Liu, Y.-N. Gong, D.-C. Zhong, T.-B. Lu, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11020.
- [3] a) S. Guan, A. Rougier, O. Viraphong, D. Denux, N. Penin, M. Gaudon, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8857; b) K. Tabatabaei, A. L. Holmes, K. A. Newton, E. Muthuswamy, R. Sfadia, S. A. Carter, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7510.
- [4] M. Pavlovic, P. Rouster, T. Oncsik, I. Szilagyi, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 121.
- [5] J. B. Cook, H.-S. Kim, T. C. Lin, S. Robbennolt, E. Detsi, B. S. Dunn, S. H. Tolbert, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 19063.
- [6] T. Islamoglu, S. Goswami, Z. Li, A. J. Howarth, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 805.
- [7] S. Seth, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4043.
- [8] A. Clearfield, K. Demadis, *Metal phosphonate chemistry. From synthesis to applications*, RSC Publishing, Cambridge, **2012**.
- [9] X. Chen, Y. Peng, X. Han, Y. Liu, X. Lin, Y. Cui, *Nat Commun*, **8**, 1.
- [10] a) P. L. Llewellyn, M. Garcia-Rates, L. Gaberová, S. R. Miller, T. Devic, J.-C. Lavalle, S. Bourrelly, E. Bloch, Y. Filinchuk, P. A. Wright et al., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4208; b) Y.-P. Zhu, Z.-Y. Yuan, H. N. Alshareef, *ACS Materials Lett.* **2020**.
- [11] D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger et al., *Nat Commun* **2019**, *10*, 1382.
- [12] S.-S. Bao, G. Shimizu, L.-M. Zheng, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 577.
- [13] J. Thomas, J. Ramm, T. Gemming, *Vak. Forsch. Prax.* **2012**, *24*, 30.
- [14] R. E. Dinnebier, A. Leineweber, J. S. O. Evans, *Rietveld refinement. Practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS*, de Gruyter, Berlin, Boston, **2019**.
- [15] A. Clearfield, K. Demadis, *Metal phosphonate chemistry. From synthesis to applications*, RSC Publishing, Cambridge, **2012**.
- [16] E. Riedel. R. Alsfasser (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.

- [17] a) E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 13; b) S. D. Hamann, *Phys. Chem. Earth* **1981**, *13-14*, 89.
- [18] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 390.
- [19] Mark Feyand, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2013**.
- [20] E. S. Barr, *Appl. Opt.* **1963**, *2*, 639.
- [21] J. J. Burckhardt in *Die Symmetrie der Kristalle. Von René-Just Haüy zur kristallographischen Schule in Zürich* (Hrsg.: J. J. Burckhardt), Birkhäuser Basel, Basel, s.l., **1988**, S. 99–102.
- [22] Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [23] Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Seite 31, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [24] Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Seite 14, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [25] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [26] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Seite 43, Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [27] zu finden unter <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/bravaisgitter/1948>.
- [28] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Seite 53, Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [29] C. Näther, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2017**.
- [30] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Seite 69, Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [31] Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Seite 52, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [32] Aline Dellicour, *Dissertation*, Université de Caen Normandie und Université de Liège, **2014**.
- [33] Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Seite 175, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [34] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Paik Suh, M., Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **2013**, 1715.
- [35] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.

- [36] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [37] I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 7089.
- [38] a) W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle et al., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561; b) H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. de Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 331.
- [39] P. Rönfeldt, H. Reinsch, E. Svensson Grape, A. K. Inge, H. Terraschke, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *85*, 1715.
- [40] J. Benecke, S. Mangelsen, T. A. Engesser, T. Weyrich, J. Junge, N. Stock, H. Reinsch, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16737.
- [41] G. Mínguez Espallargas, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 533.
- [42] D. M. D'Alessandro, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 8957.
- [43] Z. Hu, D. Zhao, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4066.
- [44] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108.
- [45] G. K. H. Shimizu, J. M. Taylor, S. Kim, *Science* **2013**, *341*, 354.
- [46] M. Dinca, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904.
- [47] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796.
- [48] M. Shahmirzaee, A. Hemmati-Sarapardeh, M. M. Husein, M. Schaffie, M. Ranjbar, *Adv. Geo-Energ. Res.* **2019**, *3*, 320.
- [49] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- [50] S. Gao, J. Hou, Z. Deng, T. Wang, S. Beyer, A. G. Buzanich, J. J. Richardson, A. Rawal, R. Seidel, M. Y. Zulkifli et al., *Chem* **2019**, *5*, 1597.
- [51] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [52] Chui, Lo Charmant, Orpen, Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [53] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 276.
- [54] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [55] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [56] G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37.
- [57] J. D. Evans, B. Garai, H. Reinsch, W. Li, S. Dissegna, V. Bon, I. Senkovska, R. A. Fischer, S. Kaskel, C. Janiak et al., *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 378.
- [58] D. Comins, S. Joseph **2001**.

- [59] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632.
- [60] D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. de Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos et al., *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859.
- [61] A. Nimmermark, L. Öhrström, J. Reedijk, *Z. Kristallogr.* **2013**, *228*, 311.
- [62] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349.
- [63] S. J.I. Shearan, N. Stock, F. Emmerling, J. Demel, P. A. Wright, K. D. Demadis, M. Vassaki, F. Costantino, R. Vivani, S. Sallard et al., *Crystals* **2019**, *9*, 270.
- [64] T. Zheng, Z. Yang, D. Gui, Z. Liu, X. Wang, X. Dai, S. Liu, L. Zhang, Y. Gao, L. Chen et al., *Nat Commun* **2017**, *8*, 13183.
- [65] A. Clearfield, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 117.
- [66] M. Casciola, *Solid State Ionics* **2019**, *336*, 1.
- [67] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- [68] M. D. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1993**, *49*, 996.
- [69] M. B. Dines, P. M. DiGiacomo, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 92.
- [70] A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801.
- [71] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, E. Montoneri, *Solid State Ionics* **1992**, *50*, 315.
- [72] A. Clearfield, *Dalton Trans.* **2008**, 6089.
- [73] G. Alberti, F. Marmottini, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1594.
- [74] G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357.
- [75] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47.
- [76] J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885.
- [77] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1199.
- [78] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *19*, 1033.
- [79] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4402.
- [80] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.

- [81] V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billemont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic et al., *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1383.
- [82] M. T. Wharmby, G. M. Pearce, J. P.S. Mowat, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, L.-H. Schilling, A. Lieb, N. Stock, S. Chavan et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 3.
- [83] M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266.
- [84] S. Begum, Z. Wang, A. Donnadio, F. Costantino, M. Casciola, R. Valiullin, C. Chmelik, M. Bertmer, J. Kärger, J. Haase et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8862.
- [85] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, C. Sangregorio, L. Sorace, L. Castelli, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2327.
- [86] M. Weber, *Diplomarbeit*, Hochschule Fresenius, Idstein, **2011**.
- [87] S.-F. Tang, J.-J. Cai, L.-J. Li, X.-X. Lv, C. Wang, X.-B. Zhao, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5970.
- [88] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4300.
- [89] A. D. G. Firmino, R. F. Mendes, M. M. Antunes, P. C. Barbosa, S. M. F. Vilela, A. A. Valente, F. M. L. Figueiredo, J. P. C. Tomé, F. A. A. Paz, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1193.
- [90] D. Kong, J. Zoñ, J. McBee, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 977.
- [91] J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14055.
- [92] T. L. Kinnibrugh, A. A. Ayi, V. I. Bakhmutov, J. Zoñ, A. Clearfield, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 2973.
- [93] T. Araki, A. Kondo, K. Maeda, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 552.
- [94] C.-I. Yang, Y.-T. Song, Y.-J. Yeh, Y.-H. Liu, T.-W. Tseng, K.-L. Lu, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2678.
- [95] W. Ouellette, G. Wang, H. Liu, G. T. Yee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 953.
- [96] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, S. Sabatini, S.-H. Lim, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5737.
- [97] 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 et al., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6352.
- [98] N. Hermer, H. Reinsch, P. Mayer, N. Stock, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8147.

- [99] Z. H. Fard, Y. Kalinovskyy, D. M. Spasyuk, B. A. Blight, G. K. H. Shimizu, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2016**, 52, 12865.
- [100] N. Hermer, N. Stock, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3720.
- [101] M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani, R. Vivani, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, 50, 14831.
- [102] J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 795.
- [103] A. Schütrumpf, A. Bulut, N. Hermer, Y. Zorlu, E. Kirpi, N. Stock, A. Ö. Yazaydin, G. Yücesan, J. Beckmann, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 3035.
- [104] C.-Y. Gao, J. Ai, H.-R. Tian, D. Wu, Z.-M. Sun, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2017**, 53, 1293.
- [105] M. Maares, M. M. Ayhan, K. B. Yu, A. O. Yazaydin, K. Harmandar, H. Haase, J. Beckmann, Y. Zorlu, G. Yücesan, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 423, 705.
- [106] T. Rhauderwiek, K. Wolkersdörfer, S. Øien-Ødegaard, K.-P. Lillerud, M. Wark, N. Stock, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2018**, 54, 389.
- [107] T. Rhauderwiek, H. Zhao, P. Hirschle, M. Döblinger, B. Bueken, H. Reinsch, D. de Vos, S. Wuttke, U. Kolb, N. Stock, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5467.
- [108] G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver, H. Fei, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6276.
- [109] K. Schwetlick, H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Wiley, 2000.
- [110] M. Albat, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10352.
- [111] G. Zhang, H. Fei, *Top. Curr. Chem.* **2019**, 377, 10401.
- [112] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1430.
- [113] P. M. DiGiacomo, M. B. Dines, *Polyhedron* **1982**, 1, 61.
- [114] C.-Y. Yang, A. Clearfield, *React. Polym., Ion Exch., Sorbents* **1987**, 5, 13.
- [115] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 473.
- [116] Z.-Y. Du, H.-R. Wen, Y.-R. Xie, *J. Mol. Struct.* **2008**, 891, 272.
- [117] M. Feyand, A. Hübner, A. Rothkirch, D. S. Wragg, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12540.
- [118] A. Sonnauer, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5038.
- [119] A. Sonnauer, C. Näther, H. A. Höppe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9968.
- [120] A. Sonnauer, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 3065.
- [121] A. Sonnauer, N. Stock, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 358.
- [122] A. Sonnauer, M. Feyand, N. Stock, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 586.

- [123] M. Feyand, C. Näther, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11158.
- [124] P. Maniam, C. Näther, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3866.
- [125] O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Lüning, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8870.
- [126] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71*, 3.
- [127] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148.
- [128] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9.
- [129] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339.
- [130] S. B. Robert Dinnebier, *Powder Diffraction. Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [131] A. A. Coelho, *J Appl Crystallogr* **2018**, *51*, 210.
- [132] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231.
- [133] V. Favre-Nicolin, R. Černý, *J Appl Crystallogr* **2002**, *35*, 734.
- [134] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, R. Rizzi, *Crystals* **2020**, *10*, 16.
- [135] P. K. Vainshtain, Z.B. Pinsker, *J. Phys. Chem. SSSR* **1949**, 1058.
- [136] H. Föll, *Skript*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2015**.
- [137] Xiaodong Zou, Sven Hovmöller, Peter Oleynikov, *Electron Crystallography*, Oxford University Press, **2011**.
- [138] M. Schmidbauer, *Vorlesungsskript*, Humboldt-Universität, Berlin, **2018**.
- [139] Xiaodong Zou, Sven Hovmöller, Peter Oleynikov, *Electron Crystallography*. Seite 95, Oxford University Press, **2011**.
- [140] D. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, X. Zou, *Zeitschrift für Kristallographie* **2010**, *225*, 96.
- [141] C. M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon, P.-A. Jaffrès, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2186.
- [142] D. Villemin, C. Monteil, N. Bar, M. A. Didi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2014**, *190*, 879.
- [143] N. Hermer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, **2017**.
- [144] a) M. F. Mady, S. Fevang, M. A. Kelland, *Energy Fuels* **2018**, *33*, 228; b) A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1103*, 110.
- [145] P. J. Murphy, *Organophosphorus Reagents. A Practical Approach in Chemistry*, Oxford University Press, **2004**.
- [146] P. Tavs, F. Korte, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4677.
- [147] P. Tavs, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428.

- [148] P. Shi, Q. Wang, X. Zeng, Y. Zhao, R. Zeng, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 54277.
- [149] J. Ballester, J. Gatignol, G. Schmidt, C. Alayrac, A.-C. Gaumont, M. Taillefer, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1549.
- [150] D. H.R. Barton, R. A. Vonder Embse, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12475.
- [151] a) D. Albouy, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 861; b) M.-J. Kim, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, L. Dai, J.-B. Baek, *ACS nano* **2014**, *8*, 2820.
- [152] S. Wöhlbrandt, O. Beyer, H. Reinsch, A. Ken Inge, E. Svensson Grape, U. Lüning, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 732.
- [153] S. Wöhlbrandt, A. Igleska, E. Svensson Grape, S. Øien-Ødegaard, A. Ken Inge, N. Stock, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2724.
- [154] A. Javed, T. Wagner, S. Wöhlbrandt, N. Stock, M. Tiemann, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 605.
- [155] S. Wöhlbrandt, C. Meier, H. Reinsch, E. Svensson Grape, A. K. Inge, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2020**.
- [156] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, *216*, 4780.
- [157] Y. Zorlu, D. Erbahir, A. Çetinkaya, A. Bulut, T. S. Erkal, A. O. Yazaydin, J. Beckmann, G. Yücesan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3053.

Eigenständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit ist, abgesehen von der Beratung durch Prof. Stock, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch, weder an der CAU Kiel, noch an einer anderen Hochschule, unternommen habe und kein akademischer Grad entzogen wurde. Es wurden nur die von mir angegeben Quellen verwendet. Alle vier Fachartikel dieser kumulativen Dissertation sind bereits veröffentlicht. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Kiel, September 2020