

Mechanochemische Synthese von Metallphosphonaten und deren Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach: Chemie

Spezialisierung: Anorganische und Allgemeine Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M. Sc. Irina Akhmetova

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. PD Dr. rer. nat. habil. Franziska Emmerling
2. Prof. Dr. Klaus Rademann
3. Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2021

*It's seldom you make a great picture.
You have to milk the cow quite a lot
to get plenty of milk to make
a little cheese.*

HENRI CARTIER-BRESSON

Danksagung

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle vom ganzen Herzen danken.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Emmerling für die spannende Themenvergabe, abwechslungsreiche und freie Arbeit in ihrem Arbeitskreis sowie viele anregende und zielführende Diskussionen und die Anfertigung des Erstgutachtens. Außerdem ermutigte Frau Dr. Emmerling mich immer wieder, meine Komfortzone zu verlassen, wodurch ich als Wissenschaftlerin und auch als Persönlichkeit gewachsen bin.

Ich danke Herrn Professor Rademann und Frau Professorin Roth für die Erstellung der Gutachten.

Ein großes Danke geht an die gesamte Arbeitsgruppe des Fachbereichs „Strukturanalytik“. In diesem bunten internationalen und interdisziplinären Team wurden wissenschaftliche Diskussionen geführt und kreative Lösungen gefunden. Nur dank der Hilfe des Teams konnte ich so viele Bereiche für mich entdecken und so vieles lernen. Auch bin ich dankbar für die stets freundliche, hilfsbereite und lustige Zusammenarbeit. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle auch die anderen Doktoranden, die mit ihrer guten Laune und Zuversicht auch die letzte Nachtschicht erhellt haben. Ralf Bienert gilt ein besonderer Dank für die Unterstützung bei allen technischen Fragestellungen rund um die μ Spot.

Allen Studenten und Forschungspraktikanten, die ich betreuen durfte, danke ich für ihr Engagement und ihren Fleiß sowie für die Möglichkeit, Erfahrungen als Betreuerin sammeln zu können.

Mathias Röllig und Rainer Krankenhagen danke ich für die Bereitstellung der IR-Kamera für thermographische Untersuchungen. Ich danke Carsten Prinz für die DVS- und TEM-Messungen. Ana Buzanich danke ich für die Unterstützung bei den EXAFS-Messungen und deren Auswertung. Bettina Röder und dem gesamten Team der Werkstatt möchte ich für die technische Unterstützung bei der Umsetzung neuer Aufbauten danken.

Ein riesiges Dankeschön gilt meinen Freunden. Nadja, Luci, Steffen, Martin, Bas-

ti, Steffi, Tom, Benny, Claudi, Nastja, Jan, Dome,... - danke für eure Geduld, euren Zuspruch und euer Vertrauen.

Basti, ich danke dir für deine Engelsgeduld, die lieben Worte und die albernen Witze und besonders für deinen Glauben an mich.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Motivation und Zielstellung	5
2 Literaturdiskussion	9
2.1 Koordinationspolymere	9
2.2 Metallphosphonate	13
2.2.1 Synthese	14
2.2.2 Struktur	16
2.2.3 Anwendungsgebiete für Metallphosphonate	21
2.3 Mechanochemie	31
2.3.1 Theoretische Betrachtungen	32
2.3.2 Anwendungsgebiete und mechanochemische Werkzeuge	37
3 Materialien und Methoden	41
3.1 Verwendete Chemikalien	41
3.2 Mechanochemische Synthese	43
3.2.1 Cadmiumbenzylphosphonate	44
3.2.2 Synthesen der Manganphosphonate	45
3.2.3 Synthesen von Metallphosphonaten mit Hilfsliganden	45
3.2.4 <i>In situ</i> Untersuchung	46
3.3 Analytische Methoden	47
3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie am Labor-Diffraktometer	47
3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie am Synchrotron	49
3.3.3 Raman-Spektroskopie	50
3.3.4 Thermographie	52
3.3.5 <i>In situ</i> Untersuchungen	53

3.3.6	EXAFS-Spektroskopie	54
3.3.7	Adsorptionsmessungen	55
3.3.8	Elektrochemische Verfahren	56
3.3.9	DTA-TG	56
4	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1	<i>In situ</i> Untersuchungen mechanochemischer One-Pot-Reaktionen	59
4.1.1	Voruntersuchungen	65
4.1.2	Theobromin:Oxalsäure Cokristall	67
4.1.3	Bildung eines Metallphosphonats	69
4.2	Cadmiumbenzylphosphonate	73
4.2.1	Synthese und Kristallstrukturen	74
4.2.2	Charakterisierung mittels DVS	82
4.2.3	<i>In situ</i> Untersuchungen	85
4.3	Zinkphosphonate	89
4.3.1	Synthese und Strukturen	90
4.4	Manganphosphonate mit stickstoffbasierten Liganden	97
4.4.1	Synthese und Strukturen	99
4.4.2	<i>In situ</i> Untersuchungen der Synthesen von MnNP ₃ und Mn(NP ₂ AH) ₂	104
4.4.3	Thermische Behandlung	106
4.5	Übergangsmetallphosphonate mit <i>N</i> -(Phosphonomethyl)- iminodiessigsäure	113
4.5.1	Synthese und Strukturen	114
4.5.2	<i>In situ</i> Untersuchungen	120
4.6	Übergangsmetallphosphonate mit Hilfsliganden	123
4.6.1	Metallphosphonate mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand	124
4.6.2	Metallphosphonate mit 4,4'-Bipyridin als Hilfsligand	134
4.7	Zusammenfassende Diskussion	139
	Zusammenfassung	145
	Literaturverzeichnis	147
	Anhang	i

Publikationsliste	xv
Selbstständigkeitserklärung	xvii

Abkürzungsverzeichnis

API	active pharmaceutical ingredient (aktiver pharmazeutischer Wirkstoff)	pbc	<i>p</i> -Phosphonbenzoesäure
bdc	1,4-Benzoldicarbonsäure	PCP	porous coordination polymer (poröses Koordinationspolymer)
bipy	Bipyridin	PDF	Pair distribution function (Paarverteilungsfunktion)
CCD	charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauteil)	PEM	proton exchange membrane (Protonenaustauschmembran)
CNT	carbon nanotube (Kohlenstoff-Nanoröhre)	PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell (Polymerelektrolytbrennstoffzelle)
CV	Cyclovoltammetrie		
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron		
dma	Dimethylamid	pmida	<i>N</i> -(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure
DMF	Dimethylformamid		
DTA-TG	Differenz-Thermoanalyse-Thermogravimetrie	PMMA	Polymethylmethacrylat
DVS	Dynamic vapor sorption (dynamische Dampfsorption)	PXRD	Powder X-ray diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure (Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur)	RDE	rotating disc electrode (rotierende Scheibenelektrode)
hedp	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	RMSE	root-mean-square error (Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme)
		SXR	soft X-ray (weiche Röntgenstrahlung)

HER	hydrogen evolution reaction (Wasserstofffreisetzungs- reaktion)	TG	Thermographie
		tb	Theobromin
ICSD	inorganic crystal structure database	WAXS	wide-angle X-ray scattering (Röntgenweitwinkel- streuung)
IR	Infrarot		
LAG	liquid assisted grinding (flüssigkeitsunterstütztes Mahlen)	XANES	X-ray absorption near-edge structure (Röntgen-Absorption- Nahkanten-Struktur)
MOF	metal-organic framework (Metallorganische Gerüstverbindung)	XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgen-Absorptions- spektroskopie)
NG	neat grinding (trockenes Vermahlen)		
OER	oxygen evolution reaction (Sauerstoffentwicklungs- reaktion)	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen- spektroskopie)
ORR	oxygen reduction reaction (Sauerstoffreduktion)	XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
ox	Oxalsäure		
ox-dh	Oxalsäure Dihydrat		

Kurzzusammenfassung

Metallphosphonate sind metall-organische Koordinationsverbindungen, die sich aus Phosphonatliganden und Metallionen zusammensetzen. Sie zeichnen sich durch eine anpassungsfähige und umfangreiche Strukturchemie aus. Diese strukturelle Vielfalt der Metallphosphonate macht sie zu vielversprechenden Kandidaten für vielzählige Anwendungen, erschwert aber zugleich eine planmäßige Synthese.

Das Bestreben nach umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Synthesemethoden wird durch die Mechanochemie erfüllt. Die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen liegen im Dunkeln, sodass Mechanochemie größtenteils als „trial and error“-Methode funktioniert. *In situ* Untersuchungen der mechanochemischen Bildungsmechanismen kristalliner Übergangsmetallphosphonate stellen Zusammenhänge zwischen Synthesebedingungen und resultierender Struktur her. Nach der Optimierung des experimentellen Aufbaus konnte mit der Kombination der Methoden Röntgenpulverdiffraktometrie und Thermographie die Bildung von Metallphosphonaten als zwei- bis dreistufiger Prozess identifiziert werden, der über einen nicht-kristallinen Zustand verläuft.

Durch die Umsetzung von Derivaten der Benzylphosphonsäure mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad mit Cadmiumacetat Dihydrat konnte eine Reihe strukturell verwandter Cadmiumphosphonate erhalten werden. Steigender Fluorierungsgrad führte zur Ausdehnung der Kristallstruktur. DVS-Untersuchungen zeigten, dass die Aufnahme von Wasser durch die Verbindungen mit steigendem Fluorierungsgrad abnimmt.

Mit bis- und tris-Phosphonomethyl-Derivaten der Nitrilotriessigsäure konnten zwei kettenförmige Manganphosphonate mechanochemisch dargestellt und mittels PXRD strukturell aufgeklärt werden. Die Phosphonate zeigen sowohl in ihrer reinen als auch in der kalzinierten Form OER-Aktivität.

Mithilfe von Hilfsliganden wie 2,2'-Bipyridin und 4,4'-Bipyridin konnte Etidronsäure mit unterschiedlichen Metallen zu Metallphosphonaten mit gemischten Liganden umgesetzt werden. Die teils neuen Verbindungen zeichnen sich durch ein ausgeprägtes Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen aus und sind demzufolge potentielle Protonenleiter.

Abstract

Metal phosphonates are metal-organic coordination compounds composed of phosphonate ligands and metal ions. They are characterized by a flexible and extensive structural chemistry. This structural diversity of metal phosphonates makes them promising candidates for numerous applications, but at the same time makes them difficult to synthesize in a planned manner.

The quest for environmentally friendly and economical synthesis is met by mechanochemistry. As the underlying reaction mechanisms are still unclear, mechanochemistry functions largely as a „trial and error“ method. *In situ* studies of the mechanochemical formation mechanisms of crystalline transition metal phosphonates establish relationships between synthesis conditions and resulting structure. After optimizing the experimental setup, the combination of X-ray powder diffraction and thermography methods identified the formation of metal phosphonates as a two- to three-step process proceeding via a non-crystalline state.

By reacting derivatives of benzenephosphonic acid with varying degrees of fluorination with cadmium acetate dihydrate, a series of structurally related cadmium phosphonates was obtained. Increasing degree of fluorination resulted in an expansion of the crystal structure. DVS studies showed that the uptake of water by the compounds decreased with increasing degree of fluorination.

Using bis- and tris-phosphonomethyl derivatives of nitrilotriacetic acid, two manganese phosphonates with chain-like structures were mechanochemically prepared and structurally elucidated by PXRD. The phosphonates exhibit OER activity in both their pure and calcined forms.

With the help of auxiliary ligands such as 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine, etidronic acid could be reacted with different metals to give metal phosphonates with mixed ligands. The compounds, some of which are new, are characterized by a distinct network of hydrogen bonds and are consequently potential proton conductors.

1 Motivation und Zielstellung

Planmäßiges Design von Materialien und die Entwicklung neuer Syntheserouten sind Ziele der chemischen Forschung. Damit werden umweltfreundlichere, günstigere und effizientere Synthesen angestrebt. Durch die Anpassung des Syntheseweges kann die Struktur der erhaltenen Materialien und somit deren Eigenschaften beeinflusst werden. Die Eigenschaften eines Materials wiederum sind maßgebend für seine Anwendung. Da diese vier Bereiche von der Synthese bishin zur Anwendung untrennbar aneinander gekoppelt sind (s. Abb. 1.1), ist es wichtig, die einzelnen Beziehungen aufzuklären. Obwohl für kristalline Materialien bereits viele grundlegende Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bekannt sind, ist es nach wie vor schwierig, die Struktur und Eigenschaften einer neuen Verbindung vorherzusagen. *In situ* Untersuchungen der Bildung kristalliner Materialien sind der Schlüssel für besseres Verständnis der Reaktionswege.

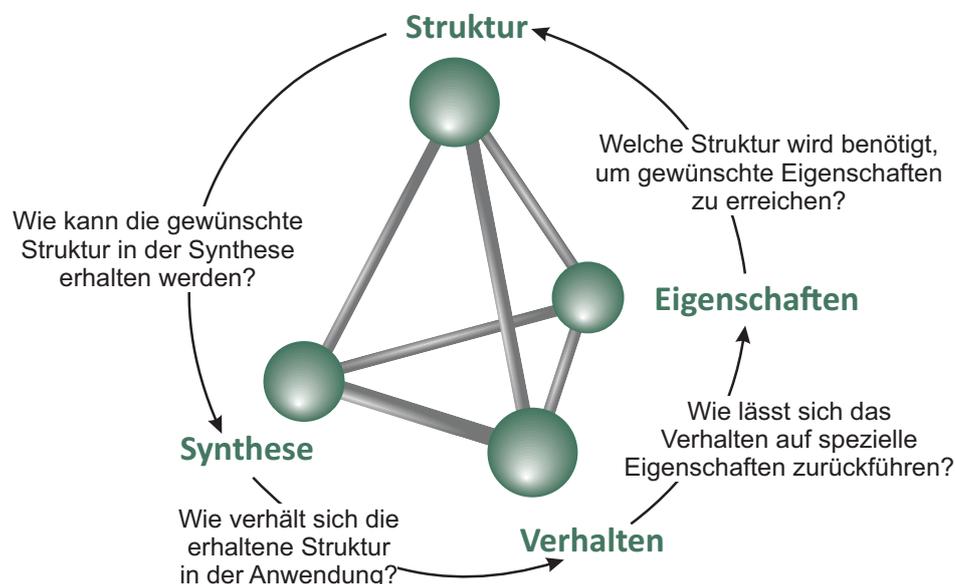


Abbildung 1.1: Schema zur Darstellung der Wechselbeziehungen zwischen der Synthese, der Struktur, der Eigenschaft und der Anwendung eines Materials.

In dieser Arbeit wird die Materialklasse der Metallphosphonate in Hinblick auf ihre Bildung und später auf ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Metallphosphonate sind metall-organische Verbindungen, die meist als zweidimensionale Koordinationspolymere vorliegen. Aufgrund der flexiblen Koordinationsmodi der Phosphonsäuregruppe umfassen deren mögliche Strukturen den weiten Bereich von molekularen Verbindungen bishin zu dreidimensionalen Gerüsten. Diese Strukturvielfalt führt zu einer breiten Palette an potentiellen Anwendungen. Durch die Wahl der Synthesebedingungen lässt sich die Struktur der Metallphosphonate zum Teil steuern.

Ziel dieser Arbeit ist es, Metallphosphonate unterschiedlicher Strukturen mithilfe mechanochemischer Synthesen aufzubauen und die zugrundeliegenden Bildungswege zu untersuchen. Derivate der Benzylphosphonsäure und Phosphonatanaloga der Nitrilotriessigsäure sollen hauptsächlich als Liganden eingesetzt werden. Als Metallkomponente werden vorrangig die divalenten Übergangsmetalle Mangan, Cobalt, Nickel und Cadmium verwendet. Diese Kombination aus Liganden und Metallen ermöglicht sowohl den Aufbau neuer Verbindungen als auch den Vergleich der eigenen Forschungsergebnisse mit Literaturdaten. Für die gezielte Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wird der Aufbau isomorpher Verbindungen mit unterschiedlichen Liganden bzw. Metallzentren angestrebt.

Die zu untersuchenden Metallphosphonate sollen über Mechanochemie synthetisiert werden. Diese Synthesealternative zur lösungsmittelbasierten Synthese erlebt in den letzten Jahrzehnten einen enormen Aufschwung, weil sie effizient, energiesparend und umweltfreundlich ist. Außerdem bietet die Mechanochemie eine schnelle und präzise Anpassung der Syntheseparameter. Die mechanochemischen Reaktionsmechanismen liegen aber weitestgehend im Dunkeln.

Mit dieser Arbeit soll ein Schritt in die Richtung planbarer und effizienter mechanochemischer Synthesen von Metallphosphonaten getan werden. Dafür ist die Aufklärung der Synthesewege unerlässlich. Hierfür wird eine Methodenkopplung entwickelt, die Aussagen über chemische und physikalische Vorgänge im Reaktionsgefäß liefert. Durch die Kopplung von zeitaufgelöster Röntgendiffraktometrie und Thermographie soll die Änderung der chemischen Zusammensetzung mit dem Temperaturprofil der Reaktion in Korrelation gebracht werden. Dies soll zur Aufklärung der Bildung von Metallphosphonaten und zum besseren Verständnis der Prozesse, die bei mechanisch initiierten Reaktionen stattfinden, beitragen.

Röntgenpulverdiffraktometrie soll in dieser Arbeit als Hauptanalysemethode zur Identifizierung und Strukturaufklärung der erhaltenen Verbindungen dienen. Die Struk-

turen neuer Verbindungen sollen aus Röntgenpulverdaten gelöst werden. Weitere spektroskopische (EXAFS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie) und thermogravimetrische (DTA-TG) Methoden sollen zur Vervollständigung der Charakterisierung eingesetzt werden. Abschließend sollen weiterführende Untersuchungen im Hinblick auf potenzielle Anwendungsmöglichkeiten erfolgen.

2 Literaturdiskussion

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für die Bausteine dieser Arbeit gegeben. Die Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Synthese und Struktur von Metallphosphonaten, welche in die Stoffklasse der Koordinationspolymere eingeordnet werden. In diesem Kapitel wird der Begriff des Koordinationspolymers erläutert und auf die besonderen Eigenschaften der Metallphosphonate eingegangen. In dieser Arbeit wurde Mechanochemie als Synthesemethode eingesetzt. Theoretische Grundlagen der Mechanochemie sowie die Merkmale, die sie von der traditionellen Nasschemie unterscheiden, werden ebenfalls erläutert.

2.1 Koordinationspolymere

In den frühen 1960er Jahren beschrieb John C. Bailar, Jr. die Synthese anorganischer „Ketten“. Als Analogon zu organischen Polymeren führte er den Begriff des „Koordinationspolymers“ (coordination polymer, CP) für diese Verbindungen ein.¹ Im Zuge der Verschmelzung organischer und anorganischer Chemie Ende des 20. Jahrhunderts wurden CPs mit organischen Linkern entwickelt. Seitdem ist diese Verbindungsklasse Gegenstand reger Forschung. IUPAC definiert Koordinationspolymere als „Koordinationsverbindungen aus sich wiederholenden Einheiten, die sich in ein, zwei oder drei Dimensionen erstrecken“.² In anderen Worten: Koordinationspolymere können als Polymere angesehen werden, deren Wiederholeinheiten Koordinationsverbindungen sind. Koordinationsverbindungen sind nach IUPAC solche Verbindungen, die eine „Koordinationsseinheit beinhalten“. Eine Koordinationsseinheit ist ein Ion oder ein neutrales Molekül, das aus einem Zentralatom (üblicherweise ein Metall) besteht, welches von Atomen oder Atomgruppen (den Liganden) umgeben ist.³ Bestehen zwischen den einzelnen Schleifen oder Ketten des Koordinationspolymers weitere Vernetzungen bzw. Koordinationsbindungen oder dehnt sich das Polymer in mindestens zwei Dimensionen aus, so handelt es sich um ein Koordinationsnetzwerk. Als metall-organische Gerüstverbindung (metal-organic framework, MOF) wird ein Koordinationsnetzwerk mit

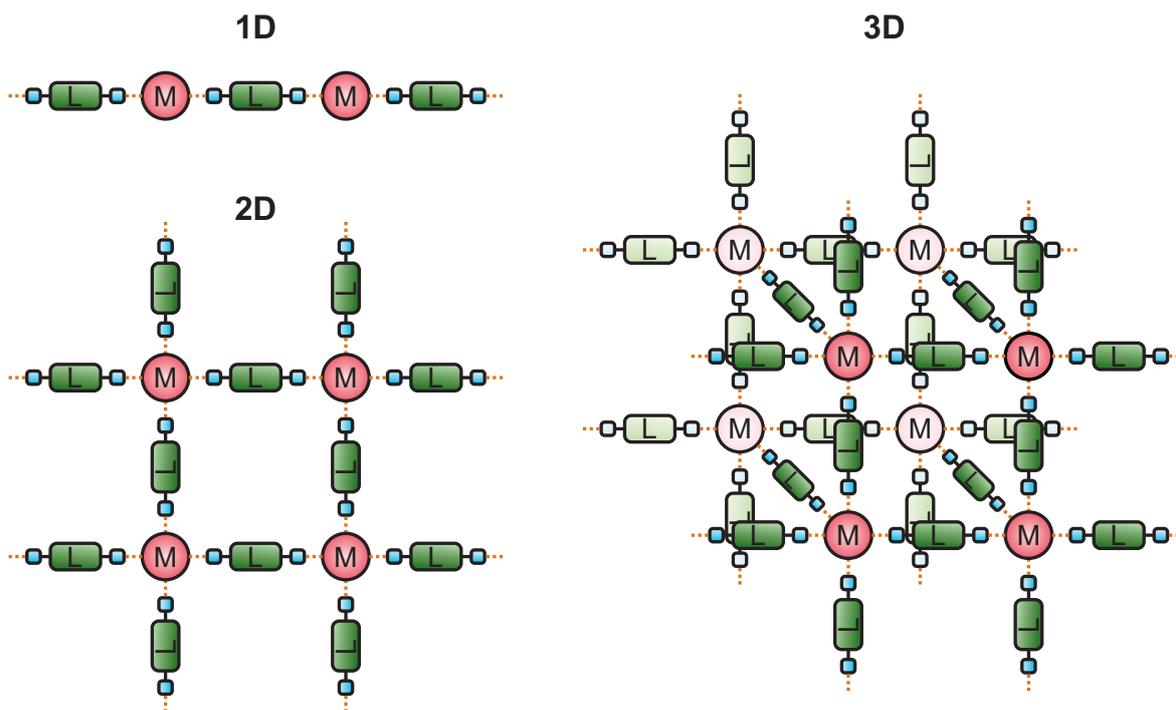


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Koordinationspolymeren unterschiedlicher Dimensionalität. Metallzentren sind als rote Kreise, die Liganden als grüne Rechtecke mit blauen Donorgruppen dargestellt. Kovalente Bindungen sind durch durchgängige schwarze, koordinative Bindungen durch gepunktete orange Linien gekennzeichnet.

organischen Liganden und potentiellen Hohlräumen definiert (Abb. 2.2).²

Entscheidend für die Struktur des Koordinationspolymers ist die Anzahl und Geometrie der Bindungsstellen der beteiligten Konnektoren bzw. Linker. Vor allem bei der Verwendung von Übergangsmetallatomen als Konnektoren ist eine Vielzahl an Oxidationszuständen denkbar. Daraus resultieren unterschiedliche Koordinationszahlen und -geometrien. Einige Metalle wie Cu^{2+} oder Zn^{2+} können, abhängig von den Reaktionsbedingungen, unterschiedliche Koordinationszahlen und -geometrien aufzeigen. Diese können durch die Wahl des Linkers gezielt beeinflusst werden. Im Allgemeinen lassen sich vier Klassen von Linkern unterscheiden. (i) kleine anorganische Anionen wie Halogenide, Cyanid- oder Isothiocyanat-Ionen können als lineare Linker bis zu zwei Metallzentren verbinden. (ii) Die meisten neutralen organischen Liganden wie Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin verfügen über ein π -System und Stickstoffatome, die als Elektronendonoren fungieren. (iii) Anionische organische Linker tragen meist Carboxy- oder Phosphogruppen. Sie können zeitgleich mit neutralen organischen Liganden in die Netzwerke eingebaut werden und eignen sich somit für die Synthese hochdimensionaler Strukturen.

(iv) Kationische organische Moleküle sind aufgrund ihrer geringen Affinität zu positiven Metallzentren eher selten in Koordinationspolymeren anzutreffen. Neben kovalenten und koordinativen Bindungen können auch weitere Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Metall-Bindungen oder π - π -Wechselwirkungen zum Aufbau und zur Stabilität der Netzwerke beitragen. Unterschiedliche Kombinationen aus Konnektoren und Linkern haben eine Vielzahl an möglichen Architekturen zur Folge. Heterometallische Koordinationspolymere sind als potentielle molekulare Magnete interessant. Durch die Kombination verschiedener Linker in einem Koordinationspolymer können nicht nur neue Strukturen aufgebaut, sondern auch unterschiedliche Funktionalitäten in die Verbindungen eingebaut werden. Hierbei können neutrale Liganden entweder mit anderen neutralen oder mit anionischen Linkern kombiniert werden. Koordinationspolymere mit neutralen und anorganischen Linkern sind hierbei häufiger anzutreffen, da der Ladungsausgleich einfacher erfolgen kann.

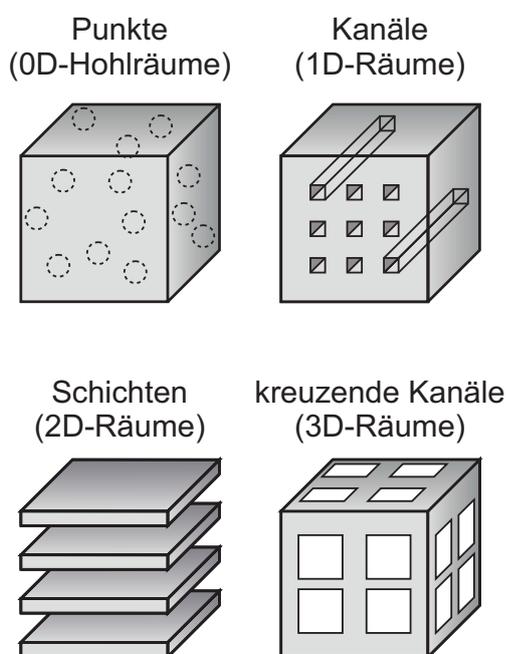


Abbildung 2.2: Klassifizierung von Koordinationspolymeren anhand der umspannten Raumgeometrie. Nach Referenz.⁴

Für viele Anwendungsfelder ist nicht nur die Dimensionalität des Netzwerkes (1D bis 3D), sondern auch die Art des umspannten Raums interessant. Davon ausgehend können vier Arten von Koordinationspolymeren unterschieden werden: sie können isolierte Hohlräume (0D), Kanäle (1D), Schichten (2D) oder sich kreuzende Kanäle (3D) einschließen. Nach einem Vorschlag von Kitagawa können poröse Koordinationspolymere (porous coordination polymers, PCPs) auch anhand ihres Wirt-Gast-Verhaltens in drei Gruppen unterteilt werden.⁵ PCPs der ersten Generation sind mikroporöse Netzwerke, welche nur mit Gastmolekülen beständig sind und irreversibel zusammenbrechen, wenn diese entfernt werden. Die zweite Generation stellen PCPs mit einem stabilen Gerüst ohne Gastmoleküle dar. PCPs der dritten Generation haben flexible und dynamische Gerüste. Sie reagieren auf äußere

Stimuli durch reversible Änderung der Porenstruktur. So können auch Gastmoleküle aufgenommen und wieder freigesetzt werden. Ein prominentes Beispiel einer solchen atmenden Struktur ist die Familie der Verbindungen vom Typ MIL-53 mit der allge-

meinen Summenformel $[M(\text{bdc})(\text{OH})]_n \cdot L_x$ ($M = \text{Al}, ^6 \text{Fe}, ^7 \text{Cr}, ^{8,9} \text{Sc}, ^{10} \text{Ga}, ^{11} \text{H}_2\text{bdc} = 1,4\text{-Benzoldicarbonsäure}$, $L = \text{Lösungsmittelmolekül}$). Die Porengröße der 1D Kanäle im Gerüst ändert sich abhängig von Anwesenheit und Art der Gastmoleküle.

Konventionell werden Koordinationspolymere über nasschemische Synthesen bei Temperaturen $< 250\text{ °C}$ dargestellt.^{12,13} Bei Synthesen unter 100 °C ähneln die Routen denen aus der traditionellen Koordinationschemie. Manche Verbindungen können durch einfaches Vermischen der Reaktantlösungen bei Raumtemperatur dargestellt werden. Um höhere Temperaturen zu erreichen, werden Solvothermalsynthesen ausgetragen. Diese Synthesen finden in abgeschlossenen Behältern bei Temperaturen über dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels und bei Drücken von über 1 bar statt. Wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, so wird auch der Begriff „hydrothermal“ verwendet. Neben klassischen nasschemischen Methoden wird zunehmend auch Mechanochemie zur Synthese von Koordinationspolymeren eingesetzt.

2.2 Metallphosphonate

Als Metallphosphonate werden Koordinationsverbindungen aus Metallatomen und Phosphonat-Liganden bezeichnet. Die funktionelle Gruppe der Phosphonate besteht aus einem Phosphoratom, welches tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben ist. Zwei der Sauerstoffatome sind über eine Einfachbindung an das zentrale Phosphoratom gebunden und können entweder als Hydroxylgruppen oder deprotoniert vorliegen. Somit bestehen zwischen Phosphonaten und Phosphorsäureestern strukturelle Ähnlichkeiten. Während in Phosphorsäureestern der organische Rest durch Hydrolyse leicht abgespalten werden kann, zeichnen sich Phosphonate durch eine hydrolysestabile C-P-Bindung aus (Abb. 2.3). Dieses strukturelle Merkmal ist entscheidend für die Verwendung von Phosphonaten zum Aufbau robuster und widerstandsfähiger Materialien.

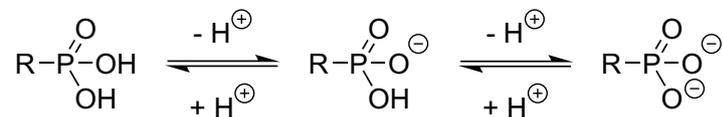


Abbildung 2.3: Unterschiedliche Protonierungsstufen der Phosphonogruppe.

Die Forschung an Metallphosphonaten hat ihren Ursprung in den Arbeiten von Cleafield *et al.* Seit den 1950er Jahren wurde an tetravalenten Metallphosphaten aufgrund ihrer Fähigkeit zum Ionenaustausch geforscht. Der entscheidende Schritt war die Aufklärung der Struktur von α -Zirconium-bis(monohydrogen-orthophosphat) Monohydrat ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kurz α -ZrP) aus Einkristallbeugungsexperimenten.¹⁴ α -ZrP ist aus Schichten aufgebaut, in denen Zr-Atome oktaedrisch von Monohydrogenphosphat-Gruppen umgeben sind. Jede Phosphatgruppe bindet an drei Zirconiumatome. Das vierte Sauerstoffatom ist protoniert und ragt in den Zwischenraum zwischen den Schichten, wodurch Wasserstoffbrückenbindungen zu den zwischen den Schichten eingeschlossenen Wassermolekülen ausgebildet werden können. Auf der Suche nach weiteren kristallinen und stabilen Verbindungen tetravalenter Metalle gelang Alberti und Constantino 1978 die Darstellung erster kristalliner Metallphosphonate.¹⁵ In Fällungsreaktionen wurden drei Zirconium(IV)-phosphonate dargestellt: Zirconiumbis(phenylphosphonat) $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, -bis(hydroxymethylphosphonat) $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_2$ und -bis(ethylphosphonat) $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)_2$. Die Syntheseroute ähnelt der zur Darstellung von α -ZrP. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit konnten allerdings keine Einkristalle von den Zirconiumphosphonaten gewonnen werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbin-

dungen wiesen dominante Reflexe bei kleinen 2θ -Werten auf. Durch Dehydratationsexperimente konnte eine Verschiebung des Reflexes zu höheren 2θ -Werten beobachtet werden. Aufgrund dessen und der lamellaren Erscheinung der Kristalle wurde für diese Zirconiumphosphonate eine Schichtstruktur ähnlich der von α -ZrP vermutet. Dabei sind es anstatt der Hydroxygruppen nun die organischen Reste, die in den Zwischenraum zwischen den Schichten ragen und somit den Abstand der Schichten zueinander beeinflussen. Erst 1993 konnte die Struktur des Zirconiumphenylphosphonats aus Röntgenpulverbeugungsdaten gelöst und die Schichtstruktur verifiziert werden.¹⁶ Wenige Jahre zuvor war Mangan(II)-phenylphosphonat das erste Metallphosphonat, dessen Struktur aufgeklärt werden konnte.¹⁷ Dieses weist ebenfalls eine Schichtstruktur auf.

Während die anfänglichen Metallphosphonate auf tetravalenten Metallen basierten, widmeten Cunningham *et al.* ihre Forschung den Phenylphosphonaten divalenter Metalle wie Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd.¹⁸ Heute umfasst die Vielfalt der Metallphosphonate Verbindungen vieler Alkali- und Erdalkali-, Übergangsmetalle sowie Lanthanoide.^{19,20}

2.2.1 Synthese

Die ersten Metallphosphonate wurden mittels Fällungsreaktion aus wässriger Lösung dargestellt. Hierfür wurde die Metallsalzlösung mit konzentrierter HF-Lösung versetzt und zur Lösung der entsprechenden Phosphonsäure gegeben. Die Lösungen wurden bei Temperaturen um 60 °C mehrere Tage stehen gelassen. Die langsame Fällungsreaktion führte zu kristallinen pulverförmigen Produkten.¹⁵ Oftmals werden Metallphosphonate auch über Solvothermalsynthesen gewonnen.^{21,22} 2004 entwickelte die Arbeitsgruppe Stock eine Hochdurchsatz-Methode für Solvothermalsynthesen.²³ Der speziell angefertigte Multiklav fasst 48 Reaktoren mit einem Volumen von jeweils 200 μ L. Die Methode schließt das automatische Einbringen der Startmaterialien sowie Lösungsmittel in die Reaktoren, identische Bedingungen bei der Solvothermalsynthese im Ofen, parallele Aufarbeitung und automatisierte Analyse der erhaltenen Produkte ein. Mit dieser Technik können Parameterstudien wesentlich effizienter durchgeführt werden. So konnte gezeigt werden, dass ein niedriger pH-Wert zur Ausbildung von Strukturen mit niedrigem Vernetzungsgrad (1D-Ketten bzw. 2D-Schichten) führt, während bei höheren pH-Werten auch dreidimensionale Strukturen aufgebaut werden können.

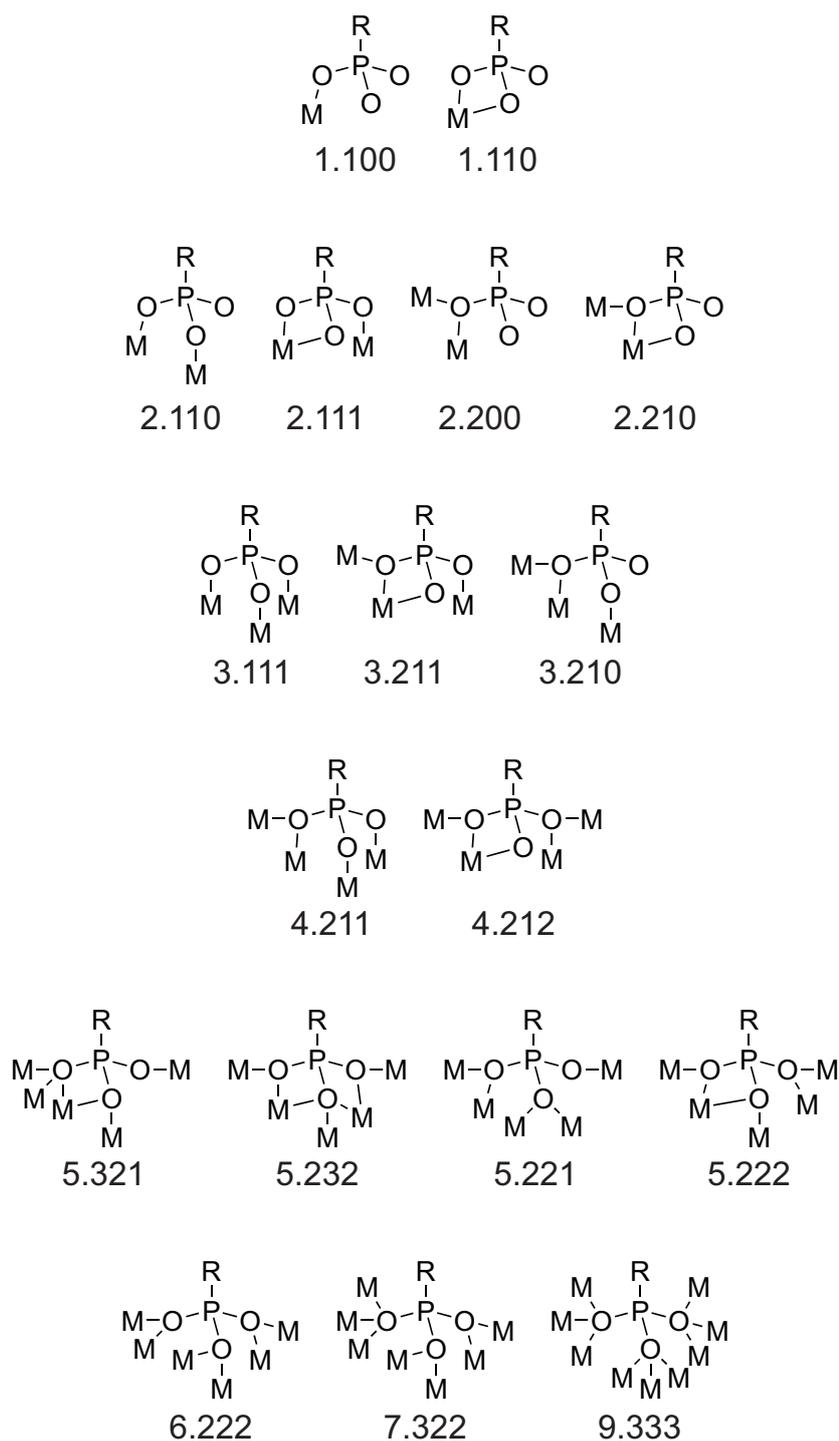


Abbildung 2.4: Koordinationsmodi der Phosphonogruppe an Metallzentren nach Referenz.²⁴ Die Bezeichnung der Koordinationsmuster folgt der Harris-Notation.²⁵

Der Einfluss der Temperatur wurde in der weiterführenden Forschung durch die Einbringung eines Temperaturgradienten innerhalb des Multiklavs untersucht. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Metallzentren im Produkt zu, während der Anteil der Wassermoleküle pro Metallzentrum zurückgeht.²⁶ Metallphosphonate mit divalenten Metallen können auch in Fällungsreaktionen bei Raumtemperatur dargestellt werden.^{17,18,27} Alternative Routen zur klassischen nasschemischen Synthese zur Darstellung von Metallphosphonaten finden in der Literatur nur selten Erwähnung. Hierzu zählen Mikrowellen-gestützte Synthesen^{27–29} sowie Synthesen in mechanochemischen Reaktionen.^{30,31}

2.2.2 Struktur

Die Phosphonogruppe weist eine Vielzahl an Koordinationsmodi auf, woraus die strukturelle Vielfalt der Metallphosphonate resultiert. In Abb. 2.4 sind mögliche Koordinationsmuster mit entsprechender Harris-Notation gezeigt.²⁵ Die Harris-Notation besteht auf vier Ziffern im Format $X.Y_1Y_2Y_3$. Die erste Ziffer X gibt die Summe koordinierter Metallatome an. Die drei Zahlen nach dem Punkt (Y) stehen jeweils für die Anzahl koordinierter Metallatome für den jeweiligen Donor. Die Struktur des resultierenden Netzwerks hängt vom Metall, den Synthesebedingungen sowie dem Vorhandensein zusätzlicher funktioneller Gruppen ab. Metallphosphonate mit Liganden ohne zusätzliche funktionelle Gruppen bilden meist zweidimensionale Schichtstrukturen aus. Es konnten aber auch Metallphosphonate anderer Dimensionalitäten, von molekularen 0D-Verbindungen bishin zu dreidimensionalen Netzwerken dargestellt werden. Auf die Vielfalt der Metallphosphonatstrukturen soll nun detaillierter eingegangen werden.

0D Metallphosphonate

Molekulare Metallphosphonate sind Komplexverbindungen mit einem oder mehreren Metallkernen. Um molekulare Metallphosphonate erhalten zu können, muss das Bestreben der Phosphonogruppe, mehrere Metallzentren zu koordinieren, unterbunden werden. Hierfür wurden drei wichtige Strategien entwickelt.

(1) Durch Verwendung von Hilfsliganden können potentielle Koordinationsstellen am Metall blockiert werden. In der Umsetzung von *tert*-Butylphosphonsäure ($t\text{-Bu}_2\text{PO}_3\text{H}_2$) mit Kupferacetat wurde 3,5-Di-*tert*-butylpyrazol ($t\text{-Bu}_2\text{PzH}$) als zusätzlicher Ligand verwendet, wodurch das tetranukleare Kupferphosphonat $[\text{Cu}_2(3,5\text{-}t\text{-Bu}_2\text{PzH})_2(t\text{-BuPO}_3)_2]_2$ synthetisiert werden konnte (Abb. 2.5). 3,5-Di-*tert*-

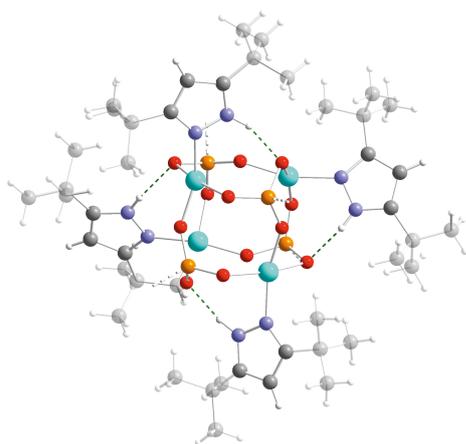


Abbildung 2.5: Struktur des tetranuklearen Kupferphosphonats $[\text{Cu}_2(3,5\text{-}t\text{-Bu}_2\text{PzH})_2(t\text{-BuPO}_3)_2]_2$.³² Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, ist der *tert*-Butylrest am Phosphonatliganden nur durch eine graue gestrichelte Linie angedeutet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch grüne gestrichelte Linien gekennzeichnet. Türkis: Kupfer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

butylpyrazol blockiert hier nicht nur potentielle Koordinationsstellen am Metall, sondern verhindert aufgrund seines hohen sterischen Anspruchs auch die Agglomeration, sodass die Kernigkeit des Komplexes auf vier beschränkt wird. Der Kern dieser Verbindung weist das D4R (double-four-ring) Strukturmotiv auf, welches in Zeoliten vorkommt. Im Beisein eines externen Oxidationsmittels wie Magnesium Monoperoxyphthalat kann das Kupferphosphonat als künstliche Nuklease fungieren.³² Weitere zusätzliche Liganden sind 3,5-Dimethylpyrazol,^{33,34} 1,10-Phenanthrolin,^{35–38} 2,2'-Bipyridin^{39–41} und 4,4'-Bipyridin.^{35,42,43}

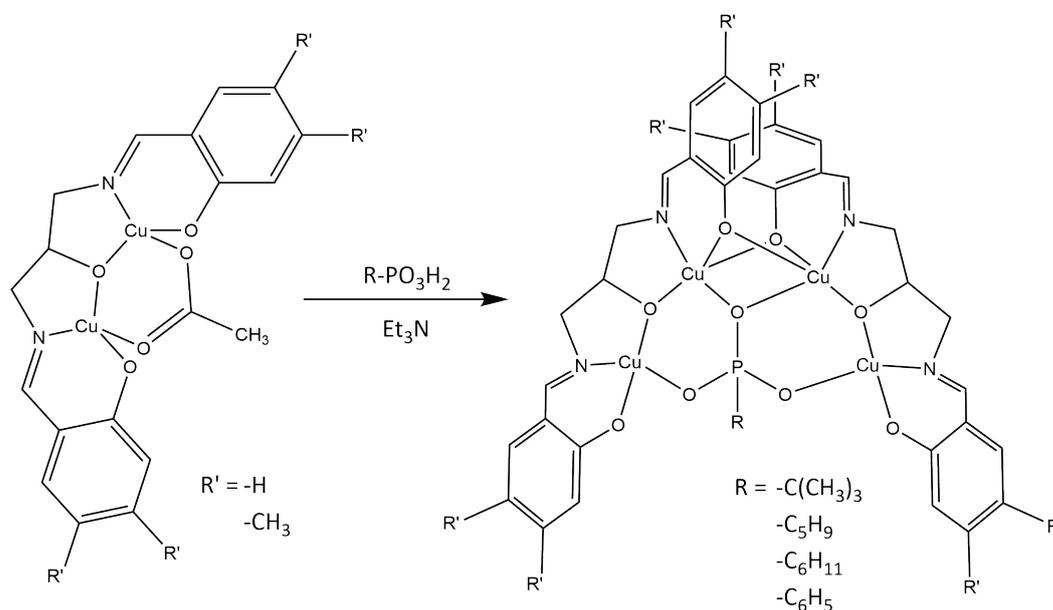


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Synthese des tetranuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(t\text{-BuPO}_3)]$ ($\text{H}_3\text{L} = 1,3\text{-Bis}(\text{salicylidenamino})\text{propan-2-ol}$) mittels der Cluster Expansion Strategie.⁴⁴

(2) Synthesen mit Phosphonsäuren mit sterisch anspruchsvollen Resten (z.B. *tert*-Butyl- oder Trityl-Reste) können ebenfalls zur Bildung molekularer Metallphosphonate führen.

(3) Die Strategie der Cluster Expansion stellt die dritte Möglichkeit dar. Hierbei wird ein vorgeformter Metallkomplex, welcher labile Liganden enthält, mit dem Phosphonatliganden zur Reaktion gebracht. Der zu ersetzende Ligand hat weniger Koordinationsstellen als der Phosphonatligand. Dadurch bleibt der Kern des Metallkomplexes unverändert. Durch den Phosphonatliganden werden mehrere Komplexe miteinander verbrückt, wodurch ein mehrkerniges molekulares Metallphosphonat erhalten wird (s. Abb. 2.6).

1D Metallphosphonate

Zur Darstellung von Metallphosphonaten mit kettenförmiger Struktur muss, ähnlich wie bei der Synthese molekularer Verbindungen, die Tendenz zur Polymerisation unterbunden werden. Hierfür können zum einen Phosphonatliganden mit sterisch anspruchsvollen Resten wie Piperidin oder Bipiperidin eingesetzt werden. Abbildung 2.7 zeigt die Struktur des kettenförmigen Zr-Phosphonats $\text{ZrF}_2(\text{HF})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})$. Die Blockierung der Koordinationsstellen am Metall kann auch durch Verwendung von Hilfsliganden erfolgen. Außerdem kann durch gezielte Wahl der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert und Temperatur der Protonierungsgrad des Phosphonatliganden gesteuert werden. Mit steigendem Protonierungsgrad sinkt die Tendenz des Phosphonatliganden, an das Metallatom zu binden. Das Verhältnis von Phosphonatgruppen zu Metallatomen steigt demzufolge. Es wird mehr Raum durch die Liganden beansprucht, wodurch Raumrichtungen blockiert werden.

2D Metallphosphonate

Metallphosphonate bilden in den meisten Fällen Schichtstrukturen aus. Hierbei bilden Metallatome und Phosphonatgruppen zweidimensionale anorganische Schichten aus. Die Phosphonatgruppen sind an zwei bis drei Metallzentren gebunden. Diese Anordnung bewirkt, dass die P-C-Bindung von der anorganischen Schicht abgewandt ist. Die organischen Reste an den Phosphonatliganden befinden sich folglich im Raum zwischen den anorganischen Schichten. Typische organische Gruppen sind Alkyl- oder Arylreste. In simplen Alkylphosphonaten sind die einzelnen Schichten nur relativ schwach über van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten verbunden. Stärke-

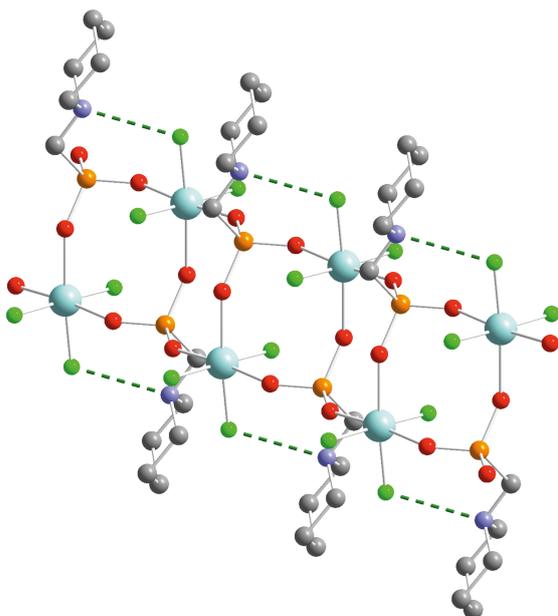


Abbildung 2.7: Darstellung der Kettenstruktur des Zr-Phosphonats mit der Summenformel $\text{ZrF}_2(\text{HF})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})$.⁴⁵ Hellblau: Zirconium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grün: Fluor, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff. Wasserstoffbrückenbindungen sind als grüne Strichlinien gekennzeichnet.

re Wechselwirkungen zwischen den Schichten treten auf, wenn die organischen Reste funktionelle Gruppen tragen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können (Abb. 2.8).^{18,46}

Zweidimensionale Metallphosphonate bilden oft Reihen an isomorphen Verbindungen mit unterschiedlichen Metallzentren gleichen Typs, also wenn die Metallzentren die gleiche Ladung und vergleichbare Ionenradien aufweisen.^{17,18} Tetravalente Metalle gehen mit Phosphonsäuren gewöhnlich Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $\text{M}^{\text{IV}}(\text{O}_3\text{PR})_2$ (R = organischer Rest) ein.⁴⁷ Divalente Übergangsmetalle neigen zur Bildung von Hydraten. Das Verhältnis von Metall zum Phosphonatliganden in Verbindungen von Hauptgruppenmetallen beträgt meist 1:2.⁴⁸

3D Metallphosphonate

Dreidimensionale Metallphosphonate lassen sich in zwei Klassen einteilen. Von Säulen getragene Verbindungen haben große strukturelle Ähnlichkeiten zu den zweidimensionalen Verbindungen. Sie bestehen ebenfalls aus anorganischen Schichten, welche aber über den Liganden kovalent miteinander verbunden sind. Die vertikal verbrückenden Liganden erinnern an Säulen, weswegen diese Art der Strukturen als „pillared“ (dt. „von Säulen getragen“) bezeichnet wird. Von Säulen getragene Metallphosphonate werden vorrangig dann erhalten, wenn lineare Liganden eingesetzt werden, die über mehrere koordinierende funktionelle Gruppen verfügen.

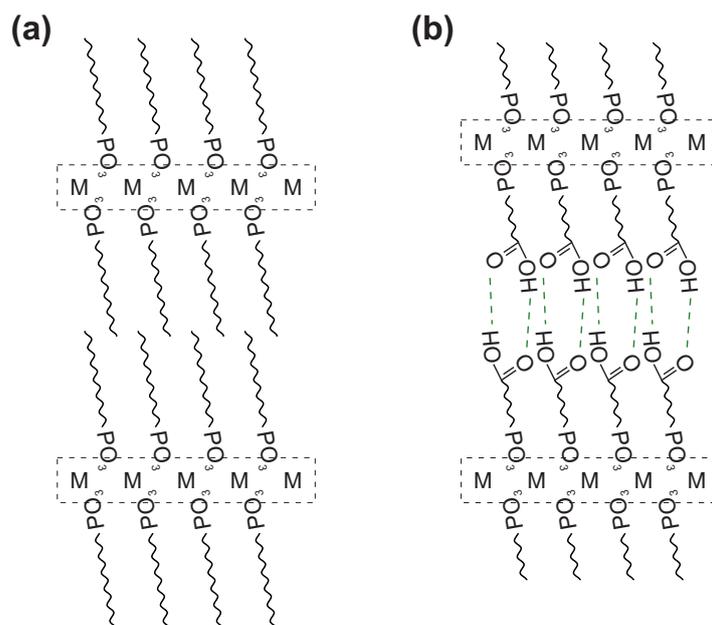


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung eines geschichteten Metallphosphonats entlang der Schichten. (b) Ein Metallphosphonat mit ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten.

Diese Art von Verbindungen ist normalerweise nicht porös. Durch gezielte Synthese lässt sich diese „zu effiziente“ Kristallpackung umgehen und Porosität erzwingen, es entstehen offene Gerüststrukturen, die die zweite Klasse der dreidimensionalen Verbindungen bilden. Für deren Synthese wurden spezielle Synthesestrategien entwickelt. (i) Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller linearer Diphosphonsäuren zusammen mit kleinen Monophosphonsäuren können poröse Verbindungen erhalten werden. Diese sind in der Regel schlecht kristallin und weisen eine breite Verteilung der Porengrößen auf.⁴⁹ (ii) Die Bildung einzelner Schichten kann durch das Einbringen zusätzlicher funktioneller Gruppen wie Amine, die ebenfalls an das Metallion koordinieren können, unterbrochen werden. (iii) Liganden mit stark nicht-linearen Geometrien sowie Polyphosphonat-Liganden tragen zur Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke bei. Diese Strategie wurde auch zur Darstellung des porösen metall-organischen Netzwerkes $\text{Al}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{H}_6\text{L} = 2,4,6\text{-Trimethyl-1,3,5-tris(methylenphosphonsäurebenzol)}$) verwendet. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 2.9 abgebildet. $\text{Al}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ ist das erste Metallphosphonat, dessen Porengröße 1 nm überschreitet. Adsorptionsmessungen zeigten, dass die Verbindung in ihren 1D-Kanälen schnell relativ hohe Mengen an Gasen wie H_2 , N_2 und CO_2 aufnehmen kann.⁵⁰

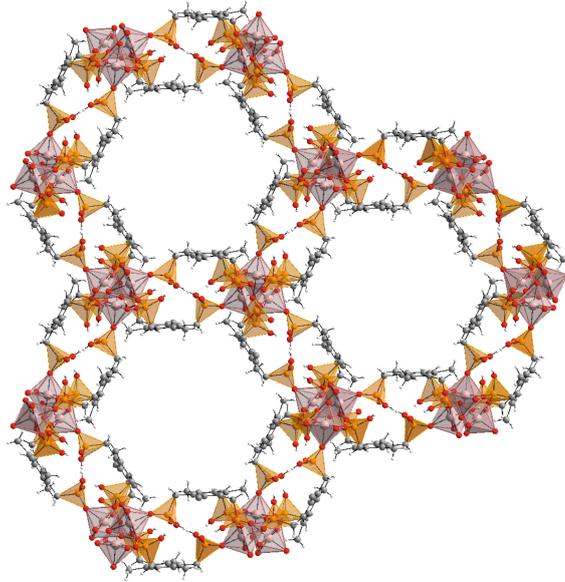


Abbildung 2.9: Darstellung der Struktur des dreidimensionalen porösen Metallphosphonats mit der Summenformel $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{P}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Die Koordinationspolyeder AlO_6 und CPO_3 sind in altrosa bzw. orange dargestellt. Altrosa: Aluminium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.⁵⁰

2.2.3 Anwendungsgebiete für Metallphosphonate

Die zuvor beschriebene strukturelle Vielfalt der Metallphosphonate macht sie zu potentiellen Kandidaten für eine Vielzahl von Anwendungen, auf die nun näher eingegangen wird. Eine Übersicht der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Sorption und Trennung

Insbesondere (mikro)poröse Metallphosphonate sind hervorragende Kandidaten für Gassorption. Wie in Unterabschnitt 2.2.2 bereits beschrieben, bilden Metallphosphonate vor allem dichte Schichtstrukturen aus. Poröse Strukturen können nur mit speziellen Verfahren dargestellt werden. Hierzu gehört die Verwendung von Phosphonsäuren mit rigiden Strukturen sowie der Zusatz von z. B. organischen Aminen, die die Struktur dirigieren. Durch Variation des dirigierenden Agenten und des Lösungsmittels konnten aus einem Zirconium-Precursor und *p*-Phosphonobenzoesäure sechs Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt werden. Sie haben Zeolith-ähnliche Strukturen, wobei die Ausbildung der Gismondin- oder der Sodalith-Topologie durch

die Wahl des organischen Amins bestimmt wird.⁵¹

Die Struktur der Gerüstverbindung $\text{Zn}_2(\text{pbc})_2 \cdot \text{Hdma} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pbc = *p*-Phosphonobenzoesäure, dma = Dimethylamin) ist ähnlich der des großporigen Aluminiumphosphats JDF-20.⁵² Adsorptionsmessungen zeigten, dass dieses Zirconiumphosphonat Kanäle besitzt, die für Methanol und Wasser zugänglich sind. Ethanol hingegen wird nicht adsorbiert, was auf eine Größenselektivität schließen lässt.⁵³ Das Zinkphosphonocarboxylat $\text{Zn}(\text{pbc})(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_{0,5} \cdot 0,5\text{H}_3\text{O}$ mit einer ebenfalls Zeolith-ähnlichen Topologie adsorbiert Methanol bevorzugt über Wasserdampf.⁵⁴ In der Kristallstruktur des großporigen Phosphonats Ni-STA-12 sind zwei Arten von Wassermolekülen eingeschlossen: physikalisch gebundene Wassermoleküle in den Kanälen und chemische gebundene, an Metallzentren koordinierte Wassermoleküle. Durch thermische Behandlung kann das Phosphonat reversibel und vollständig dehydriert werden. An der Vielzahl der entstandenen Adsorptionszentren (koordinativ ungesättigte Metallzentren, freie Phosphonsäuregruppen) können nun Gase wie CO, CH₄ und CO₂ adsorbiert werden. Das Adsorptionsverhalten von Ni-STA-12 zeigt eine deutliche Selektivität für CO₂ gegenüber CH₄ (Faktor 10).⁵⁵ Die erste kristalline Zirconiumphosphonat-Gerüstverbindung (UPG-1) weist eine bemerkenswerte thermische und chemische Stabilität auf. Durch die Verwendung vom tritopischen 2,4,6-Tris(4-(phosphonomethyl)-phenyl)-1,3,5-triazin als Ligand konnte permanente Porosität im Netzwerk eingeführt werden. UPG-1 zeigt gute Adsorptionseigenschaften für CO₂ und aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem *n*-Butan.⁵⁶

Neben der Sorption aus der Gasphase können Metallphosphonate auch für Sorption aus der wässrigen Phase eingesetzt werden. Titanphosphonate mit Diamintetra(methylenphosphonsäure) (PMTP-1) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (hedp) sind durch ihre spezielle Struktur in der Lage, Schwermetallionen wie Cu²⁺, Pb²⁺ und Cd²⁺ zu chelatisieren.⁵⁷ Die entsprechenden maximalen Kapazitäten wurden auf Grundlage des Modells der Langmuir-Isotherme als 36,49, 29,03 und 26,87 mmol g⁻¹ bestimmt.^{58,59} Weitere Untersuchungen zeigten, dass PMTP-1 ebenfalls hervorragende Adsorptionseigenschaften (617,28 mg g⁻¹) für den kationischen Farbstoff Methyleneblau zeigt.⁶⁰ Poröse Titanphosphonate sowie mit Diamin-tetra(methylenphosphonsäure) dekorierte Anatas-Nanopartikel wurden für den photokatalytischen Abbau des Farbstoffs Rhodamin B untersucht.^{58,61} Die kubische Modifikation von PMTP-1 ist multifunktional und kann sowohl CO₂ und Cu²⁺-Ionen adsorbieren als auch den Photoabbau von Rhodamin B katalysieren.⁶² Das Lanthantetrakisphosphonat NaLa(H₄L) (H₈L = 1,4-Phenylbis(methyl)tetrakis(phosphonsäure)) weist eine Ladungselektivität auf.

Dank seiner flexiblen Struktur können unter Anpassung der Struktur die Na^+ -Ionen durch andere monovalente Metallionen getauscht werden, während divalente Metallionen mit ähnlichen Radien nicht vom Gerüst aufgenommen werden.⁶³ Die Flexibilität der Struktur zusammen mit der ungewöhnlichen Selektivität eröffnet neue Möglichkeiten zum Aufbau chemischer Sensoren und Ionenaustauschmaterialien. Auf der Suche nach selektiven Fe^{3+} -Adsorbentien wurden zwei Metallphosphonate mit *N,N,N',N'*-Ethyldiamintetrakis(methylenphosphonsäure) dargestellt. Ihre hohe Affinität sowie Selektivität für Fe^{3+} -Ionen macht sie zu guten Chelatbildnern, die potenziell Einsatz in der Medizin finden könnten.⁶⁴

Bei einem pH-Wert nahe dem isoelektrischen Punkt wird das Protein Lysozym an Aluminiumphosphonat-Materialien adsorbiert. Die Adsorption findet, im Gegensatz zur Adsorption von Metallatomen, nicht über Coulomb-Kräfte, sondern über hydrophobe Wechselwirkungen statt.⁶⁵ Eine Reihe mesoporöser Metallphosphonate ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Al}$) wurde als stationäre Phase in der Kapillarelektrochromatographie eingesetzt. Die funktionellen Gruppen innerhalb der Struktur ermöglichen eine gute Trennung von aciden, basischen sowie neutralen Aromaten. Die Trennleistung der Metallphosphonat-Säulen ist hierbei vergleichbar mit der von organosilica-basierten Säulen.²⁹

Protonenleitfähigkeit

Brennstoffzellen sind in der Lage, chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln, ohne dass eine Zwischenumwandlung in Wärmeenergie nötig ist, wie es bei Verbrennungskraftmaschinen der Fall ist. Dadurch hat eine Brennstoffzelle potentiell einen höheren Wirkungsgrad. Als Ladungsträger in einer Brennstoffzelle fungieren Protonen, die an der Anode entstehen, indem Wasserstoff gespalten wird. Die Protonen werden an der Kathode durch Sauerstoff zu Wasser reduziert. Für einen effektiven Protonentransport von der Anode zur Kathode werden protonenleitende Materialien benötigt. Aktuell bestehen die Membranen in Brennstoffzellen aus leitenden Polymeren wie Nafion. Nafion ist ein sulfoniertes Copolymer aus Tetrafluorethylen-Einheiten. In Gegenwart von Wasser werden die hydrophilen Sulfongruppen von den Wassermolekülen solvatisiert und die Protonen der SO_3H -Gruppen abstrahiert. Diese Protonen ermöglichen nun die Protonenleitfähigkeit, indem sie über Wassermoleküle und Wasserstoffbrückenbindungen von einer Säuregruppe zur anderen springen. Brennstoffzellen mit Protonenaustauscher-Membranen (proton exchange membrane, PEM) sind in ihrer Betriebstemperatur stark limitiert. Bei Temperaturen oberhalb von $\sim 80^\circ\text{C}$ dehydriert

das als Membran dienende Nafion und verliert demzufolge auch seine Protonenleitfähigkeit.

1976 wiesen Shilton und Howe schnelle Protonenleitung in Verbindungen mit der Summenformel $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{XO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) nach.⁶⁶ Die Schichtstruktur dieser Materialien führte zur verstärkten Forschung an anderen geschichteten Stoffen wie Metallphosphaten und -phosphonaten.^{67,68} Anfang der 1990er Jahre wurden im Schichtphosphonat $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0,73}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_{1,27} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Leitfähigkeiten von bis zu $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen, was 90% der Leitfähigkeit von Nafion entspricht.⁶⁹ In Metallphosphonaten findet die Protonenleitung meist nicht über Ionenbewegung statt, sondern die Ladung wird über sich sukzessive neu ausbildende Wasserstoffbrückenbindungen transportiert. Für diesen Mechanismus gibt es in MOFs und Koordinationspolymeren mindestens drei Arten von Protonenquellen. Meist wird die Protonenleitung durch koordinierte Wassermoleküle ermöglicht. Protonen können aber auch durch die im Gerüst eingeschlossenen Gastmoleküle geleitet werden. Die Gruppe um Bazaga-Garcia berichtete 2014 von einem Calciumphosphonat mit 5-(Dihydroxyphosphoryl)isophthalsäure als Ligand.⁷⁰ In dieser Substanz ist an jedes Calciumatom ein Wassermolekül koordiniert. Außerdem weist sie wassergefüllte Kanäle in ihrer Struktur auf. Die Leitfähigkeit des Phosphonats beträgt nach thermischer Aktivierung $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 24 °C und 98% relativer Feuchte. Wird das Phosphonat mit Ammoniak bedampft, so ändert es seine Struktur. In der resultierenden Verbindung sind 7 NH_3 - und 16 H_2O -Moleküle pro Formeleinheit eingeschlossen. Da die $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ -Moleküle zusätzliche Protonenquellen darstellen und ebenfalls am Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, steigt die Leitfähigkeit auf $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Durch den Einschluss nichtflüchtiger $(\text{Me}_2\text{NH}_3)^+$ -Moleküle konnte im Metallphosphonat $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Eu}(\text{L})]$ ($\text{H}_4\text{L} = 5$ -(Phosphonomethyl)isophthalsäure) eine Leitfähigkeit von bis zu $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei Temperaturen von 150 °C unter wasserfreien Bedingungen erreicht werden.⁷¹

Wie hoch die Protonenleitfähigkeit ist, hängt aber neben der Anzahl der Ladungsträger auch von deren Beweglichkeit und dem Vorhandensein eines durchgehenden Wasserstoffbrückennetzwerks ab. In die regelmäßige Struktur von MOFs und Koordinationspolymeren können funktionelle Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, eingeführt werden. Somit entsteht ein Gerüst, in dem effiziente Protonenleitung möglich ist. Kim und Mitarbeiter zeigten 2013, dass die Protonenleitfähigkeit in einem MOF auf das 1,5-Fache gesteigert werden kann, wenn die Sulfongruppen des Liganden durch Phosphonogruppen ersetzt werden. Die erreichte Leitfähigkeit des resultieren-

den Metallphosphonats betrug $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 85°C und 90% relativer Feuchte.⁷² Zusätzliche funktionelle Gruppen an Metallphosphonaten können ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen. So wurden im Metallphosphonat $\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_6L = 2,5-Dicarboxy-1,4-benzoldiphosphonsäure) Leitfähigkeiten von $3,55 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen.⁷³ Die Kombination aus Phosphonatgruppen im Rückgrat des MOFs und freien Phosphonsäuregruppen führt zu Leitfähigkeiten von bis zu $5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 120°C und 50% relativer Feuchte.⁷⁴

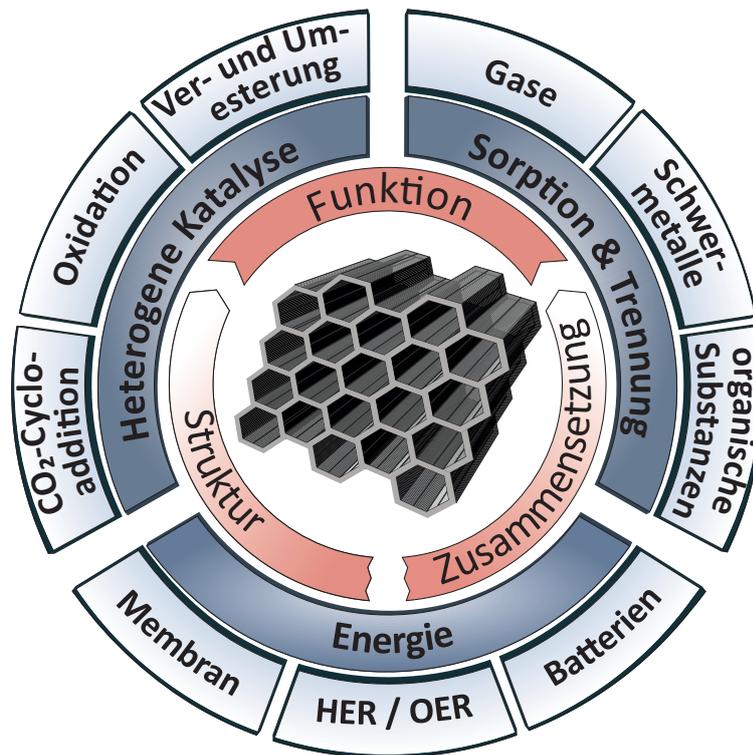


Abbildung 2.10: Zusammenfassende Darstellung der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Metallphosphonaten.

Katalyse

Die Entwicklung und Nutzbarmachung katalytischer Verfahren trug maßgeblich zum starken Aufschwung der chemischen Industrie des 20. Jahrhunderts bei. Die Darstellung der meisten essentiellen Grundchemikalien wie Ammoniak, Schwefel- und Salpetersäure oder Polyolefinen ist effizient und wirtschaftlich nur mithilfe heterogener Katalysatoren möglich. Typischerweise handelt es sich hierbei um Metallpartikel, welche auf der Oberfläche von einem Trägermaterial aufgebracht sind. Als Trägermaterialien fungieren

oft Metalloxide, Zeolithe oder kohlenstoffbasierte Materialien wie Aktivkohle. Metallorganische Gerüstverbindungen vereinen in ihrer grundlegenden Struktur die nötigen Eigenschaften eines Katalysators. Durch ihre kristalline Natur bieten sie Möglichkeit, potentielle katalytische Zentren präzise in einer porösen Matrix zu verteilen. Ihre große Oberfläche, definierte Poren und Kanäle tragen erheblich dazu bei, dass das Substrat die katalytischen Zentren gut erreicht. Koordinativ ungesättigte oder von leicht dissoziierbaren Lösungsmittelmolekülen umgebene Metallzentren sind für eine heterogene Katalyse unabdingbar.

Eine der häufig katalysierten Reaktionen ist die CO₂-Fixierung. CO₂ ist einerseits das wichtigste anthropogene Treibhausgas, andererseits ist es ein sehr günstiger und weit verfügbarer C1-Baustein für die Synthese nützlicher organischer Komponenten. Aufgrund seiner Inertheit stellt die Umwandlung von CO₂ zu Produkten mit Mehrwert eine Herausforderung dar.

Metallphosphonate finden Anwendung als Katalysatoren für die chemische Fixierung von CO₂. Zirconiumphosphonate katalysieren Cycloadditionen von CO₂ an Aziridin-Derivate mit hohen Ausbeuten (60-96%) und exzellenter Regioselektivität (93% bis 98%) ohne Verwendung von Cokatalysatoren oder Lösungsmittel.⁷⁵ Dabei sind Zr-Phosphonate den konventionellen MOF-Katalysatoren in Ausbeute und Lebenszeit überlegen.⁷⁶ Mesoporöse Titanphosphonate setzen CO₂ mit Aziridin bei einem Druck von 3 MPa um.⁷⁷ Diese katalytische Aktivität ist höher als die anderer heterogener Katalysatoren und sogar vergleichbar mit der Aktivität homogener Katalysatoren. Mangan- und Eisenphosphonate sind in der Lage, Cycloadditionen zwischen CO₂ und Epoxiden unter Normalbedingungen zu katalysieren.^{78,79} Im Falle von Kupferphosphonaten ist es ebenfalls möglich, durch Wahl des zugesetzten Lösungsmittels die Reaktion in Richtung der Cycloaddition oder in Richtung der Addition mit verbundener Ringöffnung des Epoxids zu lenken.⁸⁰

Das Zusammenwirken Lewis-acider Metallzentren und Lewis-basischer PO₃-Gruppen hat spezifische Vorteile für die Katalyse mancher organischer Reaktionen. Diverse Metallphosphonate der Übergangsmetalle wie Zirconium, Eisen und Zinn sind hervorragende Katalysatoren für die milde Ver- und Umesterung von Fettsäuren zu Biodiesel.⁸¹⁻⁸⁴ Cobalt-3-pyridylmethylphosphonat katalysiert die Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart von Isobutanal unter Aktivierung von molekularem Sauerstoff.⁸⁵ Ebenfalls unter Verwendung von molekularem Sauerstoff verläuft die durch das Eisenphosphonat katalysierte Synthese von Adipinsäure, einem Monomer für die Nylon-Synthese, aus Cyclohexanon.⁸⁶ Polymerisationsreaktionen können ebenfalls durch Metallphos-

phonate begünstigt werden. Das Zinnphosphonat L_2Sn_3 ($H_2L =$ Butyl-1,4-diphosphonsäure) ist ein effektiver Katalysator für die radikale Polymerisation von Styrol zu Polystyrol. Die Reaktion findet in Gegenwart von H_2O_2 als Radikalstarter statt und liefert nur Wasser als Nebenprodukt.⁸⁷ Benzylische Alkohole können mithilfe der Phosphonat-Familie STA-12¹² und in Gegenwart von *tert*-Butylperoxid zu entsprechenden Benzaldehyden und Ketonen oxidiert werden.⁸⁸ Demadis *et al.* stellten 2018 ein Kupferphosphonat aus Vinylphosphonsäure und Phenantrolin als Hilfsligand dar. Die Kupferverbindung ermöglicht eine milde Oxidation von Cycloalkanen zu cyclischen Alkoholen und Ketonen.⁸⁹

Metallphosphonate eignen sich aufgrund ihrer potentiellen Porosität und der hohen inneren Oberfläche auch als Trägermaterialien für Katalysatoren. In einer Solvothermalsynthese stellten Ma *et al.* mesoporöse Titanphosphonat-Kugeln mit einem Durchmesser von 400 nm bis 500 nm dar. Diese Kugeln wurden in einer $Cu(NO_3)_2$ -Lösung suspendiert. Die Cu^{2+} -Ionen koordinierten an Aminfunktionalitäten des Liganden im Metallphosphonatnetzwerk. Durch anschließende Kalzinierung wurden hoch dispergierte Titanphosphonat-geträgerte CuO-Nanopartikel erhalten, die eine hohe Aktivität für die Oxidation von giftigem Kohlenstoffmonoxid zeigen.⁵⁹ Aus zweidimensionalen Metallphosphonaten, die Schichtstrukturen ausbilden, können durch Aufblättern Nanoschichten erhalten werden. Das gemischte Zirconium-Phosphat/Phosphonat $Zr_2(PO)_4H_5[(O_3PCH_2)_2NCH_2COO]_2 \cdot H_2O$ besitzt sowohl Phosphono- als auch Carboxygruppen im Schichtzwischenraum.⁹⁰ Dank dieser funktionellen Gruppen sind Interkalationen von kleinen Molekülen wie Propylamin möglich, wodurch stabile Dispersionen an Nanoschichten in Wasser erhalten werden. Die freien Protonen der Carboxy- und Phosphonogruppen sowie der verwendeten Propylammonium-Ionen gingen Ionenaustauschreaktionen mit Pd^{2+} -Ionen ein. Die erhaltenen Phosphonat-Nanoschichten mit Pd-Nanopartikeln mit einer Beladung von bis zu 19 wt% zeigen hohe katalytische Aktivität in der Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen Phenylboronsäure und diversen Arylbromiden.⁹¹ Der Katalysator kann in hohen Raten rückgewonnen werden, es wurde kaum Leaching oder Sintern der Nanopartikel beobachtet. Der gleiche Katalysator wurde im späteren Verlauf für eine weitere Pd-katalysierte Kupplungsreaktion, die Heck-Kupplung, erfolgreich eingesetzt.⁹²

Elektrochemische Anwendungen

Lithium-Ionen-Akkumulatoren stellen die bedeutendste Quelle mobilen elektrischen Stroms dar. Sie kommen hauptsächlich in vielen Arten von Unterhaltungs- und Gebrauchselektronik sowie in elektrischen Werkzeugen zum Einsatz. Ihre Betriebseigenschaften wie Energiedichte, Temperaturstabilität und Lebensdauer werden von den aktiven Materialien und dem verwendeten Elektrolyten bestimmt. Aus diesem Grund wird konstant daran gearbeitet, die Eigenschaften durch die Entwicklung neuer Komponenten stetig zu verbessern. Kommerzielle Materialien für die Pluspolseite sind hauptsächlich lithiierte Übergangsmetalloxide wie LiCoO_2 ,⁹³ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ⁹⁴ oder -phosphate (z.B. LiFePO_4).⁹⁵ Die Suche nach rein anorganischen Materialien dieser Art ist durch die Anzahl der Metallatome begrenzt, die die benötigten Eigenschaften im Bezug auf die erreichbare Zellspannung und molare Masse vorweisen. Organische Verbindungen sind ein weitaus größerer Pool für neue Kathodenmaterialien, da sie und ihre Eigenschaften durch funktionelle Gruppen modifiziert werden können. Allerdings treten bei organischen Elektroden oft Stabilitätsprobleme auf, da sich das Elektrodenmaterial im Elektrolyten auflöst. Durch den Einbau von austauschbaren organischen Komponenten in anorganische Systeme können die Stabilität des anorganischen Teils mit der Variabilität des organischen Anteils kombiniert werden.

Metallphosphonate als organisch-anorganische Hybridmaterialien rückten Anfang 2000 als potentielle Elektrodenmaterialien in den Fokus. Das kristalline und nanoporöse Phosphonat $\text{Ga}_2(\text{VO})_3\text{K}_2(\text{OH}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_{13}$ (NCHU-3) hat zweierlei Kanäle, an deren Kreuzungspunkten Hohlräume entstehen, die mit hydrophoben CH_2 -Gruppen besetzt sind. Das Gesamtvolumen dieser Hohlräume ergibt sich zu 1359 \AA^3 pro Einheitszelle. Diese Struktur mit ihren hydrophoben Käfigen und Oxovanadyl-Redoxzentren kann Li-Ionen einlagern. Eine elektrochemische Zelle, die diese Verbindung als Kathodenmaterial nutzt, kann über 200 Zyklen zwischen 3 V bis 5 V durchlaufen. Somit konnte gezeigt werden, dass Li-Ionen und Elektronen reversibel in das NCHU-3-Netzwerk eingebaut und wieder freigesetzt werden können.⁹⁶ 2015 wurde das Lithium-Eisen-Diphosphonat $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{6.8}[\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2]_3[\text{CH}_2(\text{PO}_3)(\text{PO}_3\text{H})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert und auf seine Eignung als Material für die positive Elektrode untersucht. Operando XANES Studien bestätigten, dass die Eisen-Ionen ihre Ladung reversibel zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ändern können. Auch nach 200 Zyklen funktionierte die elektrochemische Zelle ohne Fading.⁹⁷ Eisenphosphonate auf Basis von Nitrilotris(methylphosphonsäure) vereinen durch ihre Mesoporosität die Vorteile einer großen Kontaktfläche zum Elek-

trolyten und kurzer Wege für die Li^+ -Ionen. Die Elektroden sind über einen Zeitraum von 30 Zyklen stabil und behalten 97 % ihrer Kapazität.⁹⁸

Neben Energiespeichern besteht in der modernen Welt auch steigender Bedarf an effizienten und umweltfreundlichen Energiewandlern. Die Wasserspaltung liefert erneuerbare Energiequellen für zukünftige Generationen. Die Wasserelektrolyse lässt sich in zwei Einzelreaktionen unterteilen: die kathodische Wasserstofffreisetzung (HER, hydrogen evolution reaction) und die anodische Sauerstoffbildung (oxygen evolution reaction, OER). OER ist hierbei aufgrund des höheren Überpotentials, der langsamen Kinetik und der hohen Aktivierungsenergie für die Bildung der O=O-Bindung die limitierende der beiden Reaktionen. Die OER ist unter anderem entscheidend für die effiziente Umwandlung von Solar- in chemische Energie. Üblicherweise wird diese durch Ruthenium- oder Iridium-Verbindungen katalysiert. Aufgrund der hohen Kosten der Katalysatoren wurden auf der Suche nach möglichem Ersatz viele neue Materialien getestet, z.B. Metalloxide des Eisens, Nickels und Cobalts,⁹⁹⁻¹⁰² aber auch kohlenstoffbasierte Materialien wie Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNT). Metallphosphonate bieten eine Möglichkeit, die beiden Welten zu vereinen. Die Vielfalt und Anpassungsfähigkeit der möglichen Metallphosphonat-Strukturen ist hierbei sehr von Vorteil. Sie können entweder direkt als Katalysatoren eingesetzt werden oder als Vorstufen der aktiven Spezies dienen. Kalzinierung ist ein übliches Verfahren zur Gewinnung von katalytisch aktiven Spezies aus MOFs und Koordinationspolymeren. Die kristalline Struktur von Metallphosphonaten führt dazu, dass die nach dem Kalzinierungsschritt erhaltene Kohlenstoffmatrix sehr regelmäßig mit Stickstoff-, Phosphor- und Metallatomen dotiert ist. Somit können Agglomerationsprobleme, wie sie z.B. bei der Arbeit mit Nanopartikeln auftreten, umgangen werden. Diese uniforme Verteilung der katalytischen Zentren resultiert in höherer Aktivität und höheren Umsätzen.

Saha *et al.* untersuchten Cobaltverbindungen der Nitrilotris(methylphosphonsäure) mit unterschiedlichen Porengrößen im Hinblick auf ihre OER-Aktivität. Die Porengrößen wurden in der Synthese durch die Verwendung von F127 als Tensid und Polyvinylalkohol als Cotensid eingestellt, indem die Konzentration des Polyvinylalkohols variiert wurde. Mit steigendem Anteil an Meso-/Mikroporen im Cobaltphosphonat stieg auch dessen katalytische Aktivität. In stark alkalischen Bedingungen ($\text{pH} = 13,9$) wurde eine Überspannung von 380 mV und eine Wechselzahl von $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ erreicht.¹⁰³

Metallphosphonate können aber auch als Vorläufer für Katalysatoren dienen. Zhou *et al.* nutzten ein Cobaltphosphonat der 4-(*N*-(Dihydrogenphosphonomethyl)-ammonionmethyl)benzoesäure als Vorläufer für einen effizienten OER-Katalysator. Nach einer

zweistufigen Kalzinierung (bei 400 °C für 2 h, danach bei 800 °C für 2 h in einer Stickstoff-Atmosphäre) wurde die aktive Spezies erhalten: ca. 5 nm große Co-Nanopartikel, die in N-dotierten Kohlenstoff eingebettet sind. Dieser Katalysator erreichte eine elektrische Stromdichte von 10 mA cm^{-2} bei einer Überspannung von 260 mV.¹⁰⁴

Neben den Porengrößen kann auch die Wahl des Liganden die katalytische Aktivität beeinflussen. Die neuste Forschung von Pinna *et al.* zeigt die Darstellung und Charakterisierung zweier gemischter Metallphosphonate.¹⁰⁵ Mit den Phosphonsäuren *N*-(Phosphonomethyl)glycin und *N*-(Carboxymethyl)-*N*-(phosphonomethyl)-glycin wurden in Solvothermalsynthesen zwei CoMo-Phosphonate erhalten. Diese wurden durch anschließende Pyrolyse bei 650 °C bzw. 750 °C zu den Phosphiden CoMoP und CoMoP₂ umgesetzt. CoMoP₂ zeigt eine höhere Aktivität in der HER und höhere Wechselzahl bei einer niedrigeren Überspannung. Die höhere Aktivität korreliert mit der Änderung der elektronischen Eigenschaften der Verbindungen. Der steigende Anteil an Phosphor führt zu einem größeren Ladungstransfer von den Molybdän- zu den Phosphoratomten. Die höheren Teilladungen an den Metall- und Phosphoratomten erhöhen die intrinsische Aktivität der aktiven Zentren. Es wurde vermutet, dass die Metallzentren an der Oberfläche als Hydrid-Akzeptoren fungieren, während die Phosphoratomte die Rolle der Protonenakzeptoren übernehmen.^{106,107}

2020 veröffentlichte die Gruppe um Indra ihre Arbeit zu einem bifunktionalen Katalysator auf der Basis eines Cobaltphosphonats.¹⁰⁸ Die Ausgangsverbindung wurde in einer Solvothermalsynthese aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Diethyltriaminpenta(methylphosphonsäure) dargestellt und anschließend auf Ni-Schaum aufgebracht. Elektrochemische Untersuchungen zeigten katalytische Aktivität sowohl für die HER als auch für OER. Röntgenspektroskopische Methoden zeigten, dass sich das Cobaltphosphonat abhängig vom angelegten Potential wandelt. Während OER bildet der Precursor gestörte und defektreiche $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ -Schichtstrukturen. Diese katalysieren die Reaktion erfolgreich bei einer niedrigen Überspannung von 240 mV. Unter HER-Bedingungen bildet sich metallisches Co als aktive Spezies, das Spinell Co_3O_4 und $\text{Co}(\text{OH})_2$. Der kooperative Effekt führt zu einer hohen katalytischen Aktivität bei einer geringen Überspannung von nur 144 mV.

2.3 Mechanochemie

Mechanochemie ist eine Teildisziplin der Chemie, die sich mit der chemischen Umwandlung von Stoffen durch Einwirkung mechanischer Energie beschäftigt. Obwohl Mechanochemie auf eine jahrtausendealte Geschichte zurückblicken kann, wurde die Definition einer mechanochemischen Reaktion erst vor kurzem in die Fachliteratur aufgenommen. IUPAC definiert eine mechanochemische Reaktion als „eine chemische Reaktion, die durch direkte Aufnahme mechanischer Energie hervorgerufen wird.“¹⁰⁹ Das Gebiet der Mechanochemie umfasst eine große Anzahl an Erscheinungen und Vorgängen, die zum Teil noch wenig erforscht sind. Diese reichen von chemischen Reaktionen beim Vermahlen von Feststoffen über chemische Umsetzungen, die durch Ultraschallbehandlung induziert werden, bis hin zu Stoffumwandlungen, die im gasförmigen Medium unter Stoßwellenbeanspruchung ablaufen.

Eine chemische Reaktion schließt Bindungsbrüche, -neuknüpfungen sowie Umordnung der Atome ein. 1889 prägte S. Arrhenius den Begriff der Aktivierungsenergie als den Energiebetrag, der den Reaktanden zugeführt werden muss, um eine chemische Reaktion einzuleiten. Anhand der unterschiedlichen Energiearten, die die für eine chemische Reaktion nötige Aktivierungsenergie liefern können, lassen sich vier Gebiete der Chemie definieren. Thermo- und photochemische Prozesse laufen nach Zufuhr von Wärme- bzw. Lichtenergie ab, in der Elektrochemie ist das elektrische Potential entscheidend. 1919 definierte W. Ostwald einen vierten Zweig, die Mechanochemie, als „[...] die Lehre von den Beziehungen der mechanischen Energieformen zur chemischen Energie“. Dabei ist die Initiation von chemischen Reaktionen mithilfe mechanischer Energie die älteste Form, chemische Prozesse auszulösen.

Die erste dokumentierte mechanochemische Reaktion fand ca. im Jahre 315 v. Chr. statt. Theophrastos von Eresos gelang es, durch Verreiben von Zinnober in einem Kupfermörser unter Zugabe von Essigsäure, elementares Quecksilber zu erhalten. Die ersten dokumentierten systematischen Untersuchungen folgten erst rund 2100 Jahre später durch M. Faraday. 1820 zeigte er, dass Silberchlorid durch Verreiben mit unedleren Metallen wie Zn, Sn, Fe und Cu zu elementarem Silber reduziert werden kann.¹¹⁰ Faraday nannte dieses Verfahren den „trockenen“ Weg der Chemie.¹¹¹ 1866 führte Matthew Carey Lea Experimente durch, bei denen er nach einer mechanischen Behandlung eine chemische Umwandlung beobachten konnte. Weiterführende systematische Untersuchungen brachten die Erkenntnis, dass durch das Vermahlen von Substanzen chemische Reaktionen ausgelöst werden können, die zu Reaktionsprodukten führen,

die sich von denen thermochemisch geführter Reaktionen unterscheiden. Aus diesem Grund gilt Carey Lea als „Vater der Mechanochemie“. Am bekanntesten sind seine Untersuchungen zum Verhalten von Silberhalogeniden und Quecksilberchlorid unter dem Einfluss von mechanischer Einwirkung bzw. Wärme. Die Substanzen zersetzen sich beim Zerreiben im Mörser, die Zufuhr von Wärme hingegen hat einen Schmelz- oder Sublimationsvorgang ohne Zersetzung zur Folge. 1893 gelang Ling und Parker die Darstellung chlorierter Chinhydron-Derivate durch Verreiben der entsprechenden Reaktanten.¹¹² F. Flavitsky erhielt 1902 das Patent für ein „Taschenlabor“, das zur chemischen Analyse fester Substanzen verwendet werden konnte. Damit war der qualitative Nachweis von 19 Anionen und 13 Kationen durch Verreiben direkt durch einen Farbumschlag möglich. Das kompakte tragbare Labor stieß auf großes Interesse bei Geologen, Pedologen und Agrochemikern, da es eine schnelle quantitative Probenanalyse direkt vor Ort ermöglichte. 1919 schließlich führte W. Ostwald den Begriff der Mechanochemie ein und definierte sie somit als eine der Subdisziplinen der chemischen Synthese. Das Interesse an der Mechanochemie erlosch vorerst, bis Forschungsgruppen aus Ostberlin und der Sowjetunion sich Mitte des 20. Jahrhunderts der Aufklärung der Vorgänge während einer mechanochemischen Reaktion widmeten. 1967 veröffentlichte Thiessen mit dem Magma-Plasma-Modell eine speziell auf mechanochemische Vorgänge angepasste Theorie für zugrundeliegende Reaktionsmechanismen.

Die Mechanochemie erlebt aktuell wieder einen dynamischen Aufschwung, der in erster Linie dem Bestreben nach „green chemistry“ entspringt. Der Verzicht auf giftige Lösungsmittel, die Abfallreduktion, die Verkürzung der Reaktionszeit und die hohe Atomökonomie zeichnen die mechanochemische Synthese aus und machen sie zu einer vielversprechenden, umweltfreundlichen Alternative zur klassischen nasschemischen Synthese. Das manuelle Vermahlen im Mörser wurde zwischenzeitlich von der Verwendung spezieller Werkzeuge abgelöst. Moderne Geräte wie Planeten-, Kugelschwingmühlen sowie Extruder bieten die Möglichkeit, mechanochemische Synthesen in einer geschlossenen Umgebung mit kontrollierten Reaktionsparametern durchzuführen. Dank moderner Analysetechniken sind auch *in situ* Untersuchungen zugänglich. Somit können Reaktionsmechanismen aufgeklärt und Reaktionen gesteuert werden.

2.3.1 Theoretische Betrachtungen

Mechanochemische Reaktionen finden, wie viele andere Reaktionen in der Festphase, nicht im gesamten Volumen bzw. auf der gesamten Oberfläche, sondern an einzelnen

Arealen statt. Das sind die Bereiche, an denen die Oberflächen in direktem Kontakt sind. Wenn sich zwei aneinandergrenzende Körper gegeneinander bewegen, entsteht Reibung, welche der Bewegung der Partikel entgegengerichtet ist (s. Abb. 2.11). Oberflächennahe Atome beginnen zu vibrieren, wenn sich die äußeren Atome der gegenüberliegenden Oberfläche an ihnen vorbeibewegen. Die so induzierten Gitterschwingungen breiten sich als Schallwellen im Kristall aus und sind, wie auch die Schwingungen des elektromagnetischen Feldes, quantisierbar. Ein Quasiteilchen, das der Eigenmode der Schwingung des Kristallsystems entspricht, wird als Phonon bezeichnet. Über die Ausbreitung der Phononen im Kristall wird die äußere Reibungsenergie des Kontaktmaterials in dessen innere Energie umgewandelt.

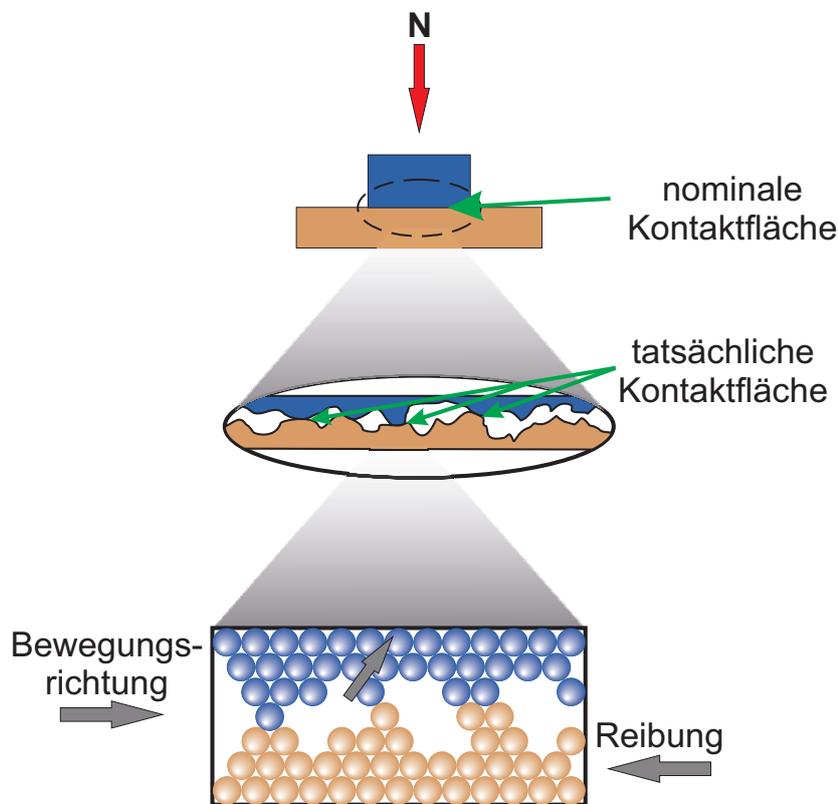


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung zweier Oberflächen in Kontakt. Nach Referenz.¹¹³

Die mechanische Einwirkung auf einen kristallinen Festkörper kann neben abnutzungsfreier Reibung auch dessen Deformation zur Folge haben. Diese kann elastischer aber auch plastischer Natur sein. Die mechanische Kraft führt dazu, dass Atome von ihren stabilen Gleichgewichtspositionen im Kristallgitter verrückt werden. Bindungslängen und -winkel ändern sich demzufolge, es bildet sich ein ausgedehntes Spannungsfeld.

Als Folge dessen kommt es zur Anhäufung verschiedener Defekte in der Kristallstruktur bis hin zur Amorphisierung (Abb. 2.12). Das Kristallgitter bricht auseinander, wodurch die Kristallitgröße abnimmt und neue Oberflächen entstehen. Die entstandene defektreiche Struktur ist energiereicher als die Anfangsstruktur, weshalb die beschriebenen Vorgänge auch unter dem Begriff „mechanische Aktivierung“ zusammengefasst werden. Defekte können in diesem Zusammenhang als eine Art „aktiver Zentren“ bzw. „Reaktionszentren“ gesehen werden. Da der aktivierte Zustand metastabil ist, finden ebenfalls verschiedene Relaxationsprozesse statt. So kann es zur Deaktivierung, Rekristallisation und zu Energieabgaben (z.B. in Form von Wärme) kommen. Das Zusammenspiel aus den Prozessen wie Defektbildung und Amorphisierung bewirkt Bindungsbrüche, welche wiederum chemische Reaktionen nach sich ziehen können.

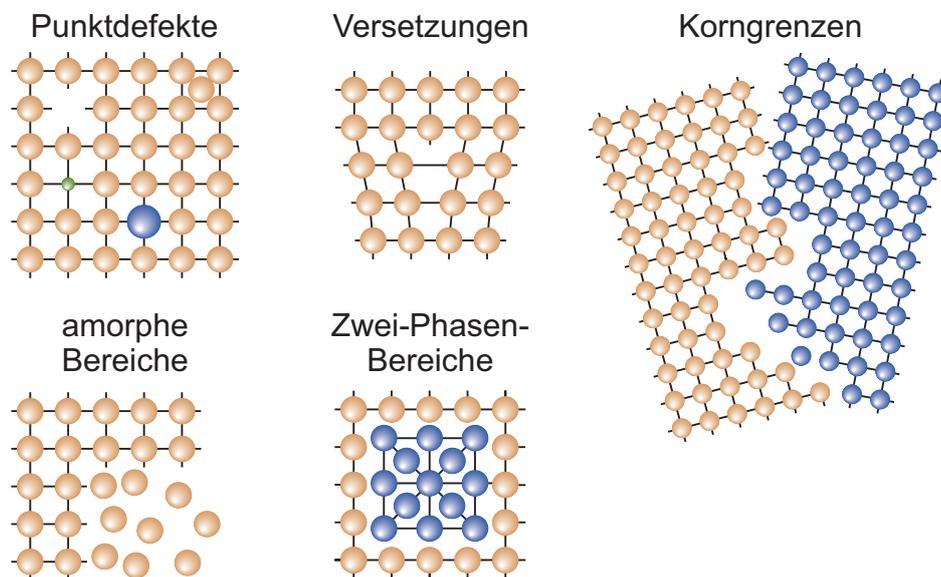


Abbildung 2.12: Mögliche Defekte in Festkörpern als Folge mechanischer Einwirkung. Nach Referenz.¹¹⁴

Zu den genauen Mechanismen mechanochemischer Reaktionen wurden bis jetzt mehrere Theorien aufgestellt, die allerdings alle einen begrenzten Geltungsbereich haben. Im Zuge der Erforschung von Sprengstoffen Mitte des 20. Jahrhunderts wurde von Frank P. Bowden, Abe Yoffe und David Tabor die Hot-Spot-Theorie formuliert.^{115–117} Aufgrund der mechanischen Einwirkung entstehen Spannungen innerhalb der Substanz. Inhomogenitäten wie unterschiedliche Partikelgrößen und -formen führen zur Ausbildung lokaler Spannungspicks. Auf diesen lokalen Oberflächen können sich sehr hohe Temperaturen entwickeln, es entstehen die „hot spots“, die Reaktionszentren darstellen. Mögliche Ursachen für die Ausbildung von hot spots nach Bowden und Yoffe können

unter anderem sein:

- adiabatische Kompression kleiner gasförmiger Einschlüsse im Festkörper
- Reibung harter Teilchen, besonders hochschmelzender Beimengungen
- interkristalline Reibung

Hot spots sind mit einem Radius von ca. 10^{-4} cm sehr lokal. Dort können sich Temperaturen von bis zu 1000 K entwickeln, wobei die Temperatur durch den Schmelzpunkt der Substanz, auf die die mechanische Kraft einwirkt, limitiert wird. Hierbei ist die Schmelztemperatur bei dem vorherrschenden Druck, nicht die bei Normaldruck, entscheidend.

In den 1930er und 1940er Jahren untersuchten Staudinger¹¹⁸ und Hess¹¹⁹ die Wirkung von mechanischem Stress auf Polymere wie Cellulose und Polystyren. Unabhängig voneinander stellten sie fest, dass unter mechanischer Einwirkung die Löslichkeit der Polymere stieg, wobei das Molekulargewicht abnahm. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass die mechanische Energie zu Bindungsbrüchen in der Kohlenstoffkette des Polymers geführt haben muss.

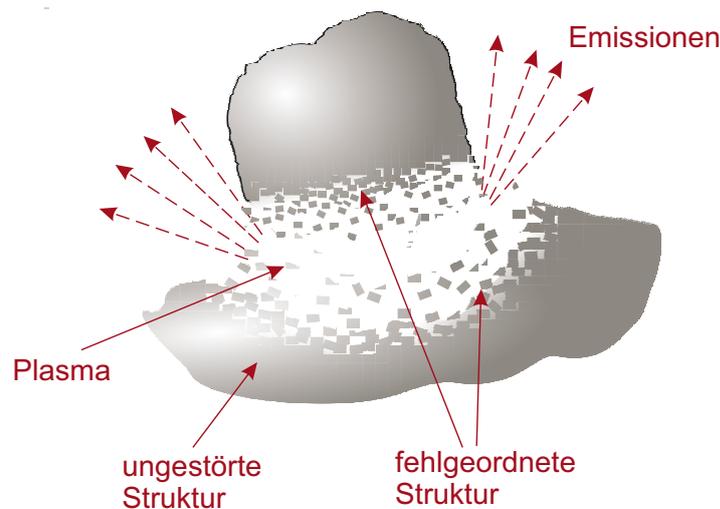


Abbildung 2.13: Magma-Plasma-Modell nach Thiessen.

In den 1950er Jahren stritt Peters die Rolle der Temperatur als Initiator mechanisch aktivierter Reaktionen ab. Er behauptete, dass nur solche Reaktionen ablaufen würden, welche unter thermodynamischen Gesichtspunkten realisierbar wären.¹²⁰ Heinicke demonstrierte in seinen Arbeiten, dass für viele mechanochemische Prozesse die klassische Thermodynamik reversibler Reaktionen nicht anwendbar ist.^{121,122} Smekal

versuchte, die beim Stoß auftretenden elementaren Prozesse zu untersuchen, indem er mikroskopische Ritzuntersuchungen vornahm. Laut Smekal kommen die durch das Ritzen entstehenden plastisch deformierten Gitterbereiche durch einen athermischen Schmelzvorgang zustande. Thiessen, Heinicke und Meyer griffen diese Untersuchungsmethode auf und verbesserten sie, indem sie Festkörperoberflächen mit Teilchen harter Stoffe beschossen.¹²³ Aus den Ergebnissen dieser Versuche leitete Thiessen das „Magma-Plasma-Modell“ ab (Abb. 2.13).

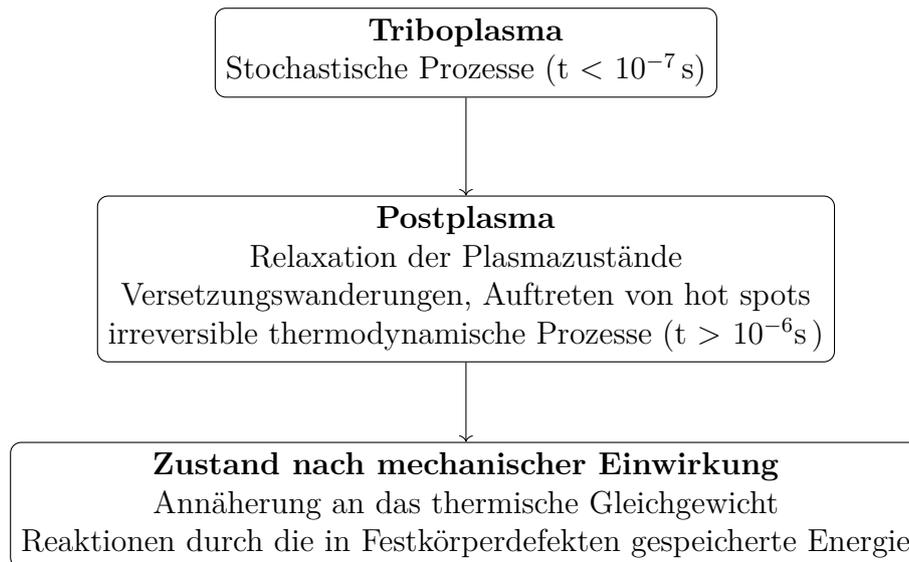


Abbildung 2.14: Schema der Energiedissipation inklusive der dazugehörigen möglichen Auslöser chemischer Reaktionen im Festkörper nach mechanischer Aktivierung.

Direkt an der Einschlagstelle treten stark ungeordnete (quasi-amorphe) Gitterbereiche auf (primäre Störzone). Aus diesem Zentrum breiten sich Versetzungen aus, deren Dichte mit wachsender Entfernung zur Einschlagstelle abnimmt (sekundäre Störzone). Da die Kontaktzeit der Stoßpartner kurz ist und sich die Versetzungen im Kristall maximal mit Schallgeschwindigkeit ausbreiten können, ergibt sich im Stoßzentrum ein „quasiadiabatischer“ Energiestau.^{124–126} Da dieser in submikroskopischen Bereichen auftretende Zustand sich durch eine sehr kurze Lebensdauer auszeichnet, sind thermodynamische Begriffe wie Gleichgewicht oder Temperatur nicht mehr anwendbar. Aufgrund des großen Energieüberschusses kommt es zu starken Auflockerungen im Gefüge, sodass es sich am besten als fließend, phasenlos und überkritisch bezeichnen lässt. Dieser Bereich ist das submikroskopische „Magma“. Das aufgelockerte Raumgitter, abgelöste Gitterbausteine, hoch angeregte Zustände sowie freie Elektronen bilden zusammen das submikroskopische Plasma. Die Umwandlungen, die im Triboplasma stattfinden,

sind stochastischer Natur. Die höchste Stufe der Energieanregung geht in die nächste Stufe über, das sogenannte Postplasma, die durch die Relaxation der Plasmazustände gekennzeichnet ist. Die Energieumwandlung nach dem Zusammenstoß und die damit verbundenen ablaufenden Prozesse lassen sich in einem hierarchischen Modell (s. Abb. 2.14) darstellen.¹²⁷ 1984 hielt Heinicke in seiner Arbeit die bis heute gültige Definition für Mechanochemie fest: „*Mechanochemie ist ein Zweig der Chemie, der sich mit chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen von Stoffen aller Aggregatzustände infolge Einwirkungen von mechanischer Energie befasst*“.¹²⁸

2.3.2 Anwendungsgebiete und mechanochemische Werkzeuge

Heute wird die mechanochemische Synthese zur Darstellung verschiedener Materialien genutzt. Die zahlreichen Anwendungen der Produkte stellen unterschiedliche Ansprüche an die Synthesen und somit an die Mahlwerkzeuge. Parameter wie Mahlgeschwindigkeit, Material der Mahlwerkzeuge, Befüllungsgrad und das Mahlkugel-zu-Pulver-Volumenverhältnis können sich entscheidend auf die Produktbildung auswirken. Dementsprechend steht ein breites Sortiment an Mahlwerkzeugen zur Verfügung (Abb. 2.15).

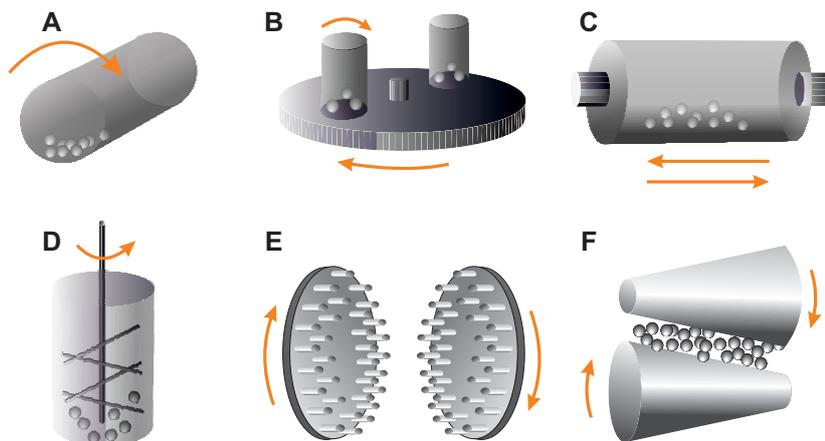


Abbildung 2.15: Werkzeuge, die für mechanochemische Synthesen zur Verfügung stehen. A - Kugelmühle, B - Planetenmühle, C - Schwingmühle; D - Attritor, E - Stiftmühle, F - Walze. Nach Referenz.¹²⁹

Die Synthese anorganischer Materialien unter Nutzung der Mechanochemie findet bereits großindustrielle Anwendung. Unterschiedliche Legierungen (z.B. Fe-Mo,¹³⁰ Mn-Al,¹³¹ Ti-Al-B¹³²) können durch das Vermahlen der jeweiligen Elemente dargestellt werden. Allerdings müssen diese Reaktionen unter einer Schutzatmosphäre durchgeführt werden, um eine Oxidation der Reaktionspartner zu vermeiden. Alternativ lassen

sich Legierungen auch aus einem Metall und einem Metalloxid erhalten (z.B. TiO_2 und Mg zu TiMg).¹³³ Als Reduktionsmittel kann neben elementaren Metallen auch Kohlenstoff eingesetzt werden, welcher in einem zweiten Schritt als CO_2 entfernt wird. So lässt sich beispielsweise Bronze aus CuO , ZnO und PbO in Anwesenheit von Graphit darstellen.¹³⁴ Werden binäre Metalloxide miteinander vermahlen, so können tertiäre Oxide wie CrVO_4 oder Perovskite wie LaMnO_3 synthetisiert werden. Eine andere mechanochemische Route, die zu Metalloxiden führt, besteht in der Austauschreaktion zwischen einem Metallhydroxid und einem Metallsalz. Hierbei wird Wasser als Nebenprodukt frei. So gelang einer serbischen Arbeitsgruppe die Synthese von ZnO -Nanopartikeln aus ZnCl_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.¹³⁵ Auch Materialien wie Cr_2O_3 und Nb_2O_5 sind über diesen Weg zugänglich.^{136,137} Metallnitride werden in mechanochemischen Reaktionen aus den jeweiligen Metallen in einer Stickstoff^{138,139}- oder Ammoniakatmosphäre,^{140,141} oder aus elementaren Metallen und Stickstoffpräkursoren wie Lithiumazid dargestellt.^{142,143} Ähnliche Syntheserouten existieren auch für Sulfide^{144,145} und Halogenide der Summenformel AMX_3 (A = Alkalimetall, M = divalentes Metall, X = F, Cl).^{146–148}

In der pharmazeutischen Industrie wird die mechanochemische Synthese vorrangig für Cokristallisationen verwendet. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer pharmazeutisch wirksamen Komponente (active pharmaceutical ingredient, API) und einem geeigneten Coformer können die physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffs bei dessen gleichbleibender Aktivität deutlich angepasst werden. Thermodynamisch stabile Formen von Wirkstoffen haben manchmal nicht die gewünschten Eigenschaften, die zu deren Verarbeitung nötig sind. Durch Cokristallbildung können metastabile Formen stabilisiert und dadurch z.B. die Pressbarkeit erhöht werden.¹⁴⁹ Durch die Änderung des Löslichkeitsverhaltens wird die Bioverfügbarkeit des Wirkstoffs deutlich erhöht.^{150,151} Spezielle Geräte wie Extruder bieten die Möglichkeit, Cokristallsynthesen im industriellen Maßstab und frei von Lösungsmitteln durchzuführen.¹⁵²

Neben Wasserstoffbrückenbindungen können auch kovalente Wechselwirkungen in der organischen mechanochemischen Synthese aufgebaut werden. 2003 stellte Kaupp die lösungsmittelfreie Durchführung der Knoevenagel-Kondensation in einer Kugelmühle vor.¹⁵³ 2009 gelang Lamaty die lösungsmittelfreie Synthese zahlreicher Di- und Tripeptide.¹⁵⁴ Auch diverse Kreuzkupplungen wie die Sonogashira-,^{155,156} Suzuki-^{157–159} und Heck-Reaktion^{160,161} können in Kugelmühlen durchgeführt werden.

Die Schnittstelle zwischen anorganischer und organischer Chemie bildet die metallorganische Chemie. Als eine der wichtigsten metallorganischen Substanzklassen las-

sen sich auch Koordinationspolymere in mechanochemischen Säure-Base-Reaktionen darstellen. Meist werden Metallacetate als Precursor eingesetzt, sodass während der Reaktion Essigsäure freigesetzt wird.¹⁶²⁻¹⁶⁴ Besonders interessant hinsichtlich vielerlei Anwendungen sind poröse dreidimensionale Koordinationspolymere, die sogenannten metall-organischen Gerüstverbindungen (metal-organic framework, MOF). Das poröse Kupferisonicotinat konnte in einem lösungsmittelfreien Mahlprozess aus Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Isonicotinsäure dargestellt werden.¹⁶⁵ Auf vergleichbarem Wege konnte das industriell interessante MOF HKUST-1 aus Kupfer(II)-acetat und Trimessinsäure erhalten werden.^{166,167} Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass die Dimensionalität des Koordinationspolymers über die Wahl der zugesetzten Flüssigkeit eingestellt werden kann.¹⁶⁸

Der breiten Anwendung der Mechanochemie steht vor allem die ungeklärte Frage nach den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen im Wege. Es fehlen systematische Untersuchungen dazu, inwiefern sich Reaktionsmechanismen aus Synthesen im Labormaßstab auf Industriemaß übertragen lassen. Weiterhin muss die Aufreinigung der Produkte bzw. die Abtrennung etwaiger fester Nebenprodukte ebenfalls optimiert werden, um eine komplett umweltfreundliche Synthese zu ermöglichen.

3 Materialien und Methoden

Da die Mechanismen mechanochemischer Umsetzungen noch nicht geklärt sind, ist der Ausgang einer Synthese schwer vorherzusagen. Aus diesem Grund wurden während dieser Doktorarbeit zahlreiche mechanochemische Synthesen mit unterschiedlichen Metallen und Liganden durchgeführt. Neben den Ausgangsstoffen wurden auch Synthesebedingungen wie Art und Menge der zugesetzten Flüssigkeit, das Molverhältnis der eingesetzten Substanzen etc. variiert.

In diesem und folgenden Kapiteln werden nur ausgewählte Synthesen in ihren Einzelheiten beleuchtet.

3.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Reinheitsgrad	Hersteller
1-Hydroxy-1-ethylendi-phosphonsäure	$C_2H_8O_7P_2$	95%	abcr
2,3,4,5,6-Pentafluorobenzylphosphonsäure	$C_7H_4F_5O_3P$	97%	Sigma Aldrich
2,2'-Bipyridin	$C_{10}H_8N_2$	99+%	Alfa Aesar
2-Propanol	C_3H_8O	min. 99%	Chem Solute
3-Fluorobenzylphosphonsäure	$C_7H_8FO_3P$	99%	Sigma Aldrich
4,4'-Bipyridin	$C_{10}H_8N_2$	98%	Alfa Aesar

4-Fluorobenzylphosphonsäure	$C_7H_8FO_3P$	99%	Sigma Aldrich
Benzylphosphonsäure	$C_7H_9O_3P$	98%	Acros Organics
Cadmium(II)-acetat Dihydrat	$C_4H_8CdO_6$	$\geq 98\%$	Fluka
Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat	$C_4H_{14}CoO_8$	reagent grade	Sigma Aldrich
Eisessig	CH_3COOH	p.a.	Chem Solute
Ethanol	C_2H_6O	99,8%, absolut	Chem Solute
Imidodiacetoethylphosphonsäure	$C_5H_{10}NO_7P \cdot xH_2O$	95%	Sigma Aldrich
Mangan(II)-acetat Tetrahydrat	$C_4H_{14}MnO_8$	$\geq 99\%$	Roth
<i>N,N</i> -Bisphosphonomethylglycin	$C_4H_{11}NO_8P_2$	$\leq 98\%$	Sigma Aldrich
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	$C_4H_{14}NiO_8$	99+%	Alfa Aesar
Nitrilotrimethylenphosphonsäure	$C_3H_9PO_9$	$\geq 97\%$	Sigma Aldrich
Phenylphosphonsäure	$C_6H_7O_3P$	98%	Sigma Aldrich
Zinkacetat Dihydrat	$C_4H_{10}O_6Zn$	99,5%	Fluka

3.2 Mechanochemische Synthese



Abbildung 3.1: Vibrationskugelmühle Pulverisette 23.

Mechanochemische Synthesen wurden in der Vibrationskugelmühle Pulverisette 23 (Fritsch GmbH, Deutschland) durchgeführt (Abb. 3.1). In einer typischen mechanochemischen Synthese wurden die festen Ausgangsstoffe im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit Mahlkugeln in ein Mahlgefäß gegeben. Das Gefäß wurde in die Halterung der Mühle eingebracht und mit einer bestimmten Frequenz bewegt. Als Folge dieser Bewegung kommt es zu Stößen zwischen den Mahlkugeln untereinander oder zwischen den Mahlkugeln und der Gefäßwand. Durch Stöße zwischen Mahlkugeln und Mahlgut wird die kinetische Energie der Mahl-

kugeln auf das Mahlgut übertragen. Die kinetische Energie E_{kin} ist abhängig von der Masse der Mahlkugeln m_k und deren Geschwindigkeit v_k :

$$E_{kin} = \frac{m_k \cdot v_k^2}{2} \quad (3.1)$$

Die Geschwindigkeit der Mahlkugeln hängt wie folgt von der Beschleunigung a sowie der freien Weglänge D ab:

$$v_k = \sqrt{2aD} \quad (3.2)$$

Bei der Vibrationskugelmühle Pulverisette 23 ist die freie Weglänge durch die Amplitude der Schwingung auf 9 mm begrenzt. Die Beschleunigung der Kugeln ist durch die Einstellung der Schwingungsfrequenz von (15 Hz bis 50 Hz) variierbar.

Die Synthesen wurden üblicherweise in einem Mahlbecher aus rostfreiem Edelstahl und mit einem Volumen von 10 mL durchgeführt. Als Mahlverstärker wurden zwei Stahlkugeln ($\varnothing = 10$ mm, $m = 4$ g) verwendet. Eine Gesamtmasse von 600 mg Ausgangsstoffen wurde eingewogen und in den Becher überführt. Im Falle von flüssigkeitsgestützten Synthesen wurden 100 μ L bis 300 μ L einer Flüssigkeit hinzugegeben. Anschließend wurden die Reaktanten in der Regel für 15 min bei 50 Hz vermahlen. Die Produkte wurden an Luft getrocknet und abschließend charakterisiert.

3.2.1 Cadmiumbenzylphosphonate

Mechanochemische Synthese

Für die mechanochemische Synthese der Cadmiumphosphonate mit Benzylphosphonsäure, 3-Fluorobenzylphosphonsäure, 4-Fluorobenzylphosphonsäure und 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzylphosphonsäure (CdBnP, Cd-3FBnP, Cd-4FBnP und Cd-F5BnP) wurde eine Vibrationskugelmühle (Pulverisette 23, Fritsch GmbH, Deutschland) verwendet. Cadmiumacetat Dihydrat und eine ausgewählte Benzylphosphonsäure wurden in einem äquimolaren Verhältnis und einer Gesamtmasse von 1 g in einen Edelstahlbecher gegeben. Die Mischung wurde mit zwei Edelstahlkugeln ($\varnothing = 10$ mm, $m = 4$ g) bei 50 Hz für 15 min gemahlen. Die Reaktionsprodukte wurden als feuchte weiße Pulver erhalten und anschließend an Luft getrocknet.

Tabelle 3.2: Eingesetzte Massen und entsprechende Stoffmengen für die mechanochemischen Synthesen der Cadmiumbenzylphosphonate.

	Cd(O ₂ CCH ₃) ₂ · 2 H ₂ O		Phosphonsäure	
	<i>m</i> / mg	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>n</i> / mmol
CdBnP	607,6	2,28	392,4	2,28
Cd-3FBnP	583,7	2,19	416,3	2,19
Cd-4FBnP	583,7	2,19	416,3	2,19
Cd-F5BnP	504,2	1,89	495,8	1,89

In situ Untersuchung

Für die *in situ* Untersuchungen wurden speziell angefertigte Mahlbecher aus Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Diese Mahlbecher sind zylindrisch geformt und die Abmessungen des Innenraums sind 12 x 35 mm (s. auch Abb. 4.2 auf S. 64). Die zylindrischen Mahlbecher wurden mit Kappen aus Edelstahl verschlossen. Die Gesamteinwaage der Ausgangsstoffe wurde auf 150 mg reduziert. Es wurde nur eine Edelstahlkugel ($\varnothing = 10$ mm, $m = 4$ g) verwendet. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 50 Hz gemahlen. Für die XRD-Messungen wurde Röntgenstrahlung bei einer Energie

von 17 keV verwendet. Die Diffraktogramme wurden mit einer Zeitauflösung von 5 s aufgenommen.

3.2.2 Synthesen der Manganphosphonate

Mechanochemische Synthese

Die Synthese von MnNP_3 wurde in einer Vibrationskugelmühle (Pulverisette 23, Fritsch GmbH, Deutschland) durchgeführt. Mangan(II)acetat Tetrahydrat (270,3 mg, 1,10 mmol) und Nitrilotris(methylphosphonsäure) (329,7 mg, 1,10 mmol) und anschließend 200 μL MilliQ® Wasser wurden in einen Mahlbecher aus rostfreiem Stahl ($V = 10 \text{ mL}$) gegeben. Die Ausgangsstoffe wurden 15 Minuten lang bei 50 Hz unter Verwendung von zwei Edelstahlkugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$, $m = 4,0 \text{ g}$) vermahlen. Das feuchte Produkt wurde an Luft getrocknet, um ein weißes Pulver zu erhalten.

Die Synthese von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ wurde analog zu der von MnNP_3 durchgeführt. Mangan(II)acetat Tetrahydrat (190,7 mg, 0,78 mmol), *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin (409,3 mg, 1,56 mmol) und 200 μL Wasser wurden in einen Mahlbecher aus rostfreiem Stahl gegeben. Das Vermahlen wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei MnNP_3 durchgeführt. Das graue, feuchte Produkt wurde an der Luft getrocknet, und ein hellgraues Pulver wurde erhalten.

In situ Untersuchungen

Für die *in situ* Untersuchungen der Bildung der Manganphosphonate MnNP_3 und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ wurden speziell angefertigte Mahlbecher aus PMMA verwendet. Diese PMMA-Mahlbecher sind in ihren Maßen dem Edelmahlbecher nachempfunden (s. Abb. 4.2). Die Ausgangsstoffe wurden bei 50 Hz für 15 min gemahlen. Unter Verwendung von Synchrotronstrahlung bei einer Energie von 12,4 keV wurden alle 30 s Röntgendiffraktogramme der Reaktionsmischung aufgenommen.

3.2.3 Synthesen von Metallphosphonaten mit Hilfsliganden

Laborsynthesen von Metallphosphonaten mit Hilfsliganden erfolgten in der Vibrationskugelmühle Pulverisette 23 des Herstellers Fritsch GmbH, Deutschland. Die Ausgangsstoffe wurden im Verhältnis Metall : hedpH_4 : bipy = 1 : 2 : 1 mit der Gesamtmasse von 600 mg eingewogen. Die Einwaagen sind in Tabelle 3.3 zusammengetragen. Als Mahlgefäß wurde ein Mahlbecher aus rostfreiem Stahl mit einem Volumen von 10 mL

Tabelle 3.3: Eingesetzte Massen und entsprechende Stoffmengen für die mechanochemischen Synthesen von Metallphosphonaten mit Hilfsliganden.

	Co[(2,2'-bipy) (hedpH ₃) ₂] · H ₂ O		Ni[(2,2'-bipy) (hedpH ₃) ₂] · H ₂ O		Mn[(4,4'-bipyH ₂) (hedpH ₂) ₂]	
	m / mg	n / mmol	m / mg	n / mmol	m / mg	n / mmol
Co(OAc) ₂	182,8	0,73				
Ni(OAc) ₂			182,7	0,73		
Mn(OAc) ₂					180,8	0,74
hedpH ₄	302,5	1,46	302,6	1,46	304,0	1,47
2,2'-bipy	114,7	0,73	114,7	0,73		
4,4'-bipy					115,2	0,74

verwendet, in welchen zwei Mahlkugeln aus Edelstahl ($\varnothing = 10$ mm, $m = 4,0$ g) hinzugegeben wurden. Im Fall von LAG-Synthesen wurden 200 μ L Wasser hinzugegeben. Das Gemisch wurde bei einer Mahlfrequenz von 50 Hz für 15 min vermahlen. Feuchte Produkte wurden an Luft getrocknet und anschließend charakterisiert.

3.2.4 *In situ* Untersuchung

Für die *in situ* Untersuchungen der Bildung der Metallphosphonate wurden speziell angefertigte Mahlbecher aus Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ausführungen von PMMA-Bechern zur *in situ* Synthese eingesetzt. Der große PMMA-Mahlbecher entspricht in seinen Abmessungen dem Edelstahlbecher. Bei der Verwendung des großen PMMA-Mahlbechers wurden die Einwaagen sowie sonstige Mahlbedingungen nicht verändert.

Der kleine PMMA-Mahlbecher ist zylindrisch geformt und hat einen Innendurchmesser von 12 mm und eine Gesamthöhe von 40 mm. Wenn der kleine Mahlbecher für die *in situ* Untersuchungen verwendet wurde, mussten die Syntheseparameter angepasst werden. Die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe wurde auf 200 mg reduziert. Außerdem wurde nur eine Mahlkugel (Edelstahl, $\varnothing = 10$ mm, $m = 4$ g) verwendet. Die Frequenz sowie die Mahldauer blieben unverändert.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie am Labor-Diffraktometer

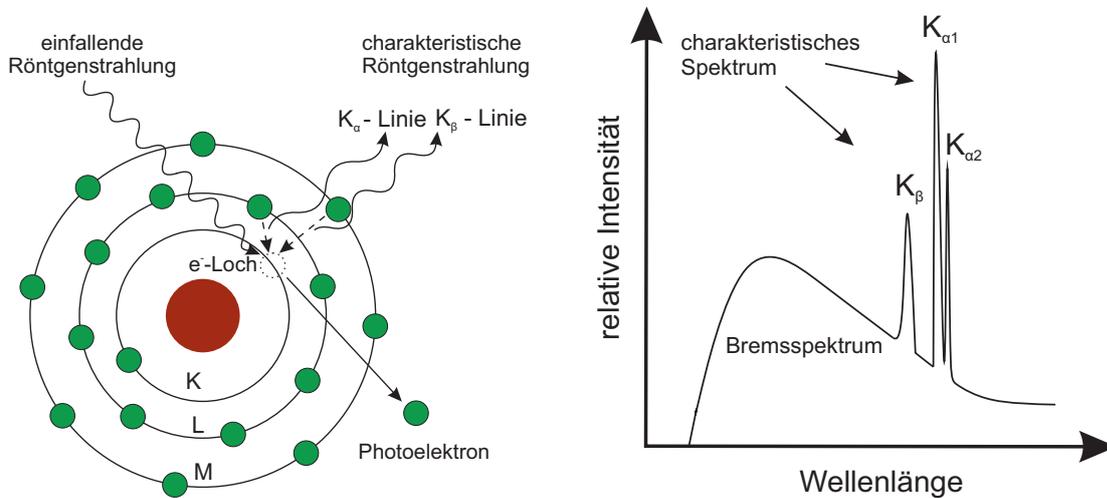


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Erzeugung von Röntgenstrahlung mithilfe einer Kupferanode.

Zur Analyse polykristalliner Substanzen eignet sich die Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD). Dieses Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. In Labor-Diffraktometern wird die nötige Röntgenstrahlung in Röntgenröhren erzeugt. Eine Röntgenröhre lässt sich als ein unter Hochvakuum stehendes Gefäß mit zwei Elektroden - einer Kathode und einer Anode - beschreiben. Zwischen den beiden Elektroden liegt eine Hochspannung von 30 kV bis 150 kV an. Die Glühkathode, die meistens aus Wolfram gefertigt ist, wird soweit erhitzt, dass es zur Glühemission kommt. Die emittierten Elektronen werden durch die Hochspannung zur Anode (bestehend aus hochreinem Metall, z.B. Kupfer oder Molybdän) beschleunigt. Beim Eindringen in das Anodenmaterial werden die Elektronen stark abgebremst und erzeugen dabei unterschiedliche Strahlungsarten (Abb. 3.2). Wird das eintreffende Elektron durch die Elektronenhülle des Anodenmaterials gebremst, so wird nur ein geringer Teil dessen anfänglicher kinetischer Energie als elektromagnetische Strahlung frei. Es entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Demzufolge handelt es sich bei Bremsstrahlung um kontinuierliche Röntgenstrahlung.

Die zweite Strahlungsart entsteht, wenn die kinetische Energie des eintreffenden Elektrons groß genug ist, um ein kernnahes Elektron aus den Atomen des Anodenmaterials herauszuschlagen, sodass ein Elektronenloch entsteht. Der Zustand des ionisierten

Atoms ist energiereich und wird dadurch stabilisiert, dass ein Elektron aus einem höheren auf das niedrigere Energieniveau zurückfällt und das Elektronenloch füllt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus wird als Energie frei, welche als Quant abgegeben wird und charakteristisch für den Übergang ist. Die Bezeichnung der Linien im entstehenden Spektrum setzt sich wie folgt zusammen: der Großbuchstabe steht für die Schale, in die das Elektron übergegangen ist (K, L, M usw.), ein griechischer Buchstabe steht für den Unterschied zwischen den Hauptquantenzahlen n der beiden am Übergang beteiligten Schalen (α für $\Delta n = 1$, β für $\Delta n = 2$ usw.). Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, erscheint die K_α -Linie einer Kupferanode als Dublett. Das resultiert aus der Wechselwirkung von Eigendrehimpuls (auch Spin, $s = \pm \frac{1}{2}$) und Bahndrehimpuls l ($l \leq n - 1$) zum Gesamtdrehimpuls j ($j = l \pm \frac{1}{2}$). Somit kann der Gesamtdrehimpuls für $l = 1$ die Werte $\frac{3}{2}$ und $\frac{1}{2}$ annehmen, sodass das Niveau in zwei Niveaus aufgespalten wird. Die entsprechenden Linien im Spektrum werden als $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ bezeichnet. Alle charakteristischen Emissionen treten zeitgleich auf. Um daraus Strahlung einer bestimmten Energie zu isolieren, werden Monochromatoren verwendet. Für die Separation von Röntgenstrahlung ist die Verwendung von Einkristallmonochromatoren typisch. Hierbei wird der unerwünschte Anteil der Strahlung durch Reflexion abgelenkt und durch nachfolgende destruktive Interferenz ausgelöscht.

PXRD stellte in dieser Arbeit die Hauptanalysemethode für die Syntheseprodukte dar. Hierfür wurden die Diffraktometer D8 Discover und D8 Advance der Firma Bruker AXS verwendet.

Messungen am Diffraktometer D8 Advance

Das Diffraktometer D8 Advance (Bruker AXS, Deutschland) wurde für Screening-Messungen und zur Phasenidentifikation verwendet. Am Instrument D8 Advance wird in Bragg-Brentano-Geometrie, d.h. in Reflexion, gemessen. Die Probe wird in einem Mörser homogenisiert und anschließend in einen Probenträger mit Vertiefung gefüllt. Die Oberfläche der Probe wird mit einem Objektträger geebnet, um Höhenunterschiede und somit Messfehler zu minimieren. Es wird mit CuK_α -Strahlung gemessen. Für Screening-Messungen betrug die Schrittweite $0,02^\circ$, die Zeit pro Schritt $0,6$ s.

Messungen am Diffraktometer D8 Discover

Das Diffraktometer D8 Discover (Bruker AXS, Deutschland) wurde sowohl für Screening-Messungen als auch für hochaufgelöste Messungen zur Strukturaufklärung verwen-

det. An diesem Instrument wird in Transmissionsgeometrie gemessen. Die Probe wird in einem Mörser zerkleinert und anschließend in eine Kapillare aus Borosilikatglas (Innendurchmesser 0,5 mm) gefüllt. Es wird mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda=0,154\,056\text{ nm}$) gemessen. Die Wellenlänge des Strahlung wird mit einem Johansson-Monochromator eingestellt und die Beugungsbilder werden mit einem Lynxeye-Detektor aufgezeichnet. Screening-Messungen wurden mit einer Schrittweite von $0,009^\circ$ und einer Zeit pro Schritt von 0,3 s durchgeführt. Für Messungen, die zur Strukturaufklärung verwendet wurden, wurde die Zeit pro Schritt auf 28 s bis 30 s erhöht.

3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie am Synchrotron

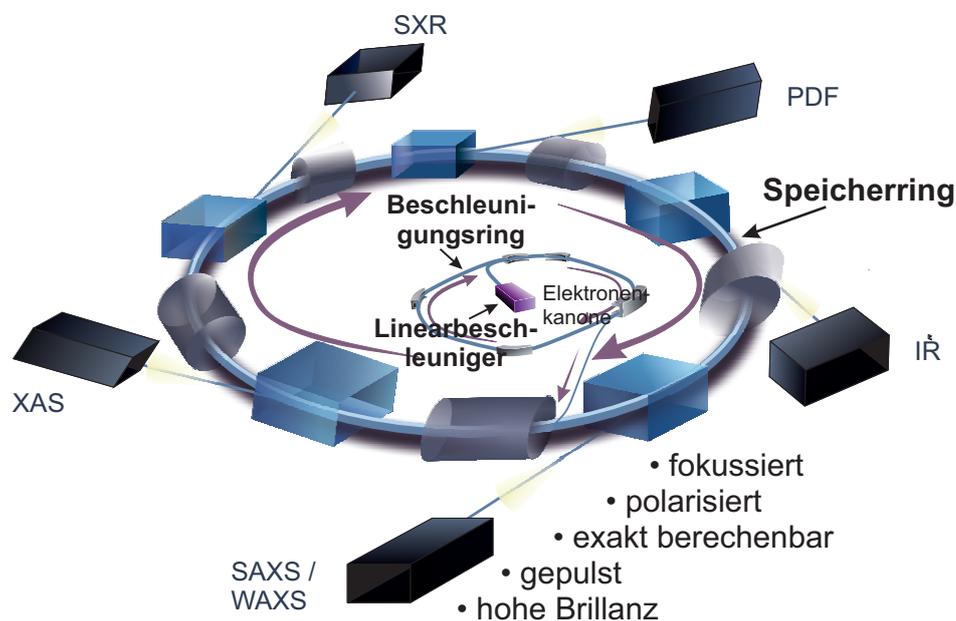


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Synchrotron-Speicherrings. Nach Referenz.¹⁶⁹

Synchrotrons stellen eine weitere Quelle für Röntgenstrahlung dar. Synchrotronstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen (Elementarteilchen, Ionen) auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt und anschließend abgelenkt bzw. gebremst werden. Ein modernes Synchrotron besteht aus zwei Einheiten: Einem Vorbeschleuniger und einem Speicherring (s. Abb. 3.3). Beide Beschleunigerringe stehen unter Ultrahochvakuum, um die Kollision der Teilchen mit Restgasmolekülen zu vermeiden. Im inneren Vorbeschleuniger werden die Elektronen auf eine bestimmte Energie (in der Regel zwischen 20 MeV und 50 MeV) gebracht. Diese Elektronen werden nun in den Speicherring ge-

speist. Durch die Verwendung spezieller Magnete (genannt Wiggler und Undulatoren) werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen. Durch die spezielle Anordnung der Dipolmagnete werden die Elektronen auf sinusförmige Bahnen gelenkt. Als Folge der permanenten Ablenkung durch Magnetfelder senden die Elektronen Synchrotronstrahlung aus. Über die Länge der Magnete und die Stärke des Magnetfeldes lassen sich Amplitude, Frequenz und Richtung der Oszillation der Elektronen einstellen. Somit kann auch die Synchrotronstrahlung exakt auf unterschiedliche Anwendungen angepasst werden.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Synchrotronquellen verwendet. Für manche Produkte wurden PXRD-Messungen an der P08 Beamline (DESY, Petra III, Hamburg, $\lambda = 0,082\ 66\ \text{nm}$) und an der MS-Powder beamline (Swiss Light Source, Paul-Scherrer-Institut, Schweiz, $\lambda = 0,070\ 85\ \text{nm}$) vorgenommen. Die hochaufgelösten und hochintensiven Messungen ermöglichten Strukturlösungen, die aus Labordaten nicht erhalten werden konnten.

Für *in situ* Experimente wurde die Synchrotronstrahlung der μ Spot Beamline des Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) genutzt. Mit dieser Strahlung war es möglich, Röntgendiffraktogramme durch die Reaktionsapparatur hindurch und mit geeigneter Zeitauflösung aufzunehmen. Bei Synthesen, die im großen PMMA-Becher durchgeführt wurden, fanden die Messungen bei einer Energie von 12,4 keV und einer Zeitauflösung von 30 s statt. Als Detektor diente eine zweidimensionale MarMosaicCCD. Synthesen im kleinen Becher wurden mit Strahlung der Energie von 17 keV und einer Zeitauflösung von 5 s bis 10 s gemessen. Die entsprechenden Diffraktogramme wurden mit einem Eiger9M Detektor aufgenommen.

3.3.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine spektroskopische Methode, die auf dem Raman-Effekt beruht. Dieser wurde 1928 von C. V. Raman erstmals nachgewiesen. Als Raman-Streuung wird inelastische Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen bezeichnet, welche mit einer deutlichen Änderung der Wellenlänge der Strahlung einhergeht. Durch die inelastische Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie findet eine Energieübertragung statt, sodass die Energie der emittierten Strahlung höher oder niedriger ist als die der einfallenden Strahlung. Die Art und Anzahl der entstehenden Spektrallinien ist abhängig von der Molekülstruktur der untersuchten Verbindung. Der Raman-Effekt lässt sich im Rahmen der Quantentheorie am besten erklären (Abb. 3.4).

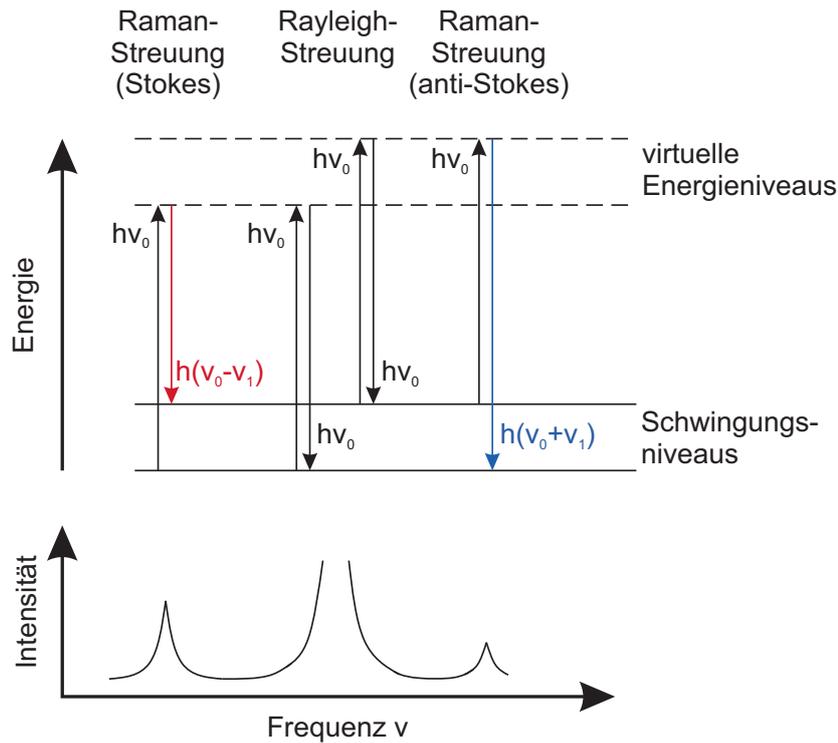


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Energieübergänge bei der Rayleigh- und Raman-Streuung.

Die einfallende Strahlung stellt einen Photonenfluss mit der Energie $E = h\nu$ dar mit $h =$ Planck'sches Wirkungsquantum, $\nu =$ Frequenz der Strahlung. Beim Auftreffen auf Materie werden die Photonen gestreut. Im Falle einer elastischen Streuung werden die Photonen von ihrer Flugbahn abgelenkt, ohne dass sich ihre Energie ändert (Rayleigh-Streuung). Es kann aber auch eine Energieübertragung zwischen Photon und Molekül stattfinden. Hierbei kann das Molekül Energie entsprechend den Quantenregeln aufnehmen als auch abgeben - seine Energie ändert sich um den Betrag ΔE , der der Energiedifferenz zwischen zwei erlaubten Zuständen des Moleküls entspricht. Somit muss ΔE gleich der Änderung der Schwingungs- oder Rotationsenergie des Moleküls sein. Nimmt das Molekül den Energiebetrag ΔE auf (d.h. es kehrt nach der Anregung nicht in den Grundzustand, sondern in einen angeregten Zustand zurück), so hat das gestreute Photon die Energie $h\nu - \Delta E$ und somit die Frequenz $\nu - \frac{\Delta E}{h}$. Es handelt sich hierbei um die Stokes-Strahlung. Befand sich das Molekül vor der Anregung bereits in einem angeregten Zustand und kehrt es nun auf ein niedrigeres Niveau zurück, so gibt das Molekül Energie ab. Die so emittierte Strahlung wird als Anti-Stokes-Strahlung bezeichnet. Die Frequenz der gestreuten Photonen beträgt dann $\nu + \frac{\Delta E}{h}$. Bei Raumtem-

peratur befindet sich nur ein sehr kleiner Teil der Moleküle im angeregten Zustand, weshalb die Intensität der Anti-Stokes-Bande sehr gering ist. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Besetzung des angeregten Niveaus und somit auch die Intensität der Anti-Stokes-Streuung zu.

In dieser Arbeit wurde das Raman-Spektrometer Raman RXN1™ Analyzer (Kaiser Optical Systems, Frankreich) verwendet. Das Gerät ist mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda=785$ nm ausgestattet. Zwei kontaktlose Probenköpfe mit den Arbeitsabständen von 1,5 cm (für Einzelmessungen) und 6 cm (für *in situ* Messungen) wurden verwendet. Der Brennfokus beträgt 1×1 mm. Es wurde mit einer CCD-Kamera mit 1024×256 Pixel detektiert.

3.3.4 Thermographie

Jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes sendet Infrarotstrahlung aus. Diese Wärmestrahlung wurde 1800 vom Physiker Wilhelm Herschel entdeckt, als er mit einem Gasthermometer ein mithilfe eines Prismas erzeugtes Sonnenspektrum untersuchte und die stärkste Temperaturerhöhung im dunklen Bereich „jenseits von rot“ beobachtete. Andere Wissenschaftler entdeckten das Maximum an anderen Stellen. 1820 zeigte Thomas Johann Seebeck, dass das Material des Prismas ursächlich dafür war. Vierzig Jahre später entstanden die ersten Wärmebilder, die die Temperaturverteilung auf Oberflächen zeigten. Die erste kontaktlose Temperaturmessung wurde 1880 durch Samuel Pierpont Langley ermöglicht. Die Thermographie wurde zum Aufspüren von Eisbergen und verschollenen Personen eingesetzt.

Moderne thermographische Empfänger können in zwei Arten unterteilt werden. Ungekühlte Mikrobolometer, welche in 95% der Fälle verwendet werden, arbeiten bei Raumtemperatur und zeichnen sich durch kleine Abmessungen und niedrige Kosten aus. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass die IR-Strahlung eine Fläche erwärmt, deren elektrischer Widerstand temperaturabhängig ist. Durch diese zweifache Transformation haben solche Geräte deutliche Einschränkungen in Arbeitsgeschwindigkeit und Empfindlichkeit. In gekühlten halbleitenden Kristallen hingegen (InSb, InAs, HgCdTe u.a.) führt die Einstrahlung von IR-Strahlung direkt zur Freisetzung von Ladung. Aus diesem Grund zeichnen sie sich durch deutlich höhere Geschwindigkeiten und Empfindlichkeiten aus.

In dieser Arbeit wurden die Thermogramme mit einer IR-Kamera mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid Bolometerarray der Größe 640 Pixel \times 512 Pixel verwendet.

Die Empfindlichkeit der Kamera liegt im Spektralbereich von 8 μm bis 9 μm . Die spezifische Temperaturauflösung beträgt 35 mK bei 30 °C. Die absolute Genauigkeit beträgt $\pm 1\%$ bzw. 1 K. Für die Messungen wurde der Messbereich von 10 °C bis 100 °C ausgewählt. Die Integrationszeit betrug 140 μs . Es wurde mit einer Frequenz von 10 Hz gemessen. Dadurch, dass das Material des Bechers im Spektralbereich der IR-Kamera opak ist, war es möglich, die Temperatur an der Oberfläche direkt zu messen.

3.3.5 *In situ* Untersuchungen

Der Standard-Aufbau für die *in situ* Untersuchungen mechanochemischer Reaktionen beinhaltet die Kopplung von PXRD-, Raman- und Thermographiemessungen und ermöglicht somit die zeitgleiche Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen, Raman-Spektren und Thermogrammen der Reaktion. Die Untersuchungen fanden an der μSpot -Beamline am Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) statt. Während dieser Arbeit wurden bedeutende Umbauten an der Beamline vorgenommen, weswegen die *in situ* Untersuchungen bei unterschiedlichen Bedingungen stattfanden. Anfänglich wurden die mechanochemischen Synthesen wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Anstatt eines Mahlbechers aus Stahl wurde ein speziell gefertigter Mahlbecher aus Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Die Ausgangsstoffe mit einer Gesamtmasse von 600 mg wurden eingewogen und zusammen mit eventuellen Flüssigkeiten sowie zwei Edelmahlkugeln ($\varnothing=10$ mm, jeweilige Masse $m = 4$ g) in den Mahlbecher gegeben. Die Mischung wurde bei 50 Hz für 15 min gemahlen.

Der verwendete Synchrotronstrahl hatte einen Durchmesser von 100 μm bei einem Photonenfluss von $1 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ und einem Ringstrom von 100 mA. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung wurde mithilfe eines Doppelkristallmonochromators Si(111) auf 0,99 Å bzw. 0,73 Å eingestellt. Der Strahl traf mit einem Durchmesser von 200 μm auf die Probe. Die Beugungsbilder wurden mit dem zweidimensionalen MarMosaic-CCD-Detektor (3072 Pixel \times 3072 Pixel, Pixelgröße: 73 μm \times 73 μm) aufgenommen. Die Messungen wurden für 30 s akkumuliert, darauf folgte eine 3- bis 4-sekündige Auslesezeit. Die Streubilder wurden mit dem Programm Fit2D zu eindimensionalen Pulverdiffraktogrammen (Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor) konvertiert. Die Untergrundkorrektur sowie die Erstellung des zweidimensionalen Verlaufs wurde in der Software Diffrac.EVA vorgenommen.

Im zweiten Teil der Arbeit fand die Aufnahme der Beugungsbilder mit dem Eiger9M

Detektor statt (HPC, 3110 Pixel \times 3269 Pixel, Pixelgröße 75 μm \times 75 μm). Die schnelle Auslesezeit des Detektors von 4 μs ermöglichte die Erhöhung der Zeitauflösung für die *in situ* Untersuchungen von 30 s auf 5 s. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung wurde auf 0,8277 Å eingestellt. Der Strahl traf mit einem Durchmesser von 150 μm auf den Mahlbecher. Bei diesem Aufbau wurde ein neu entwickelter Mahlbecher aus PMMA verwendet. Der neue Mahlbecher ist nicht mehr kugelförmig, sondern zylindrisch geformt. Dadurch wird die Bewegung der Mahlkugeln größtenteils auf eine streng vertikale Bewegung begrenzt. Die eingesetzte Masse an Reaktanden wurde auf 50 mg bis 150 mg reduziert, das Mischungsverhältnis wurde konstant gehalten. Anstatt zwei Mahlkugeln wurde nur eine verwendet. Die Syntheseparameter blieben ebenfalls unverändert, die Synthesen fanden bei 50 Hz für 15 min statt.

3.3.6 EXAFS-Spektroskopie

Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie können mit der EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)-Spektroskopie nicht nur kristalline, sondern auch amorphe Proben untersucht werden. Die EXAFS-Spektroskopie macht sich den Effekt zunutze, dass Röntgenstrahlung von Atomen absorbiert wird. Die Absorption führt zur Abschwächung der Ausgangsintensität der Röntgenstrahlung I_0 zur Intensität I_1 gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I_1 = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (3.3)$$

mit I_1 - Intensität hinter der Probe, I_0 - Intensität des Primärstrahls, d - Probenstärke. μ steht hierbei für den Absorptionskoeffizienten, der beschreibt, wie stark die Röntgenstrahlen absorbiert werden und ist eine Funktion der Strahlungsenergie E . Die Absorption verläuft entlang des Energiespektrums überwiegend kontinuierlich. Ist die Energie des absorbierten Röntgenquants passend, so werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen und ins Kontinuum überführt, es kommt zur Ionisierung der Atome. So kommt es bei definierten Energiewerten zu sprunghaften Anstiegen in der Absorption, den sogenannten Absorptionskanten. Die zugehörigen Energiewerte, d.h. die Lagen der Absorptionskanten, sind charakteristisch für unterschiedliche chemische Elemente. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenphoton absorbiert wird, hängt vom Anfangs- und Endzustand des Elektrons ab. Im Anfangszustand befindet sich das Elektron auf einem lokalisierten Niveau, welches der Absorptionskante entspricht. Im Endzustand kann das

herausgetretene kernnahe Elektron als eine sich um das Absorberatom ausbreitende sphärische Primärwelle dargestellt werden. Ist das Absorberatom von weiteren Atomen umgeben, wird die Primärwelle zurückgestreut, wobei eine Sekundärwelle erzeugt wird. In diesem Fall ist der Endzustand die Summe aus der Primär- und allen Sekundärwellen. Die Interferenz zwischen den Wellen führt zur sinusförmigen Veränderung des Absorptionskoeffizienten μ in Abhängigkeit von der Energie E , dem EXAFS-Spektrum.

Die Frequenz jeder EXAFS-Welle hängt vom Abstand des Absorberatoms zum Rückstreuer ab, die Amplitude der Welle wird durch die Anzahl und Art der Rückstreuer bestimmt. So lässt sich aus der Interferenz der Sekundär- mit der Primärwelle die Anzahl der Rückstreuer, die Anzahl ihrer Elektronen und ihr Abstand zum Absorberatom ermitteln. Aus der Anzahl der Elektronen wird der Elementtyp der Nachbaratome bestimmt. Die Analyse von EXAFS-Daten findet entweder durch Kurvenanpassung (curve fitting) oder durch Fourier-Transformation statt.

Die EXAFS-Messungen wurden an der BAMline (Bessy II, Helmholtz-Zentrum Berlin, Deutschland) durchgeführt.¹⁷⁰ Der Strahl wurde mit einem Doppelkristall-Monochromator monochromatisiert. Die Größe des Röntgenstrahls betrug 5 mm x 1 mm. Die Messungen wurden an der jeweiligen K-Kante (für Mn: 6539 eV) im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Anregungsenergie wurde von 6481 eV bis 7084 eV variiert, mit einer Schrittweite von 0,5 eV im Nahkantenbereich bzw. 0,04 Å für den k-Raum im EXAFS-Gebiet. Um eine geeignete Probendicke zu erhalten, wurden die zu analysierenden Substanzen mit Bornitrid gemischt und in Kunststoffprobehältern fixiert. Die EXAFS-Daten wurden unter Verwendung der Software ATHENA und ARTEMIS verarbeitet. Diese Programme gehören zum Hauptpaket IFEFFIT (v. 1.2.11).¹⁷¹ Die Phasen wurden theoretisch modelliert und mithilfe von ARTEMIS an die gemessenen Spektren angepasst.

3.3.7 Adsorptionsmessungen

Dynamische Dampfsorptionsmessungen mit Wasser und Ethanol wurden gravimetrisch am Dampfsorptionsanalysator DVS resolution (SMS London) entsprechend den Vorgaben der DIN 66138 durchgeführt. Die Analysen fanden bei Temperaturen von 20 °C und 30 °C statt. In einem typischen Experiment wurden 20 mg des Probenmaterials auf die Feinwaage des Gerätes platziert und einem kontinuierlichen Strom an Stickstoff mit einer bestimmten Feuchtigkeit ausgesetzt. Für die Feuchtigkeit war das jeweilige Lösungsmittel verantwortlich. Die relative Feuchtigkeit wurde stufenweise reguliert. Vor

der Messung wurden die Proben getrocknet. Die Ad-/Desorptionskurve beginnt mit einer Messung bei 0% Feuchtigkeit mit trockenen Proben. Jede Feuchtigkeitsstufe wurde solange konstant gehalten, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Probe und Umgebung und somit ein konstantes Probengewicht einstellte. Nach den Adsorptionsmessungen wurden die Proben stufenweise abnehmender Feuchtigkeit ausgesetzt.

3.3.8 Elektrochemische Verfahren

Im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen wurden Cyclovoltammetrie (CV)-Messungen durchgeführt. In einem typischen CV-Experiment wurde eine wässrige elektrochemische Zelle mit drei Elektroden verwendet, wobei ein Pt-Netz als Gegen- und Silberchlorid (ges. KCl) als Referenzelektrode dienten. Die Arbeitselektrode ist eine rotierende Scheibenelektrode (rotating disk electrode, RDE). Als Elektrolyt wurden 50 mL einer 0,1 M KOH Lösung (Fisher Scientific) bei Raumtemperatur verwendet. Vor jeder Messung wurde mindestens 10 min lang mit N₂ gespült. Die Arbeitselektrode wurde durch Zugabe von 10 µl einer Tinte auf eine glasartige Kohlenstoffscheibe (glassy carbon, GC) hergestellt. Die Tinte wurde durch Vermahlen von 2 mg des potentiellen Katalysators zusammen mit 4 mg Ruß (Vulkan XC 72, Cabot) hergestellt, um eine geeignete elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Um eine homogene Tinte zu erhalten, wurde die Mischung mithilfe einer Sonotrode in der Basislösung für die Tinte dispergiert. Die Tintenbasis setzt sich aus Wasser (MilliQ, 18,2 MΩ), Dimethylformamid (DMF, Acros Organics) und 0,7 Vol% Nafion (DuPont D2021) zusammen. Die Tinte wurde auf eine GC-Scheibe aufgebracht und zu einem gleichmäßigen Film trocknen gelassen. Die so vorbereitete Arbeitselektrode wurde mit 1600 U/min gedreht, während der Potentialbereich von 0 V bis 1 V gegenüber der Referenzelektrode mit einer Schrittweite von 20 mV/s abgetastet wurde. Die Aktivität der Materialien zur Katalyse der OER wurde nach einem Konditionierungsschritt untersucht, bei dem die Elektrode zwischen -0,6 und 0,6 V gegenüber der Referenz 20 Zyklen durchläuft. Die Leistung des Katalysators wurde mit der von Ruthenium(IV)-oxid bei gleicher Massenbeladung der Elektrodenspitze verglichen.

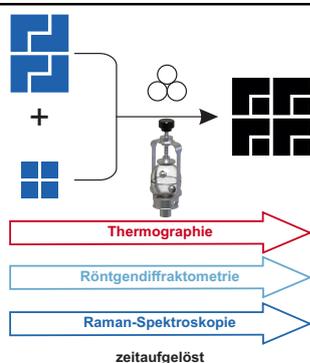
3.3.9 DTA-TG

Für die differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Messungen wurde die Thermowaage SETARAM TAG24 verwendet. Die Messungen wurden in einem offenen

Al₂O₃-Tiegel und unter N₂/Luft-Strom durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min erhitzt. Es wurden keine cyclischen Messungen durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 *In situ* Untersuchungen mechanochemischer One-Pot-Reaktionen



I. Akhmetova[‡], H. Kulla[‡], S. Haferkamp[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, K. Rademann, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5930 – 5933.

Wesentliche Aspekte:

- Mechanochemische Reaktionen wurden zeitgleich mit drei verschiedenen analytischen Methoden *in situ* beobachtet.
- Es konnte gezeigt werden, dass der Beitrag der Strahlungswärme der Analysemethoden auf die Temperatur des Mahlbeckers vernachlässigbar ist.
- Veränderungen in der Zusammensetzung der kristallinen Phasen im Verlauf einer Reaktion korrelieren direkt mit der Temperaturänderung im Reaktionsgefäß.
- Die maximale beobachtete Temperaturdifferenz betrug 22 K, wodurch sowohl das Magma-Plasma-Modell als auch die Hot-Spot-Theorie als mechanistisches Erklärungsmodell ausscheiden.

Wie dem Abschnitt 2.3 entnommen werden kann, ist Mechanochemie eine günstige und umweltfreundliche Alternative zur Darstellung verschiedener Materialien. Auch Metallphosphonate unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Struktur lassen sich mechanochemisch darstellen. Nachteilig ist hierbei die Tatsache, dass die Prozesse, die bei einer mechanochemischen Reaktion stattfinden, noch nicht eindeutig aufgeklärt sind. Die genaue und zielgerichtete Planung von mechanochemischen Reaktionen erweist sich deswegen als komplex. Die Aufklärung der mechanochemischen Reaktionsmechanismen ist aus mehreren Gründen schwierig: die Reaktion findet in einem verschlossenen, undurchsichtigen Gefäß statt, das sich schnell bewegt. Deswegen wurden mechanochemische Reaktionen zunächst *ex situ* untersucht. Hierfür wurde der Mahlbehälter in bestimmten Zeitabständen geöffnet und ein Teil der Reaktionsmischung entnommen. Das entnommene Mahlgut wurde anschließend analysiert und lieferte Erkenntnisse über den Fortschritt der Reaktion. Diese Verfahrensweise hat mehrere Nachteile: durch das Öffnen des Behälters wird die Reaktionsatmosphäre verändert, indem z.B. gasförmige Nebenprodukte entweichen. Da die Reaktion immer wieder angehalten wird, besteht eine Diskrepanz zwischen den ermittelten und den realen Reaktionszeiten. Durch das Entnehmen von Teilen der Reaktionsmischung wird ebenfalls das Mahlkugel-zu-Mahlgut-Verhältnis (ball-to-powder-ratio) jedes Mal verändert. Außerdem sind Reaktionen bekannt, die den mechanischen Energieeintrag lediglich zur Aktivierung brauchen und danach ohne weitere Energiezufuhr weiterlaufen. Somit kann die Reaktion in der Zeit zwischen der Probenentnahme und Analyse fortlaufen. Dies hätte zur Folge, dass etwaige Intermediate der Reaktion unentdeckt bleiben.

In den letzten Jahren wurden viele Aufbauten entwickelt, die die Beobachtung mechanochemischer Reaktionen *in situ* mittels PXRD oder Raman-Spektroskopie erlauben.^{172–175} Da jede Methode ihren eigenen begrenzten Analysebereich hat, ist eine Kopplung verschiedener Methoden notwendig, um ein vollständiges Bild vom Reaktionsgeschehen zu erhalten. Mithilfe der Röntgenbeugung (s. auch Unterabschnitt 3.3.2, S. 49) können die festen kristallinen Phasen im Gemisch erfasst und charakterisiert werden. Raman-Spektroskopie (Unterabschnitt 3.3.3, S. 50) kann zusätzliche Aussagen über weitere nicht-kristalline Bestandteile liefern. Mithilfe der Thermographie (Unterabschnitt 3.3.4, S. 52) kann die Temperaturentwicklung im Reaktionsgefäß beobachtet werden. In früheren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass die Thermographie als Analysemethode bei der Aufklärung der Mechanismen dienlich sein kann. Mechanochemische Synthesen gehen stets mit einer Temperaturerhöhung einher. Auch die in Abschnitt 2.3 erläuterten mechanistischen Theorien zur Beschreibung mechanochemi-

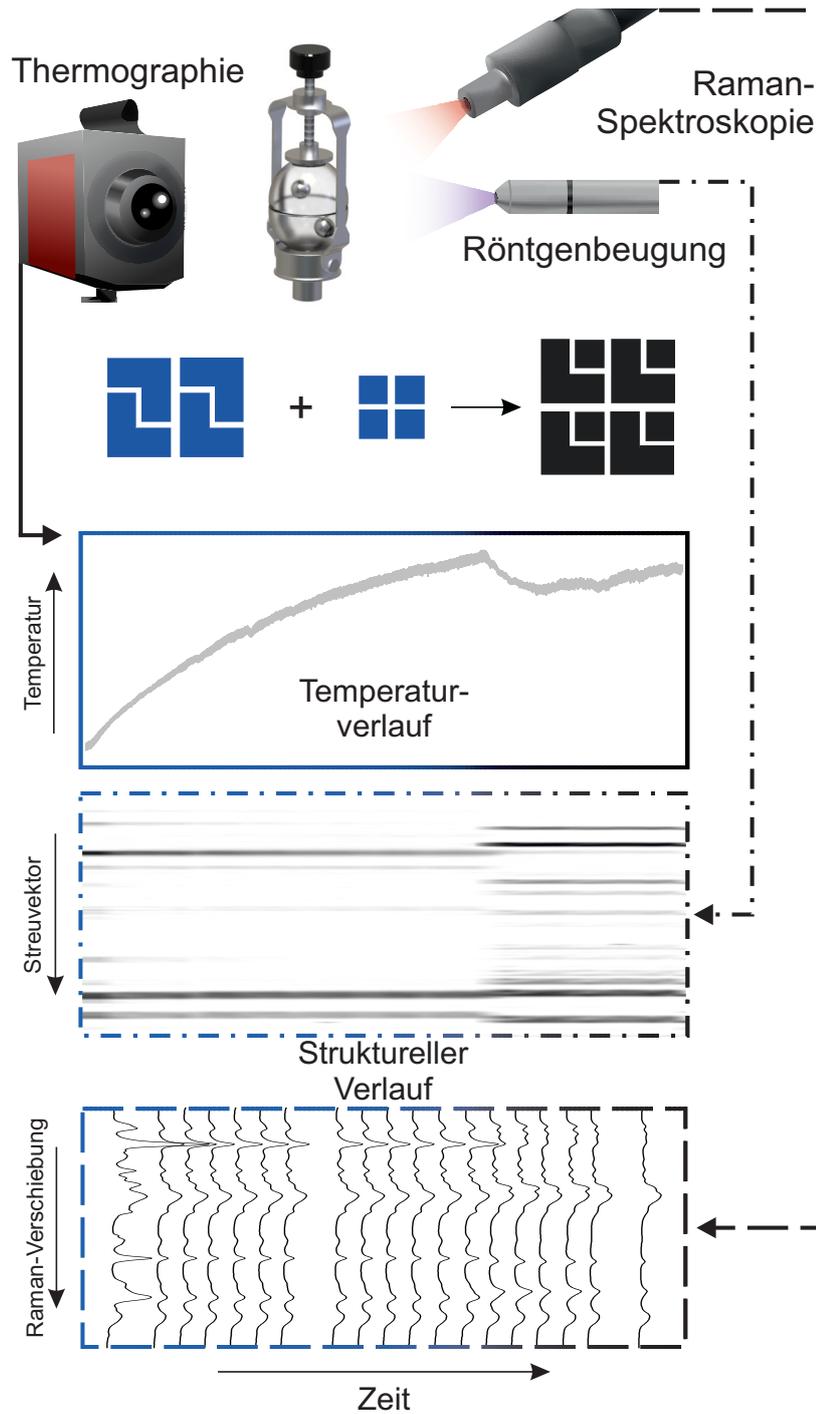


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur *in situ* Untersuchung mechanochemischer Prozesse. Blaue Polygone stellen die Ausgangsstoffe, schwarze Polygone das Produkt der Reaktion dar. Mit einer IR-Kamera wird die Temperatur an der Oberfläche des Mahlbechers aufgezeichnet. Mithilfe der Synchrotron-Röntgenstrahlung werden Röntgendiffraktogramme des Mahlguts gemessen. Parallel werden Raman-Spektren aufgenommen. Alle Verfahren laufen parallel und in Echtzeit mit einer Zeitaufösung von 10 Hz (Thermographie), 10 s (XRD) bis 30 s (Raman-Spektroskopie).

scher Reaktionen (die Hot-Spot-Theorie und das Magma-Plasma-Modell) gehen vom kurzzeitigen Auftreten sehr hoher Temperaturen während des Mahlvorgangs aus. Die Beobachtung der Temperatur ist somit wesentlich, um ein vollständiges Bild vom Mahlgeschehen zu erhalten. Bisher wurde die Temperatur in mechanochemischen Reaktionen mithilfe von Thermoelementen, die außen am Mahlbecher befestigt wurden, bestimmt. Für metallische Legierungsbildungen wurden damit Temperaturen im Bereich zwischen 50 °C und 200 °C gemessen.¹⁷⁶ Die Temperatur der Mahlkugeln während einer mechanochemischen Legierung in einer Planetenmühle kann sogar bis zu 600 °C erreichen.¹⁷⁷ Für organische Reaktionen wurden deutlich niedrigere Temperaturen von bis zu 50 °C gemessen.^{178,179} Dabei wurde die Temperatur entweder am Ende oder durch Unterbrechung des Mahlvorgangs gemessen. Mit diesen Methoden kann der Einfluss der Mahlparameter auf die Temperatur untersucht werden, diese aber nicht direkt mit dem Reaktionsverlauf korreliert werden. Wird die Reaktion durch Unterbrechen des Mahlvorgangs untersucht, kann dies irreführende Ergebnisse zur Folge haben, da die Reaktion trotzdem voranschreiten oder die Probe mit der Umgebung reagieren kann. Vor allem für metall-organische Reaktionen, die eine amorphe, aktivierte Zwischenstufe durchlaufen, ist das kritisch. Deswegen ist eine Untersuchung der Reaktion in Echtzeit wichtig, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Mittels Thermographie ist es möglich, die räumliche Temperaturverteilung (ein sogenanntes Thermogramm) von Oberflächen abzubilden und zu messen. Dafür werden in der Thermographie Kameras verwendet, die die Wärmestrahlung eines Objektes sichtbar machen. Die Thermographie wird überwiegend im infraroten (IR) Bereich eingesetzt, also bei Objekttemperaturen um 20 °C. Üblicherweise werden thermographische Verfahren in der Instandhaltung von Anlagen oder zur Feststellung von Isolations- und Baumängeln an Gebäuden verwendet. In dieser Arbeit ermöglichen IR-Kameras die kontaktfreie und kontinuierliche Bestimmung der Temperatur auf der gesamten Mahlbecheroberfläche. Voraussetzung für diese thermographischen Messungen ist, dass das Material, aus dem der Mahlbecher besteht, opak ist, also keine messbare Transmission der Wärmestrahlung im spektralen Messbereich aufweist. Das Verhältnis der von einem Körper abgegebenen Strahlungsintensität zur Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers derselben Temperatur ist der Emissionsgrad des Körpers. Der Emissionsgrad des Mahlbechers wurde experimentell zu $\epsilon = 0,96$ ermittelt, wobei $\epsilon = 1$ dem Emissionsgrad eines schwarzen Körpers entspricht. Da der Mahlbecher somit den überwiegenden Teil der Wärmestrahlung emittiert und diese vom Detektor der IR-Kamera erfasst werden kann, können mechanochemische Reaktionen gut mit thermographischen Verfahren

beobachtet werden. Der Vorteil der Thermographie gegenüber den Thermoelementen ist, dass damit die Temperatur auf der gesamten Oberfläche des Mahlbeckers zeitaufgelöst erfasst werden kann, ohne dass die Reaktion im Becherinneren beeinflusst wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau entwickelt, der die zeitaufgelöste Reaktionsbeobachtung mit allen drei Methoden (PXRD, Raman-Spektroskopie und Thermographie) zur selben Zeit erlaubt. Dadurch ist es möglich, die Änderung der chemischen Zusammensetzung mit dem Temperaturprofil der Reaktion zu korrelieren. Das Schema des Aufbaus in Abbildung 4.1 zu sehen. Bei Untersuchungen mit dem großen Mahlbecher (Abb. 4.2, links) wird dieser vertikal so ausgerichtet, dass der Röntgenstrahl 4 mm bis 5 mm oberhalb der Bechermitte auf den Becher trifft, wenn die Halterung an ihrer untersten Position ist. Die Schwingungsamplitude der Mühle beträgt 9 mm, sodass der Röntgenstrahl während der *in situ* Untersuchungen auf die Bechermitte gerichtet ist. Senkrecht zum Röntgenstrahl wurde der Becher so positioniert, dass der Strahl ihn nur am Rand tangiert. Hierdurch wird die Weglänge des Strahls im Becher sowie das Auftreten von Reflexverbreiterungen bzw. -dopplungen minimiert. Die Ramansonde wird entsprechend ihres Arbeitsabstandes von 6 cm orthogonal zum Röntgenstrahl aufgestellt und auf das Becherinnere fokussiert. Die IR-Kamera für die Thermographie-Messungen befindet sich ebenfalls senkrecht zum Röntgenstrahl und gegenüber der Raman-Sonde. So kann eine eventuelle Beeinflussung der Temperatur durch die Wärmeemission des Raman-Lasers verhindert werden. Die Temperaturmessungen umfassen einen Bereich von 10 °C bis 100 °C mit einer Messgenauigkeit von ± 1 °C. Die *in situ* gemessenen Temperaturen werden relativ zur Umgebungstemperatur als Temperaturdifferenzen angegeben. Dadurch können die einzelnen Temperaturkurven miteinander verglichen werden.

Obwohl die Anzahl der publizierten *in situ* Studien unter Verwendung von Synchrotronstrahlung in den letzten Jahren gestiegen ist, ist es immer noch eine Herausforderung, Röntgendaten hoher Qualität zu erhalten.^{172,180,181} Das liegt zum Teil daran, dass das Bechermaterial PMMA durch Absorption der Röntgenphotonen zu einem erheblichen Untergrund beiträgt. Außerdem nimmt mit zunehmender Weglänge des Röntgenstrahls durch den Becher auch die Reflexverbreiterung zu und somit die Auflösung ab. Reflexe unterschiedlicher Phasen können zu breiten Reflexen verschmelzen und somit eine Phasenzuordnung erschweren. 2017 wurde von Ban *et al.* ein innovativer Aufbau zur *in situ* Untersuchung mechanochemischer Synthesen entwickelt.¹⁸² Der speziell konstruierte Mahlbecher besteht aus zwei Hälften aus Edelstahl. An der Verbindungsstelle der Becherhälften befindet sich eine spezielle Probenkammer, die

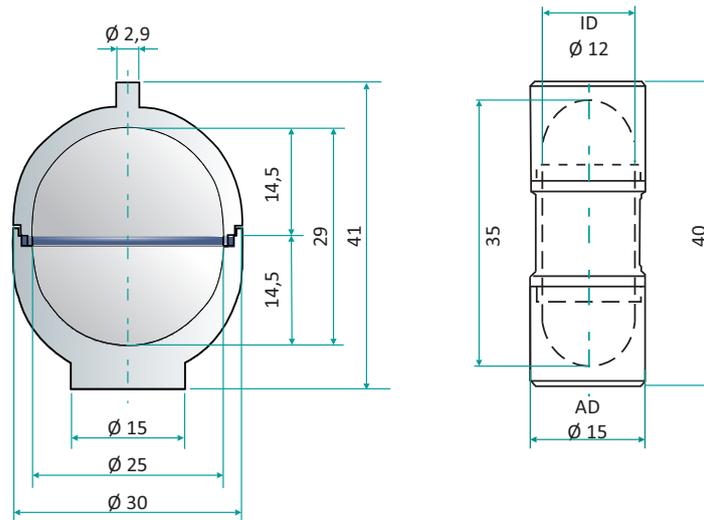


Abbildung 4.2: Technische Zeichnungen für die PMMA-Mahlbecher. Links: 30 µl Mahlbecher nach der Vorlage des originalen Mahlbechers aus Stahl. Rechts: miniaturisierter Mahlbecher. Maßangaben in mm.

an der äußeren Peripherie des Mahlbechers entlangläuft. Die Probenkammer ist nur wenige Millimeter dick und wird von beiden Seiten durch eine Folie aus röntgenamorphem Kapton begrenzt. Durch die Bewegung des Mahlbechers gelangt Pulver aus dem Inneren des Mahlbechers in die Probenkammer und kann analysiert werden. Voraussetzung dafür ist ein schneller Stoffaustausch zwischen dem Inhalt des Mahlbechers und der Probenkammer. Während einer mechanochemischen Reaktion werden viele Materialien zähflüssig und tendieren zur Aggregation, wodurch dieser Austausch gehindert wird. Außerdem können in diesem Aufbau nur trocken geführte Reaktionen untersucht werden, Flüssigkeitszusatz wie beim LAG-Verfahren ist nicht möglich.

Während der Erstellung dieser Arbeit fanden bedeutende Umbauten an der Beamline statt. Mit dem Erwerb eines neuen Detektors konnte die Zeitauflösung der Röntgenmessungen deutlich erhöht werden. Parallel dazu wurde ein neuer, miniaturisierter Mahlbecher aus PMMA entwickelt (Abb. 4.2, rechts). Der Becher setzt sich aus drei Teilen zusammen. Der Mittelteil besteht aus PMMA und ist ein offener Zylinder (innerer Durchmesser 12 mm), der von beiden Seiten durch Kappen verschlossen wird. Die Kappen besitzen innen eine halbkugelförmige Vertiefung, sodass die Mahlkugel alle inneren Oberflächen des Bechers erreicht. Für diese Arbeit wurden Endkappen aus Edelstahl verwendet. Die reduzierte Wanddicke der Bechers von 0,75 mm führt zu weniger Wechselwirkungen von Photonen mit der Becherwand und somit zu einem niedrige-

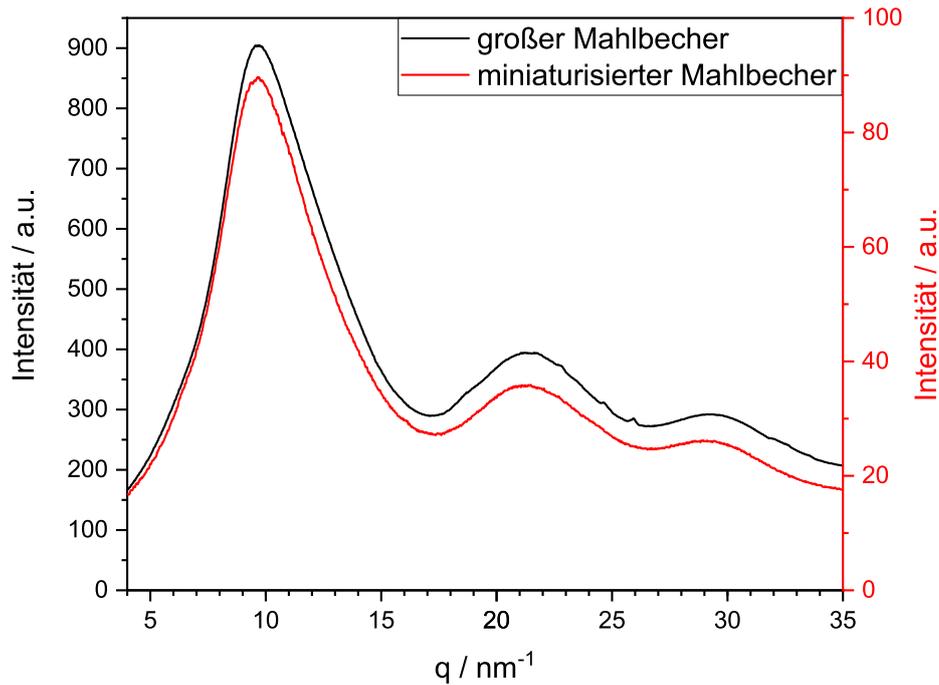


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme der verwendeten Mahlbecher. Schwarz: großer Mahlbecher, rot: miniaturisierter Mahlbecher.

ren Untergrund verglichen mit dem des großen Mahlbechers (s. Abb. 4.3). Der Becher wurde so im Strahlengang platziert, dass der Strahl ihn vertikal mittig passiert. Die Position wurde möglichst tangential gewählt, um Splitting und Verbreiterung von Reflexen zu minimieren. Die Energie der Strahlung, mit der die Röntgendiffraktogramme aufgenommen wurden, betrug 17 keV, die Belichtungszeit 5 s. Wie auch im Aufbau mit dem großen Mahlbecher waren die Raman-Sonde und die IR-Kamera orthogonal zum Röntgenstrahl auf gegenüberliegenden Seiten des Bechers positioniert. Dieser Aufbau wird weder durch die Rheologie des Pulvers noch durch Flüssigkeitszusätze gestört und kann zur hochaufgelösten *in situ* Untersuchung vieler mechanochemischer Reaktionen benutzt werden.

In diesem Kapitel werden die *in situ* Untersuchungen einer organischen Cokristallbildung sowie der Bildung eines Metallphosphonats mit der Methodenkopplung beschrieben. Diese ersten Experimente zur Methodenkopplung wurden im großen Mahlbecher ausgetragen. Später in der Arbeit wurde auch der miniaturisierte Mahlbecher verwendet, so z.B. bei der Untersuchung der Synthese der Cadmiumbenzylphosphonate (Abschnitt 4.2, S. 73).

4.1.1 Voruntersuchungen

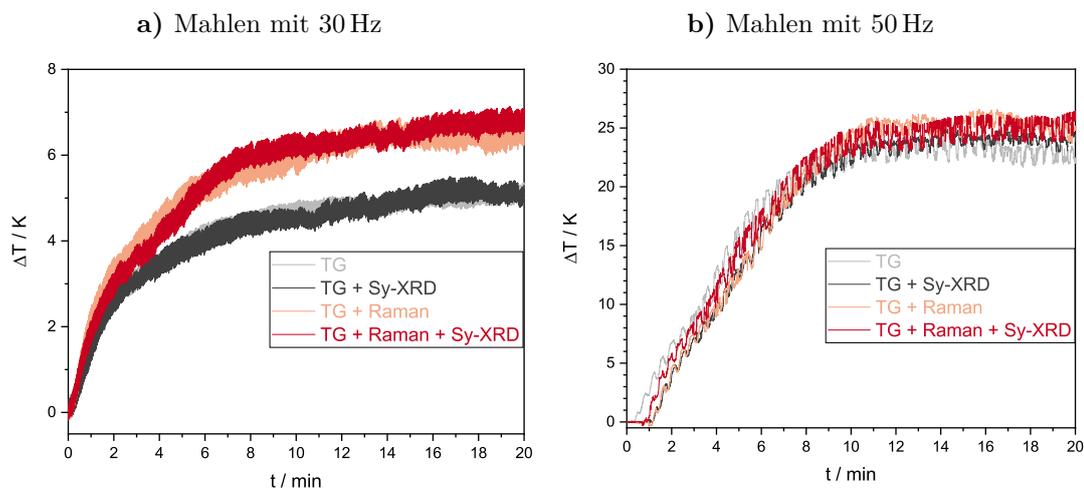


Abbildung 4.4: Durchschnittliche Temperaturunterschiede an der Oberfläche des Mahlbechers als Funktion der Mahldauer von inertem SiO_2 bei a) 30 Hz und b) 50 Hz für 20 min. Unterschiedliche Methodenkopplungen sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Grau: nur Thermographie, schwarz: Thermographie und Synchrotron-Röntgendiffraktometrie, rosa: Thermographie und Raman-Spektroskopie, rot: Thermographie, Synchrotron-Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie.

Der Einfluss der Bechertemperatur auf die Reaktionskinetik wurde in früheren Arbeiten diskutiert.^{183,184} Deswegen war es im ersten Schritt wichtig, auszuschließen, dass die Strahlungswärme der verwendeten Analysemethoden die Bechertemperatur beeinflusst und somit den Reaktionsfluss verändert. Hierfür wurde glasartiges SiO_2 als inertes Material unter verschiedenen Bedingungen ($\nu = 30$ Hz und 50 Hz) und mit unterschiedlichen Methodenkopplungen (nur Thermographie, Thermographie und XRD, Thermographie und Raman-Spektroskopie sowie alle drei Verfahren zeitgleich) vermahlen. Insgesamt wurden acht Sets an Thermogrammen aufgenommen. Die dazugehörigen Temperaturkurven sind in Abb. 4.4a (für Vermahlen bei 30 Hz) und Abb. 4.4b (für Vermahlen bei 50 Hz) gezeigt. Die Temperaturkurven zeigen die Temperaturerhöhung relativ zur Umgebungstemperatur. Die Thermogramme zeigen am Anfang des Mahlvorgangs einen steilen Temperaturanstieg. Nach 10 min wird ein Plateau bei $\Delta T = 6$ K für Mahlen bei 30 Hz und $\Delta T = 25$ K für Mahlen bei 50 Hz erreicht. Die beobachteten Temperaturen sind vergleichbar mit denen, die für *ex situ*-Messungen berichtet wurden.^{185,186} Der Temperaturanstieg mit steigender Mahlfrequenz kann durch die höhere kinetische Energie der Mahlkugeln, die steigende Anzahl der Zusammenstöße und die

dadurch verursachte Reibung erklärt werden.

Aus dem Vergleich der Thermogramme ergeben sich für das Vermahlen bei 30 Hz keine signifikanten Unterschiede in der Temperatur für die möglichen Kombinationen an Methoden. Für einen Mahlvorgang bei 50 Hz können keine Temperaturunterschiede für die verschiedenen Methodenkombinationen beobachtet werden. Somit kann ein signifikanter Einfluss der Strahlungswärme des Raman-Lasers oder der Synchrotronstrahlung auf das Temperaturprofil ausgeschlossen werden.

Somit ist die dreifache Methodenkopplung eine leistungsstarke Möglichkeit, mechanochemische Reaktionen *in situ* zu beobachten, ohne in das Reaktionsgeschehen einzugreifen oder es durch die Messungen zu beeinflussen. Aus den komplementären Informationen aus den unterschiedlichen Methoden lässt sich der komplette Reaktionsverlauf ableiten. Diese Informationen können dazu dienen, das Verständnis über die Mahlprozesse zu vertiefen und somit die Reaktionsführung zu optimieren. In dieser Arbeit wurde der Aufbau für drei verschiedene Reaktionen angewendet, wovon auf zwei näher eingegangen werden soll.

4.1.2 Theobromin:Oxalsäure Cokristall

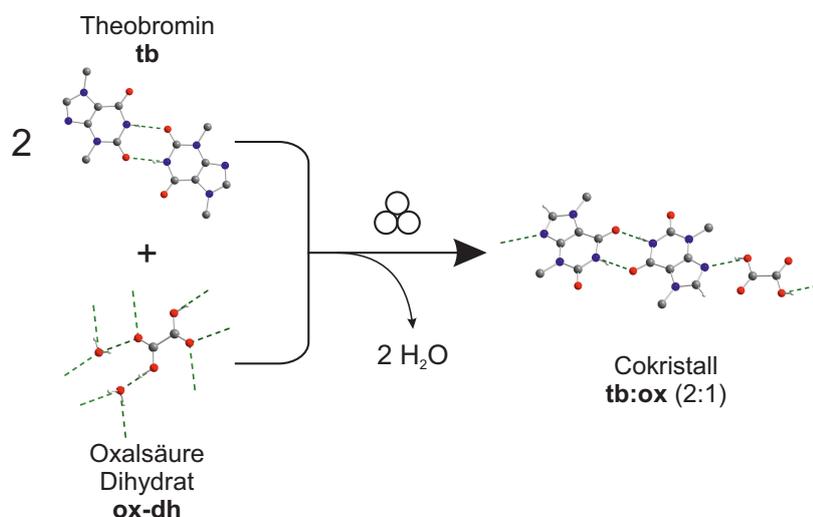


Abbildung 4.5: Reaktionsschema für die Bildung des Theobromin:Oxalsäure-Cokristalls (tb:ox (2:1)) aus Theobromin (tb) und Oxalsäure Dihydrat (ox-dh). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch grüne gestrichelte Linien gekennzeichnet. Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Die Knüpfung nicht-kovalenter Bindungen spielt nicht nur bei der Bildung von metall-organischen Netzwerken eine Rolle. Cokristallbildung ist eine häufig verwendete

Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes anzupassen, ohne seine chemischen Eigenschaften zu ändern. Cokristalle spielen vor allem im pharmazeutischen Bereich eine wichtige Rolle. Durch Reaktion einer pharmazeutisch aktiven Komponente (active pharmaceutical ingredient, API) mit einem Coformer kann die Löslichkeit, die Bioverfügbarkeit und die Pressbarkeit des API geändert werden. Eines der gut untersuchten Cokristalle ist der Cokristall (tb:ox, 2:1) aus Theobromin (tb) und Oxalsäure Dihydrat (ox-dh).¹⁸⁷ Da sich der Cokristall durch trockenes Verreiben der Reaktanten (s. Abb. 4.5) darstellen lässt, ist seine Bildung eine geeignete Modellreaktion für die Überprüfung der Funktionsweise der Methodenkopplung.

Die *in situ*-Daten für die Cokristallbildung aus Theobromin und Oxalsäure Dihydrat sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Ausgangsstoffe wurden im Verhältnis 2:1 bei 30 Hz für 20 min gemahlen. Im ersten Schritt der Reaktion nimmt die Intensität des (120)-Reflexes von Theobromin bei $q = 9,52 \text{ nm}^{-1}$ stetig ab. Dieser Verlust der Kristallinität geht mit der Änderung der chemischen Bindungen einher. Dies ist in den Raman-Spektren erkennbar (Abb. 4.6, links). Die Banden bei 1299 cm^{-1} und 1394 cm^{-1} sind den C-N-Streckschwingungen und Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe zuzuordnen. Die Bande bei 1333 cm^{-1} kommt von den Streckschwingungen der C=N- und C-N-Bindungen. Bei allen diesen Banden ist eine Abnahme der Intensität im ersten Reaktionsschritt zu beobachten. Dies kann auch damit zusammenhängen, dass der Mahlvorgang zur Zerkleinerung und besseren Verteilung der Partikel im Becher führt. Somit wird weniger Probemenge vom Raman-Laser erfasst und die Bandenintensitäten sinken.

Nach der ausgedehnten Induktionsphase von 12,5 min bildet sich schnell der Cokristall tb:ox (2:1). Für eine kurze Zeit liegen die Ausgangsmaterialien und das Produkt nebeneinander vor. Die Produktbildung in dieser Phase wird von der Freisetzung von Wasser der Kristallisation bei 13 min begleitet. Gleichzeitig sinkt die Temperatur des Mahlbechers. Das ist zum einen durch den eventuellen endothermen Verdampfungsvorgang des freiwerdenden Wassers begründet. Außerdem wird durch die Freisetzung von Wasser die Rheologie des Mahlguts verändert. Diese Veränderung der Reibungseigenschaften führt zu einer Umverteilung der eingebrachten mechanischen Energie und somit zu einem Temperaturabfall.

Eine vollständige Umsetzung von tb zum Cokristall innerhalb von 60 s ist in den XRD-Daten anhand der Abwesenheit der Reaktantreflexe bei $q = 9,52 \text{ nm}^{-1}$ und $19,11 \text{ nm}^{-1}$ für Theobromin bzw. $20,35 \text{ nm}^{-1}$ für Oxalsäure Dihydrat zu sehen. Außerdem schieben die Raman-Banden von 1595 cm^{-1} und 1684 cm^{-1} in reinem tb zu

1603 cm⁻¹ und 1671 cm⁻¹. Diese Banden können den C=O-Streckschwingungen von tb zugeordnet werden. Danach sind keine Änderungen in den Raman-Spektren oder Röntgendiffraktogrammen zu beobachten. Auch die Temperaturkurve erreicht nach der Bildung des Cokristalls ein Plateau. Folglich ist die Reaktion nach insgesamt 14 min abgeschlossen.

4.1.3 Bildung eines Metallphosphonats

Die mechanochemische Reaktion von Mangan(II)-acetat Tetrahydrat (Mn(OAc)₂) mit *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin (N(PH₂)₂AH) zum entsprechenden Manganphosphonat (s. auch Abschnitt 4.4) wurde mit der Methodenkopplung XRD / Thermographie untersucht.¹⁸⁸ Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die Synthese fand unter Zusatz von 200 µL Wasser für 15 min bei 50 Hz statt. In der ersten Reaktionsstufe sind alle Reflexe des Ausgangsstoffs N(PH₂)₂AH im Röntgenbeugungsbild zu sehen. Sie verschwinden sehr schnell nach 30 s Mahlen (Abbildung 4.7, mittlere Abbildung). Während des nächsten sechsminütigen Intervalls werden keine Reflexe detektiert. Dies weist auf das Fehlen kristalliner Phasen im Reaktionsgemisch hin. Es ist möglich, dass der mechanische Energieeintrag das Kristallgitter so weit zerstört hat, dass die Ausgangsstoffe nun in amorpher Form vorliegen. Ebenfalls ist es denkbar, dass ein kleiner Teil des Reaktionsgemisches durch die Zugabe von Wasser in Lösung gegangen ist. Mangan(II)-acetat Tetrahydrat ist mit >2,86 mol L⁻¹ wesentlich besser wasserlöslich als N(PH₂)₂AH mit 0,38 mol L⁻¹.¹⁸⁹ Demzufolge würde nach der Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung Mn(OAc)₂ als erstes in Lösung gehen. Dies könnte der Grund dafür sein, dass im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe von Mn(OAc)₂ sichtbar sind. Nach 6,5 min erscheint der erste Produktreflex des Manganphosphonats (Mn(NP₂AH)₂) bei $q = 5,98 \text{ nm}^{-1}$ (010). Weitere 3 min später kommen die Reflexe bei $q = 6,73$ (001), 7,96 (01 $\bar{1}$) und 16,26 nm⁻¹((1 $\bar{1}$ 2),(1 $\bar{2}$ 0), (102)) hinzu. Diese Reflexe gewinnen während des letzten Reaktionsabschnitts an Intensität. Die Reaktionsschritte, die im XRD beobachtet werden, korrelieren mit dem Temperaturprofil der Reaktion. Im ersten Reaktionsschritt ist keine Temperaturänderung messbar. Die Ausgangsstoffe liegen also nebeneinander vor. Im zweiten Reaktionsschritt wird der Verlust der Kristallinität der Substrate von einem Temperaturanstieg begleitet. Nach einer Gesamtmahldauer von 2 min bleibt die Temperatur für weitere 2 min konstant. In diesem Schritt befinden sich keine kristallinen Bestandteile im Reaktionsgemisch. Die

Temperaturkonstanz kann durch die Freisetzung flüssiger Nebenprodukte (Essigsäure und Wasser) und damit verbundene eventuelle Verdunstungseffekte begründet werden. Das Reaktionsgemisch stellt zu diesem Zeitpunkt eine zähe, klebrige Paste dar, die sich hauptsächlich um die Mahlkugeln legt. Da die Reaktionstemperatur an der Wand des Mahlbeckers gemessen wird, kann dieses Verhalten die Temperaturmessung verfälschen, da sich kaum bis keine Reaktanten an der Becherwand befinden. Nach einer gesamten Mahldauer von 4 min steigt die Temperatur wieder an und erreicht nach 6,5 min ihr Maximum. Die Gesamtänderung der Temperatur beträgt 22 K. Genau zu diesem Zeitpunkt setzt die Produktbildung ein, wie in den Diffraktogrammen anhand der ersten, schwach erkennbaren Reflexen bei $q = 6,1 \text{ nm}^{-1}$ und 8 nm^{-1} sichtbar wird. Nach 9,5 min, als die letzten Reflexe im XRD sichtbar werden, sinkt die Temperatur wieder und bleibt bis zum Ende des Mahlvorgangs auf einem konstanten Niveau. Folglich ist die Reaktion nach 9,5 min abgeschlossen.

In dieser Arbeit wurde die universelle Anwendbarkeit der Methodenkopplung aus Synchrotron-XRD mit Thermographie und Raman-Spektroskopie demonstriert. Hierfür wurden chemische Reaktionen mithilfe dieser analytischen Methodenkopplung untersucht. Aus den Untersuchungen konnten Informationen über den kristallinen, molekularen und thermischen Zustand des Mahlguts während des Mahlens gewonnen werden. Die chemische Zusammensetzung der Reaktionsmischung kann so mit der physikalischen Größe der Temperatur verknüpft werden. Zu Beginn des Mahlvorgangs führt der Aufprall der Kugeln zur Vermischung der Reaktanden, deren Partikelgröße gleichzeitig reduziert wird. Beide Phänomene führen in der Regel zu einem raschen Temperaturanstieg. Wenn keine Reaktion stattfindet, erreicht die Temperaturdifferenz ein Plateau, das ein Gleichgewicht zwischen Aufheizen und Abkühlen darstellt (Abbildung 4.4a und 4.4b). Eine zusätzliche Temperaturerhöhung entsteht durch die chemische Energie, die sich aus der Reaktionswärme und der latenten Kristallisationswärme bei der Produktbildung ergibt. Die Freisetzung flüssiger Nebenprodukte, z.B. Kristallwasser, wird durch lokale Plateaus sowie die allgemeine Abnahme der Bechertemperatur erkennbar. Obwohl allgemeine Trends beobachtet werden, spiegeln die ausgewählten Reaktionen eindeutig eine Vielfalt mechanochemischer Reaktionswege wider. Bis heute wird die Produktbildung über kristalline, amorphe, eutektische und flüssige Zwischenprodukte diskutiert. Mithilfe des vorgestellten Aufbaus können alle diese möglichen Phasen in Echtzeit detektiert werden. Die Berücksichtigung von Temperatureinflüssen während mechanochemischer Synthesen hat gerade erst begonnen und wird für die Optimierung von Reaktionsbedingungen in der Zukunft der Mechanochemie noch wichtiger werden.

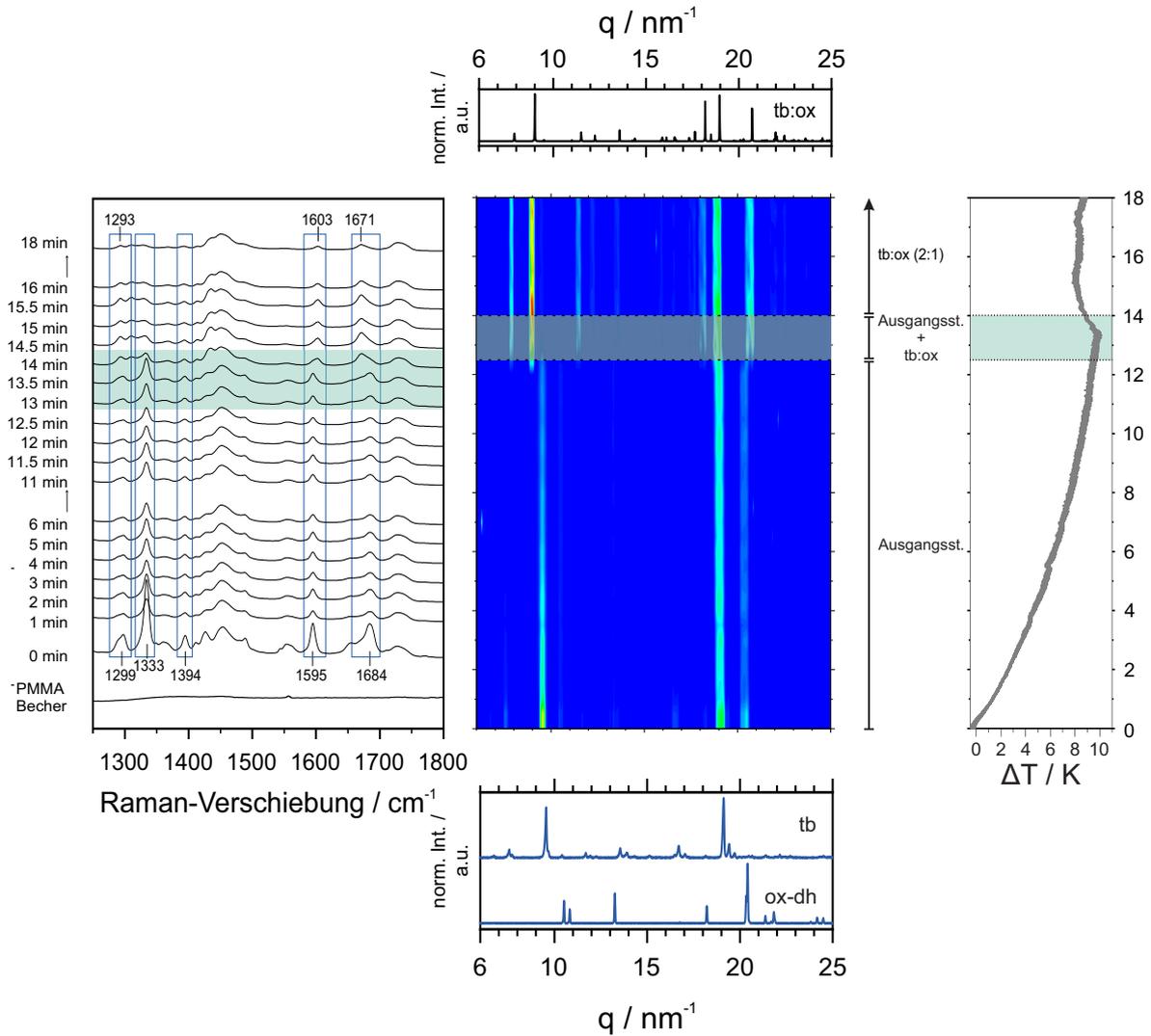


Abbildung 4.6: Temperaturentwicklung (graue Linie) für das Mahlen von Theobromin (tb) und Oxalsäure-Dihydrat (ox-dh) bei 30 Hz für 18 min zum Cokristall tb:ox (2:1). Der grüne Bereich markiert den Reaktionszeitraum und das Freiwerden von Wasser. *In situ* Synchrotron-Röntgendiffraktogramme (Mitte) zeigen drei Phasen der Reaktion. *In situ* Ramanspektren sind links abgebildet. Die Verläufe der C-N- und der C-O-Streckschwingungsbande sind dunkelblau hervorgehoben.

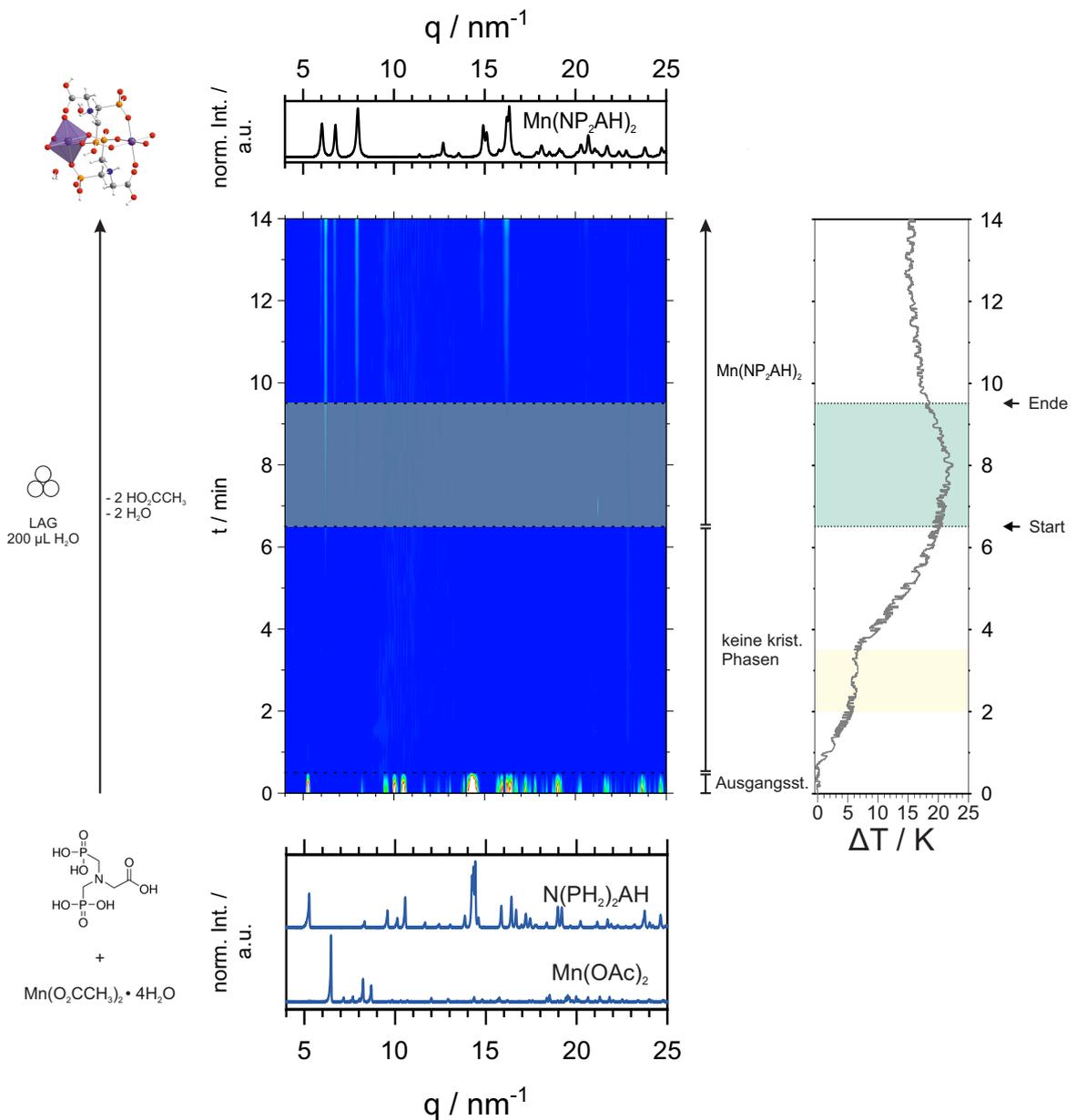
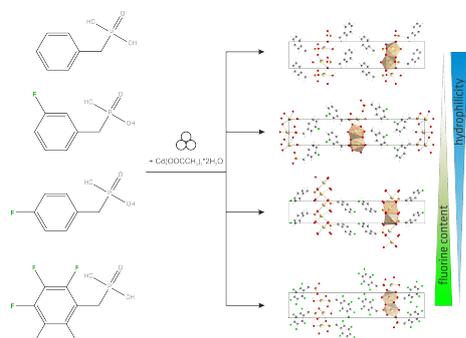


Abbildung 4.7: Links: Reaktionsschema für die Bildung von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$. *In situ* Daten für die Synthese des Manganphosphonats $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ aus den Ausgangsstoffen Mangan(II)-acetat Tetrahydrat und *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin bei 50 Hz für 15 min. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau dargestellt, das des Produkts oben als schwarze Linien. Die während der Reaktion aufgenommenen PXRD Daten sind mittig in blau gezeigt. Die dazugehörigen Thermogramme sind rechts als graue Kurve abgebildet. Der gelbe Bereich kennzeichnet die Freisetzung flüssiger Nebenprodukte.

4.2 Cadmiumbenzylphosphonate



I. Akhmetova, S. Beyer, K. Schutjajew, T. Tichter, M. Wilke, C. Prinz, I. C. B. Martins, D. Al-Sabbagh, C. Roth, F. Emmerling, *CrystEngComm.* **2019**, *21*, 5958–5964.

I. Akhmetova[‡], H. Kulla[‡], S. Haferkamp[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, K. Rademann, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5930–5933.

Wesentliche Aspekte:

- Vier neue Cadmiumbenzylphosphonate wurden mechanochemisch dargestellt.
- Die Kristallstrukturen der neuen Verbindungen wurden aus den PXRD Daten gelöst.
- *In situ* Untersuchungen zeigten einen direkten Mechanismus für die Bildung der Produkte.
- Der Fluorierungsgrad des organischen Restes beeinflusst das Adsorptionsverhalten der Metallphosphonate.

In früheren Arbeiten wurde bereits die mechanochemische Darstellung von Cadmiumphenylphosphonaten beschrieben.¹⁹⁰ Das Cadmiumphenylphosphonat weist eine für die Metallphosphonate typische Schichtstruktur auf. Die CdO_6 -Oktaeder bilden eine zweidimensionale anorganische Schicht, während die Phenylgruppen in den Schichtzwischenraum ragen. Die Strukturen weisen also hydrophile anorganische und hydrophobe organische Bereiche auf. Mit dieser Arbeit möchte ich an die Arbeit von Wilke *et al.* anknüpfen und zeigen, dass die mechanochemische Synthese von Phosphonaten nicht auf die Phenylphosphonate beschränkt ist. In dieser Arbeit wurde Benzylphosphonsäure

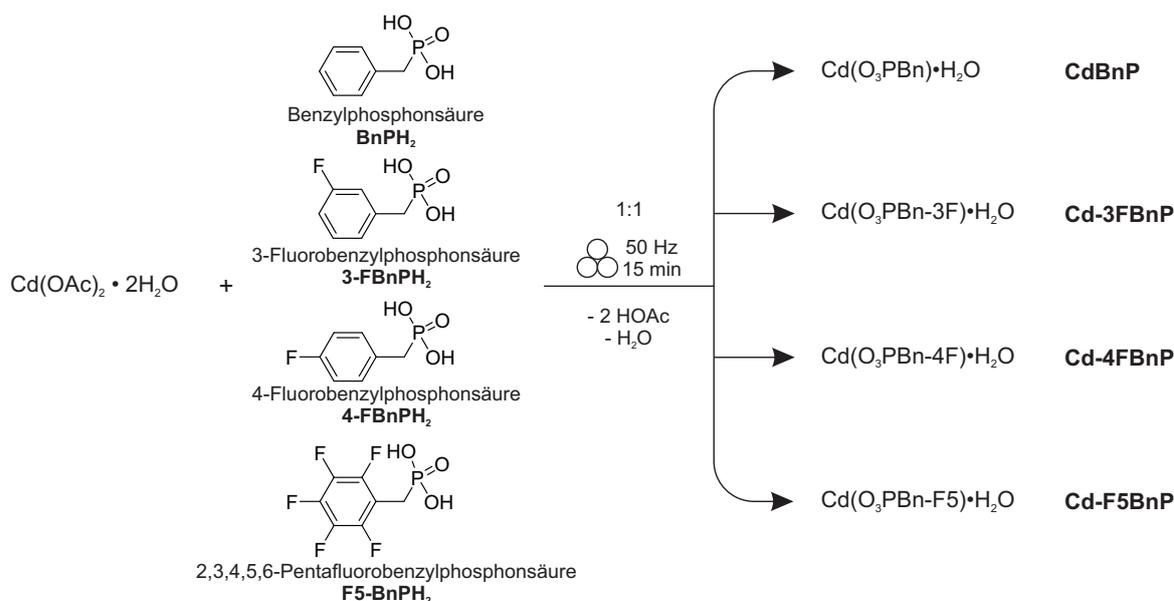


Abbildung 4.8: Schema für die mechanochemische Synthese von Cadmiumbenzylphosphonaten.

und ihre fluorierten Derivate als Linker zur Darstellung von Cadmiumbenzylphosphonaten eingesetzt. Die mechanochemische Synthese ist in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. So konnten vier neue strukturell verwandte Verbindungen erhalten werden, deren Strukturen aus den Röntgenpulverdaten gelöst werden konnten. Der Einfluss des Fluorierungsgrades auf die Struktur und die Eigenschaften der Verbindungen wurde untersucht. Die mechanochemischen Synthesen wurden *in situ* mithilfe der Methodenkopplung XRD und Thermographie untersucht (s. auch Abschnitt 4.1).

4.2.1 Synthese und Kristallstrukturen

Cadmiumbenzylphosphonat (CdBnP), Cadmium-3-fluorobenzylphosphonat (Cd-3FBnP), Cadmium-4-fluorobenzylphosphonat (Cd-4FBnP) und Cadmium-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylphosphonat (Cd-F5BnP) wurden durch trockenes Vermahlen von $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und der entsprechenden Benzylphosphonsäure synthetisiert (Abb. 4.8). Die Produkte wurden als leicht feuchte Pulver erhalten und an Luft getrocknet. Die Pulverröntgendiffraktogramme zeigen keine Reflexe von $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was eine vollständige Umsetzung indiziert (s. Abb. A.1 bis Abb. A.4). Die Diffraktogramme aller vier Verbindungen werden durch einen intensiven Reflex bei niedrigen q-Werten dominiert. Ähnliches wurde auch in der

Tabelle 4.1: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für die Cadmiumbenzylphosphonate CdBnP, Cd-3FBnP, Cd-4FBnP, Cd-F5BnP. R_{Bragg} und R_{wp} beziehen sich auf die Rietveld-Kriterien des Profils, des gewichteten Profils und den Strukturfaktor, nach Definition nach Langford und Louer.¹⁹¹

	CdBnP	Cd-3FBnP	Cd-4FBnP	Cd-F5BnP
Summen-				
formel	$\text{C}_7\text{C}_9\text{CdH}_9\text{O}_4\text{P}$	$\text{C}_7\text{CdH}_8\text{FO}_4\text{P}$	$\text{C}_7\text{CdH}_8\text{FO}_4\text{P}$	$\text{C}_7\text{CdH}_4\text{F}_5\text{O}_4\text{P}$
Molmasse /				
g mol^{-1}	300,50	318,52	318,52	390,48
Kristall-				
system	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
a / Å	30,38336(13)	30,9318(3)	30,6727(5)	6,00417(9)
b / Å	5,04658(3)	5,05330(5)	5,93558(9)	32,3664(5)
c / Å	5,94095(2)	5,95645(6)	5,04410(8)	5,10565(8)
$\beta / ^\circ$				93,1830(10)
V / Å ³	910,70(2)	930,76(2)	920,15(3)	990,67(3)
Z	4	4	4	4
R_{wp}	8,55	5,41	6,93	3,61
R_{Bragg}	4,13	1,42	1,98	0,91
GOF	8,08	2,71	3,43	1,57

Arbeit von Wilke *et al.* für die Cadmiumphenylphosphonate beobachtet. Es wurde deswegen angenommen, dass die neuen Cadmiumbenzylphosphonate genau wie ihre Phenylderivate eine zweidimensionale Schichtstruktur aufweisen.

Thermogravimetrische Untersuchungen gepaart mit Differentialthermoanalysen wurden durchgeführt, um die Anzahl der eventuell koordinierten Wassermoleküle in den Verbindungen zu ermitteln. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die schwarzen Kurven geben die relative Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur an, die roten Kurven zeigen die zugehörigen Energieumsätze. Für

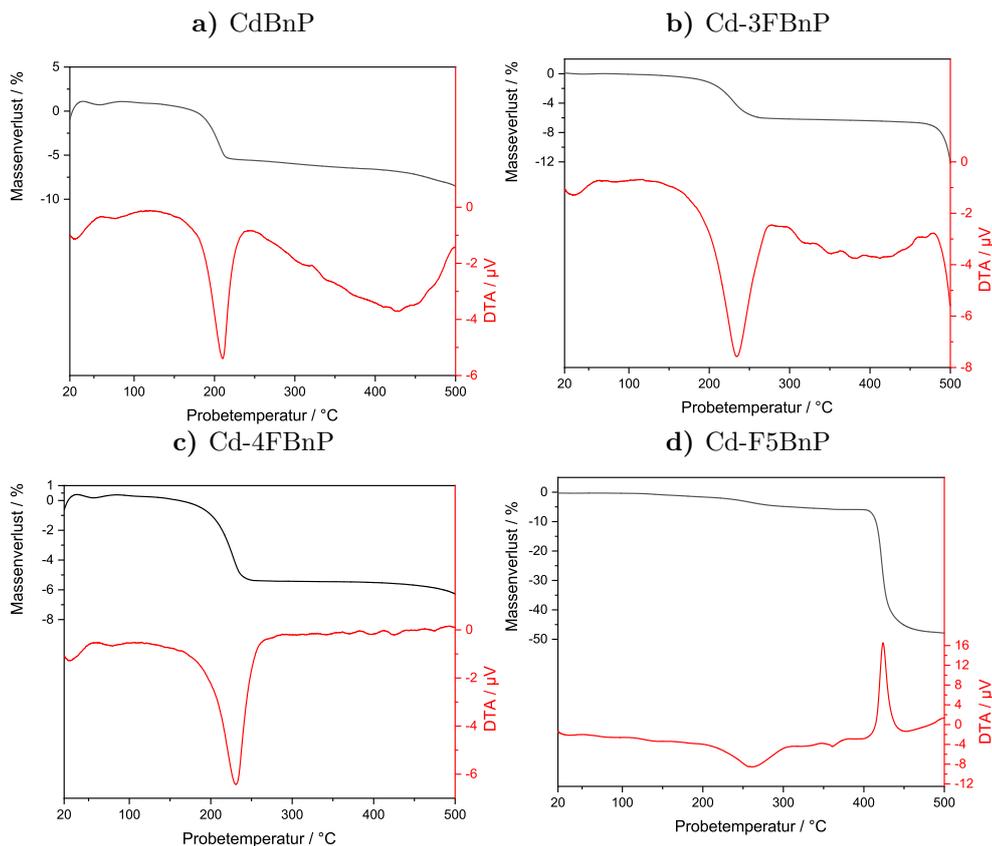


Abbildung 4.9: Thermogravimetrische (TG) (schwarze Linien) und Differentialthermoanalyse (DTA) (rote Linien)-Kurven für die Cadmiumbenzylphosphonate. Der Massenverlust im Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C entspricht dem Verlust eines Wassermoleküls pro Formeleinheit.

die nichtfluorierte sowie für die monofluorierten Verbindungen kann bei Temperaturen zwischen 200 °C bis 250 °C ein deutlicher Massenverlust beobachtet werden. Gleichzeitig dazu zeigt die DTA-Kurve einen endothermen Vorgang. Im Falle von Cd-F5BnP liegt die Temperatur für diesen Massenverlust, der von einem endothermen Vorgang begleitet wird, im Bereich von 263 °C bis 313 °C. In allen Fällen entspricht der erkennbare Massenverlust einem Verlust von einem Wassermolekül pro Formeleinheit. Diese Ergebnisse stimmen mit den Strukturen, wie sie aus PXRD-Daten ermittelt wurden, überein.

Zur Aufklärung der Kristallstruktur wurden von den Produkten Cd-3FBnP, Cd-4FBnP sowie Cd-F5BnP Diffraktogramme mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,07085$ nm) aufgenommen. Zur Strukturlösung von CdBnP wurde ein hochaufgelöstes Röntgenpulverdiffraktogramm, gemessen am Labordiffraktometer, verwendet. Die Indizierung

der Diffraktogramme wurde mithilfe der SVG-Methode, implementiert in Topas Ver. 6 vorgenommen.^{192,193} Die Strukturen wurden mit der simulated annealing Methode in DASH gelöst.¹⁹⁴ Die Rietveld-Verfeinerungen wurden in Topas 6¹⁹³ vorgenommen und sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die kristallographischen Daten sowie die Gütefaktoren der Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Bei allen Produkten handelt es sich um metall-organische Verbindungen, die ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 aufweisen. Dieses Verhältnis entspricht dem Verhältnis, in dem die Ausgangsstoffe eingesetzt wurden.

Die Strukturen der Verbindungen sind in Abbildung 4.11 dargestellt. CdBnP kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit einem Cd-Atom, einem Ligandenmolekül und einem zusätzlichen Wassermolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur ist in Abb. 4.11 (obere Reihe) dargestellt. Das Metallatom ist von sechs symmetrieverwandten Sauerstoffatomen umgeben, die von vier verschiedenen Phosphonatliganden und einem Aqua-Liganden stammen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tabelle A.1 entnommen werden. Die Benzylphosphonatgruppen sind vollständig deprotoniert. Zwei Benzylphosphonatmoleküle koordinieren mit jeweils zwei Sauerstoffatomen an das Cd-Ion. Die dritte Phosphonatgruppe liefert ein Sauerstoffatom. Die Koordinationssphäre des Metallions wird durch ein zusätzliches Sauerstoffatom aus einem Wassermolekül vervollständigt. Jede Phosphonatgruppe koordiniert vier Cd-Ionen, der Koordinationsmodus des Liganden kann nach der Harris-Notation (Abbildung 2.4, S. 15) als [4.221] beschrieben werden. Somit ergeben sich stark verzerrte CdO_6 -Oktaeder. Die CdO_6 -Oktaeder sind untereinander über Ecken verknüpft. Dadurch entstehen zweidimensionale anorganische Schichten (Abb. 4.11, gelbe Bereiche), die organischen Benzylreste befinden sich im Zwischenraum zwischen den Schichten. Die aromatischen Ringe einer Schicht sind parallel zueinander angeordnet. Die Cd-O-Bindungslängen reichen von 1,938 Å bis 2,569 Å, die C-P-Bindung ist 2,135 Å lang.

Die Struktur von Cd-3FBnP ist in Abbildung 4.11 (zweite Reihe von oben) gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Cd-3FBnP kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Cd-Ion, einem Phosphonat- und einem Aqua-Liganden zusammen. Wie in CdBnP wird das Metallzentrum von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Ein Sauerstoffatom stammt vom Aqua-Liganden, fünf weitere Sauerstoffatome gehören zu vier symmetrieverwandten Phosphonatgruppen. Die Cd-O-Bindungslängen reichen von 2,155 Å bis 2,685 Å, die C-P-Bindung beträgt 1,724 Å. Die Phosphonatgruppen sind zweifach deprotoniert und koordinieren jeweils

vier Cd-Zentren im [4.221]-Modus. Aus den eckenverknüpften CdO_6 -Einheiten entstehen zweidimensionale anorganische Schichten (Abb. 4.11, gelb hinterlegt). Zwischen den Schichten befinden sich die parallel angeordneten organischen Reste. Die fluorierten Benzylringe benachbarter Schichten sind zueinander verdreht, sodass der Abstand zwischen den Fluoratomen maximal wird.

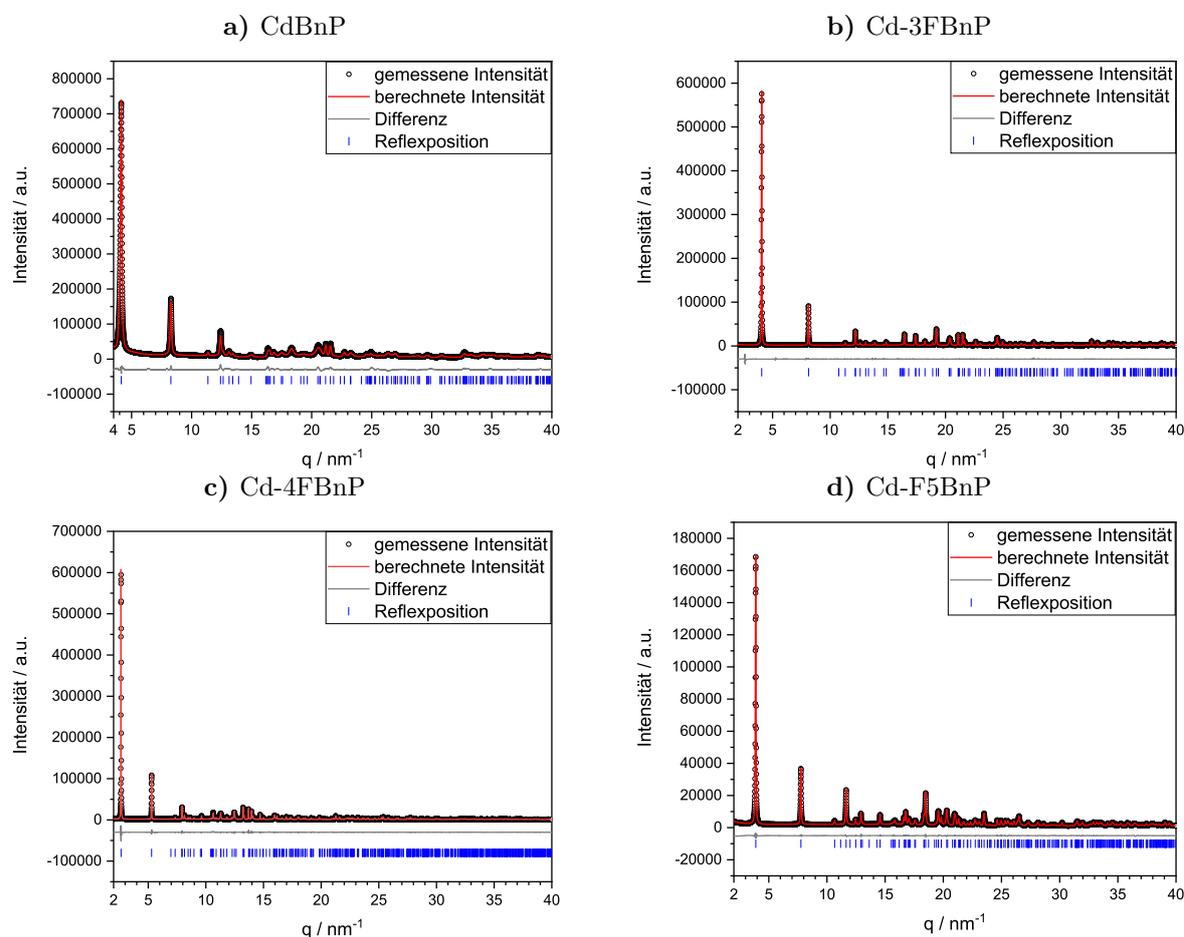


Abbildung 4.10: Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Streuvektor q für a) Cadmiumbenzylphosphonat (CdBnP), b) Cadmium-(3-fluorobenzylphosphonat) (Cd-3FBnP), c) Cadmium-(4-fluorobenzylphosphonat) (Cd-4FBnP) und d) Cadmium-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzylphosphonat) (Cd-F5BnP). Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarze Kreise), der beste Rietveld-Fit (rote Linie), die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm (graue Linie) sowie die Reflexpositionen (blaue Striche) sind gezeigt. Die Messung in Teilabbildung a) wurde am Labordiffraktometer D8 Discover (Bruker AXS, Deutschland) mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,154\,056$ nm) durchgeführt. Die restlichen Diffraktogramme wurden am Deutschen Synchrotron (DESY, Hamburg, Deutschland) mithilfe von Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,070\,85$ nm) vorgenommen.

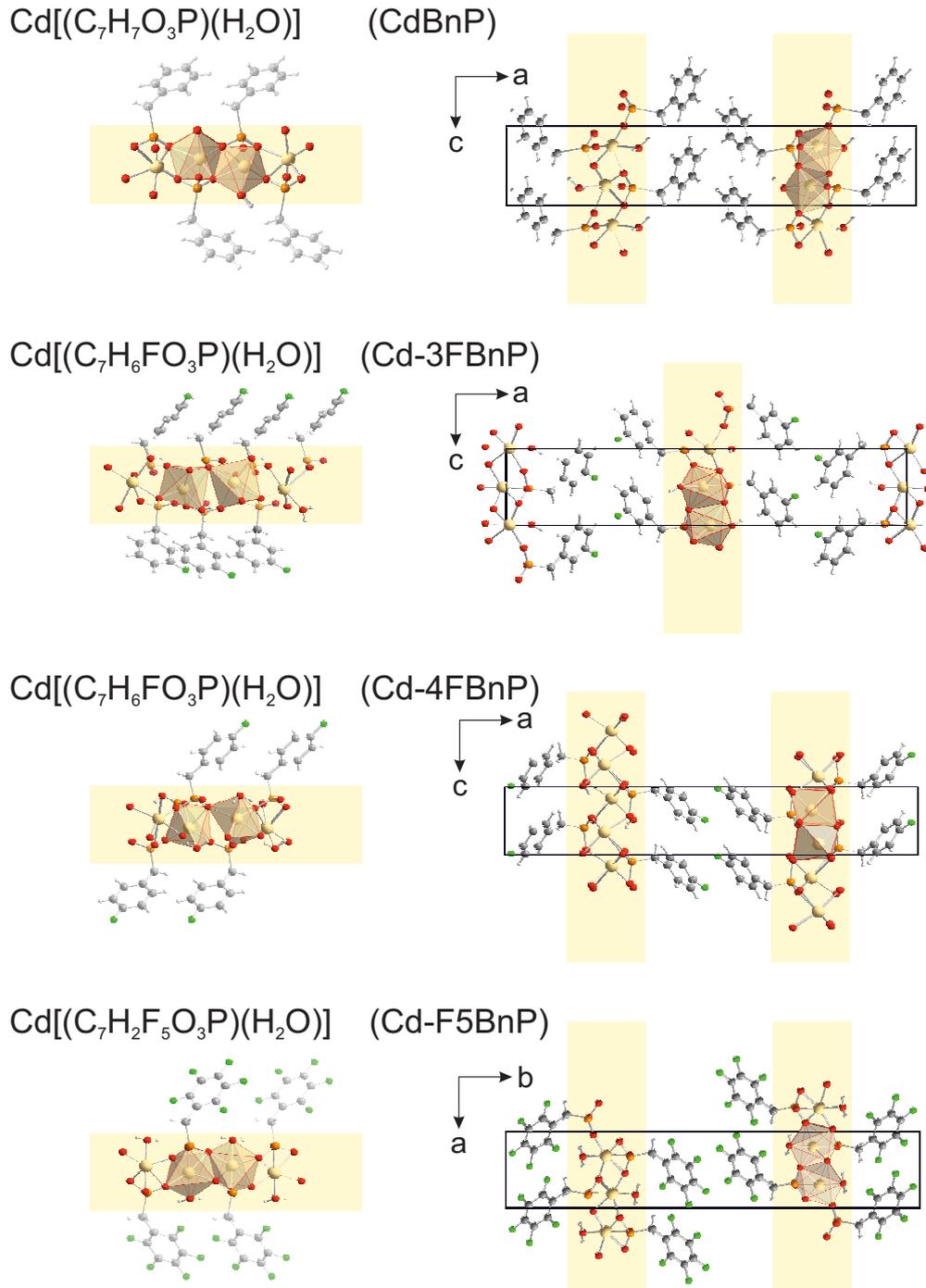


Abbildung 4.11: Kristallstrukturen der untersuchten Cadmiumbenzylphosphonate. Koordinationspolyeder und Einheitszellen für CdBnP, Cd-3FBnP, Cd-4FBnP und Cd-F5BnP. Die anorganischen Schichten, bestehend aus eckenverknüpften CdO_6 -Oktaedern, sind in gelb hervorgehoben. Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün: Fluor.

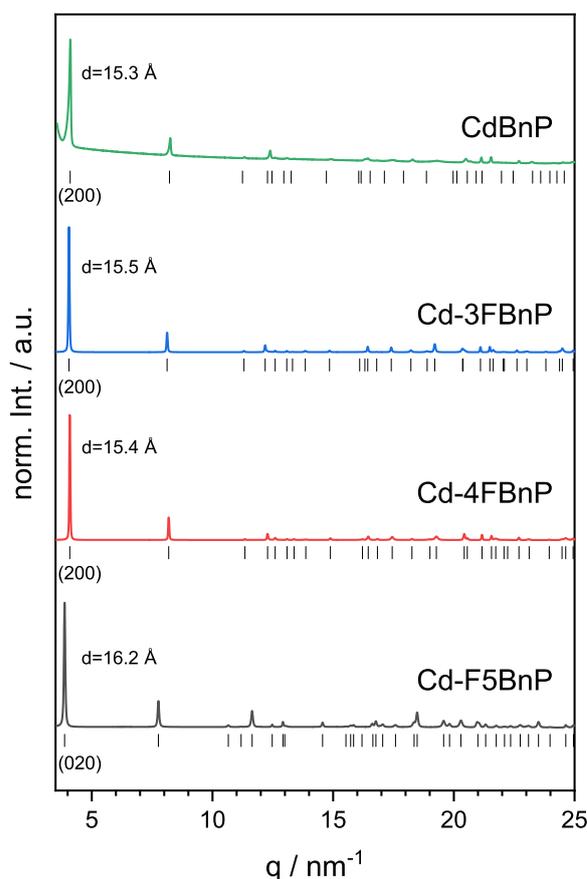


Abbildung 4.12: Röntgenpulverdiffraktogramme der Cadmiumbenzylphosphonate. Die Differenz in den Abständen zwischen den Schichten kann aus den Positionen des ersten Bragg-Reflexes abgeleitet werden.

knüpft. Der organische Teil des Liganden befindet sich im Schichtzwischenraum. Wie bereits in Cd-3FBnP beobachtet, sind die monofluorierten Ringe zueinander gekippt, sodass der Abstand zwischen den Fluoratomen maximal wird. Dadurch kann die F-F-Abstoßung minimiert werden.

Das pentafluorierte Cd-Benzylphosphonat Cd-F5BnP kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle A.4 zusammengefasst. Die oktaedrische Umgebung des Cd-Ions wird von sechs Sauerstoffatomen gebildet, die von vier Phosphonogruppen und einem Aqua-Liganden bereitgestellt werden. Die Cd-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 2,089 Å bis 2,649 Å, und die C-P-Bindung beträgt 1,770 Å. Der deprotonierte Phosphonatligand ist im Koordinationsmodus [4.221] an vier Cd-Ionen koordiniert. Durch die Verbindung der einzelnen

Die Struktur von Cd-4FBnP ist mit der von Cd-3FBnP vergleichbar und in Abb. 4.11 (dritte Reihe von oben) zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Cd-4FBnP kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit wird aus einem Molekül 4-Fluorobenzylphosphonsäure, einem Cd-Ion und einem Wassermolekül gebildet. Die 4-Fluorobenzylphosphonsäure liegt zweifach deprotoniert vor. Das Cd^{2+} -Ion wird durch sechs Sauerstoffatome in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Vier Phosphonatliganden bringen fünf Sauerstoffatome ein, die Koordinationssphäre wird durch einen Aqua-Liganden vervollständigt. Die Längen der Cd-O-Bindungen reichen von 2,016 Å bis 2,588 Å, die Länge der C-P-Bindung beträgt 1,816 Å. Die CdO_6 -Oktaeder werden durch den Phosphonatliganden im [4.221]-Koordinationsmodus zu anorganischen Schichten in der bc-Ebene ver-

CdO_6 -Oktaeder untereinander werden anorganische Schichten entlang der (010)-Ebene aufgebaut. Die organischen Reste befinden sich zwischen den Schichten und sind parallel angeordnet.

Im Ergebnis weisen alle vier Verbindungen ähnliche strukturelle Merkmale bezüglich der Zusammensetzung der asymmetrischen Einheit, des Cd-Koordinationspolyeders und des Koordinationsmodus des Phosphonatliganden auf. In allen Fällen bilden die eckenverknüpften CdO_6 -Oktaeder eine zweidimensionale Schicht aus. Die organischen Reste befinden sich im Schichtzwischenraum. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist diese Schichtstruktur typisch für Metallphosphonate mit nur einer funktionellen Gruppe am Liganden. Da der Synthese keine weiteren Substanzen beigegeben wurden, die potentiell an das Metall koordinieren können, entspricht die erhaltene Schichtstruktur den Strukturprinzipien der Metallphosphonate. Auch sind die beschriebenen Strukturen vergleichbar mit der von Cadmiumphenylphosphonat Monohydrat, welches 1993 von Cao *et al.* dargestellt und charakterisiert wurde.¹⁹⁵ Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gehört dieses Phenylphosphonat zu der Gruppe der Metallphosphonate, die 2016 von Wilke *et al.* erstmals mechanochemisch erhalten werden konnten. Das Cadmiumphenylphosphonat Monohydrat zeichnet sich ebenfalls durch eine Schichtstruktur aus, in der sich die aromatischen Ringe zwischen den anorganischen Schichten befinden. Der Bindungsmodus ist in allen Verbindungen gleich dem im Cadmiumphenylphosphonat und kann als [4.221] notiert werden. Vergleichbar mit dem Cadmiumphenylphosphonat sind die einzelnen CdO_6 -Oktaeder in den Verbindungen der Benzylphosphonsäure ebenfalls über Ecken miteinander verknüpft.

Durch die Einführung von Fluoratomen wird der Abstand zwischen den Schichten in der Kristallstruktur beeinflusst. Abbildung 4.12 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen im Vergleich. Aus der Position des ersten und stärksten Reflexes lässt sich der Schichtabstand ermitteln. Im nichtfluorierten CdBnP beträgt der Abstand zwischen den Schichten $15,3 \text{ \AA}$. Dieser Abstand erhöht sich bei monofluorierten Verbindungen auf $15,4 \text{ \AA}$ und $15,5 \text{ \AA}$ und auf $16,2 \text{ \AA}$ im pentafluorierten Cadmiumbenzylphosphonat. Die Heteroatome haben einen höheren Raumanpruch als die Wasserstoffatome und führen daher zu größeren Schichtabständen und einer Ausweitung der gesamten Struktur entlang einer Achse. Im Gegensatz dazu bleiben die anderen Zellachsen in ihrer Länge nahezu unverändert. Die Substitution der Wasserstoff- durch Fluoratome wirkt sich auch auf die elektronische Natur des Benzylrings und folglich der Phosphonsäuregruppe aus. Der Koordinationsmodus [4.221] des Phosphonatliganden bleibt hierbei unverändert. Allerdings führt die Einführung der Fluoratome zu

längeren Cd-O-Bindungen. Durch den -I-Effekt der Fluoratome wird dem aromatischen Ring und auch der Phosphonogruppe Elektronendichte entzogen. Infolgedessen sinkt die Nukleophilie der Phosphonogruppe und die Metall-Sauerstoff-Bindung wird geschwächt.

4.2.2 Charakterisierung mittels DVS

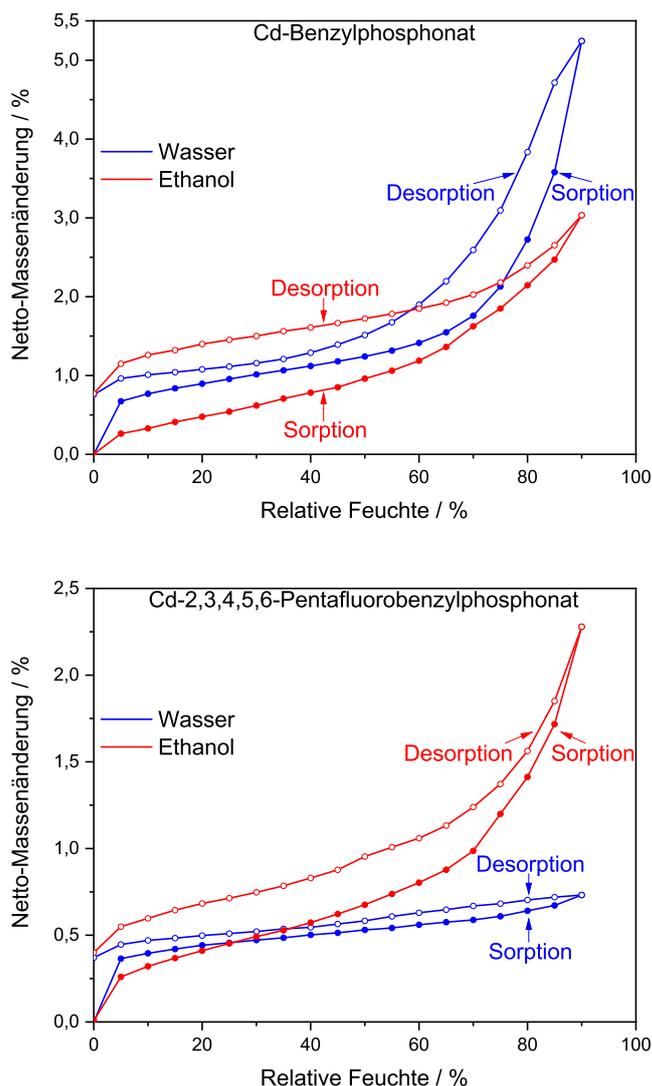


Abbildung 4.13: Dynamische Dampfsorptionsmessungen für Cadmiumbenzylphosphonat und Cadmium-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylphosphonat.

Um den Einfluss des Fluorierungsgrads des Liganden auf die Hydrophobie des entsprechenden Cadmiumbenzylphosphonats zu untersuchen, wurden dynamische Dampfsorptionsstudien (DVS) durchgeführt (s. Unterabschnitt 3.3.7). Die DVS-Messungen wurden an der nichtfluorierten und der pentafluorierten Verbindung vorgenommen. Um Kondensationseffekte zu vermeiden, wurde die maximale relative Luftfeuchtigkeit in den Experimenten auf 90% gesetzt. Beide Verbindungen wurden vor der Messung im Trockenschrank getrocknet, um eventuelle Wassermoleküle, die an der Oberfläche haften, zu entfernen. Das Gewicht der aufgenommenen Flüssigkeit wurde aus der Massenänderung der Komponenten bestimmt und wird relativ zum Anfangsgewicht in Massenprozent (wt%) angegeben. Von Interesse ist die Gesamtmenge der Flüssigkeit,

die nach der Einstellung des Gleichgewichts bei 90% Luftfeuchtigkeit adsorbiert wurde. Die Gesamtkapazität des Koordinationspolymers hängt höchstwahrscheinlich von zwei Faktoren ab: dem Schichtabstand und der Fähigkeit der Flüssigkeit, an der inneren Oberfläche zu adsorbieren. Im oberen Teil der Abbildung 4.13 sind die Adsorptionsisothermen von Wasser und Ethanol an dem nichtfluorierten Cadmiumbenzylphosphonat CdBnP dargestellt. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit bleibt auch die Wasseraufnahme der Verbindung mit etwa 1 wt% gering. Das Verhalten ändert sich dramatisch, sobald eine Feuchtigkeit von 50% erreicht wird. CdBnP beginnt verstärkt Wasser aufzunehmen, bis die gesamte Massenänderung bei 90% Luftfeuchtigkeit 5,4 wt% beträgt. Bei der Wasserdesorption ist ein ähnlicher Trend zu beobachten. Der Großteil des aufgenommenen Wassers wird in dem Bereich wieder desorbiert, in dem die Luftfeuchtigkeit von 90% auf 50% sinkt. Die Hysterese der Sorptionskurven beträgt 0,7% der Nettomasse, was zeigt, dass die Wasseradsorption größtenteils, aber nicht vollständig reversibel ist. Die Aufnahme von Ethanol ist konstant niedrig und überschreitet 1 wt% nicht, bis die Feuchtigkeit von 55% erreicht ist. Das insgesamt am Cadmiumbenzylphosphonat adsorbierte Ethanol führt zu einer Massenänderung von 3,0 wt%. Wie auch das Wasser, wird das Ethanol nicht wieder vollständig desorbiert, es verbleibt eine Hysterese von 0,8 wt%. In Abbildung 4.13 sind die DVS-Messungen am pentafluorierten Cadmiumbenzylphosphonat dargestellt. Im Gegensatz zur nichtfluorierten Verbindung bleibt die Wasser-Sorption unabhängig von der Luftfeuchtigkeit sehr gering und erreicht insgesamt nur 0,7 wt%. Die Sorption von Ethanol ist bei niedriger Luftfeuchtigkeit gering und bleibt bis 70% Luftfeuchtigkeit unter 1 wt%. Bei 90% Luftfeuchtigkeit wird eine Gesamt-Ethanolaufnahme von 2,3 wt% erreicht.

Sowohl Cadmiumbenzylphosphonat als auch Cadmiumpentafluorobenzylphosphonat sind also in der Lage, sowohl Wasser als auch Ethanol zu adsorbieren. Das Vorhandensein mehrerer Fluoratome scheint sich negativ auf die Aufnahme von Wasser auszuwirken. Die Gesamtaufnahme von Ethanol ist für beide Substanzen ähnlich und beträgt 3,0 wt% für CdBnP und 2,8 wt% für Cd-F5BnP. Bemerkenswert ist, dass die Aufnahmepräferenz für die beiden Substanzen sich mit der Einführung der Fluoratome umkehrt: CdBnP bevorzugt Wasser gegenüber Ethanol, während Cd-F5BnP bevorzugt Ethanol adsorbiert.

Abbildung 4.14 zeigt Röntgendiffraktogramme der beiden Verbindungen vor und nach den DVS-Messungen. In beiden Fällen wurden nach der Lösungsmittelaufnahme keine strukturellen Veränderungen beobachtet, wie anhand der Röntgenpulverdaten ersichtlich ist (Abb. 4.14). Die offene Hysterese sowie die Massendifferenz zwischen dem

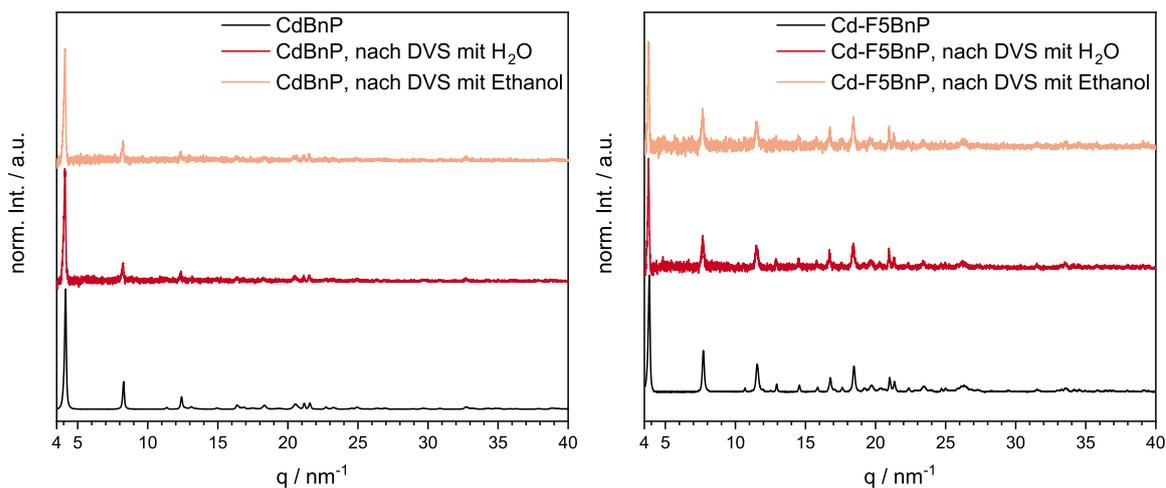


Abbildung 4.14: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen Cadmiumbenzylphosphonat (CdBnP) und Cadmium-2,3,4,5,6-pentafluorobenzylphosphonat (Cd-F5BnP) vor und nach den dynamischen Dampfsorptionsmessungen mit Wasser und Ethanol.

Beginn und dem Ende des Experiments legt nahe, dass physisorbierte Flüssigkeitsmoleküle innerhalb der Lücken der Gitterstruktur auch bei geringer Luftfeuchtigkeit verbleiben können. Die Stärke der Sorptionsfähigkeit wird im Allgemeinen durch zwei Faktoren beeinflusst: das Vorhandensein von Hohlräumen und deren chemischen Eigenschaften. CdBnP und Cd-F5BnP sind beides Koordinationspolymere mit Schichtstruktur. Aus diesem Grund können sie potentiell Lösungsmittel und Gase leicht zwischen den einzelnen Schichten adsorbieren. Allerdings sind die Hohlräume des Cd-Pentafluorobenzylphosphonats im Vergleich zum Schichtzwischenraum des nicht-fluorierten Phosphonats schwieriger zu erreichen. Die Fluoratome sind von drei freien Elektronenpaaren umgeben und nehmen dadurch mehr Zwischenraum ein. Die Adsorption von Flüssigkeiten und Gasen in Feststoffen basiert nur auf London'schen Dispersionskräften. Durch Fluktuation der Elektronendichte in Molekülen entstehen temporäre Dipole, die sich gegenseitig anziehen. Der Effekt wird mit zunehmender Größe des Moleküls stärker. Im hier dargestellten Fall zeigen größere Moleküle ein schwächeres Adsorptionsverhalten als die kleineren. Diese Beobachtung lässt sich durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden erklären. Das Ersetzen von Wasserstoff durch Fluor in der C-X-Bindung führt zu einer drastischen Verringerung der Polarisierbarkeit der Bindung. Als elektronegativstes Element neigt Fluor dazu, die Elektronen stark an sich zu binden. Infolgedessen entstehen nicht so leicht fluktuierende Dipole, was zu

schwächeren Dispersionskräften und infolgedessen zu abnehmenden Adsorptionskapazitäten führt. Die Fluorierung des Liganden erwies sich jedoch als ein geeignetes Mittel zur Einstellung des Abstands zwischen den anorganischen Schichten. Außerdem konnte durch die Einführung von Fluoratomem das Innenvolumen des Koordinationspolymers verändert werden. Ebenfalls dadurch konnte eine höhere Hydrophobie der Verbindung erzielt werden.

4.2.3 *In situ* Untersuchungen

Die mechanochemische Bildung der Cadmiumbenzylphosphonate wurde *in situ* untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.15 abgebildet. Auf den Aufbau, der zur *in situ* Beobachtung verwendet wurde, wird in Abschnitt 4.1 näher eingegangen. Bei der Synthese von CdBnP (Abbildung 4.15, links oben) ist in der ersten Minute nach Beginn des Mahlvorgangs nur der intensivste Reflex des Ausgangsstoffs Cadmiumacetat Dihydrat zu beobachten. Nach einer Minute verschwindet dieser und ein breiter Reflex bei $q = 4 \text{ nm}^{-1}$ wird für eine weitere Minute sichtbar. Nach insgesamt sechs Minuten zeigt der Reflex bei $q = 4,1 \text{ nm}^{-1}$ die Produktbildung an. Im weiteren Verlauf gewinnt der Reflex an Intensität und nach insgesamt 10 min erscheint ein weiterer Reflex bei $q = 8,3 \text{ nm}^{-1}$, der ebenfalls zum Produkt gehört. Die Temperaturkurve für die Reaktion ist rechts als graue Kurve gezeigt. Die Temperatur der Reaktion steigt in den ersten 6 min um 7,7 K. Danach bleibt die Temperatur weitestgehend konstant. Nach insgesamt 10 min wird eine kurzzeitige Temperaturerhöhung um weitere 2 K erkennbar. Das Temperaturprofil der Reaktion korreliert mit dem Zustand des Reaktionsgemischs. Der Produktbildung geht eine Amorphisierung der Ausgangsstoffe voraus, die von einem Temperaturanstieg durch Reibung begleitet wird. Der Zeitpunkt der Bildung des kristallinen Produkts fällt mit dem Punkt höchster Temperatur zusammen. Weitere Temperaturanstiege können der voranschreitenden Kristallisation des Produktes zugeordnet werden.

Der *in situ* Verlauf für die Synthese von Cd-3FBnP ist in Abbildung 4.15 oben rechts gezeigt. In den Diffraktogrammen der Reaktion ist in den ersten 30 s ein schwacher Reflex bei $q = 9,1 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar, der dem Ausgangsstoff Cadmiumacetat Dihydrat zugeordnet werden kann. Nach rund 80 s Mahlen bildet sich ein Reflex bei $4,0 \text{ nm}^{-1}$ aus, der für 40 s sichtbar bleibt. In der Zeitspanne von 2 min bis 4 min nach Mahlbeginn können keine kristallinen Phasen detektiert werden. In dieser Phase liegt das Reaktionsgemisch vollkommen amorphisiert vor. Nach 4 min setzt die Bildung des kristallinen

Produkts ein, was am Erscheinen des intensivsten Reflexes bei $4,1 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar wird. Mit voranschreitender Produktbildung gewinnt der Reflex an Intensität und nach insgesamt 5 min wird auch der zweitintensivste Produktreflex bei $8,1 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Das Temperaturprofil der Reaktion ist als graue Linie rechts neben den Diffraktogrammen abgebildet. In der Zeit bis zum Erscheinen des ersten Produktreflexes steigt die Temperatur um $3,3 \text{ K}$ und bleibt dann für eine weitere Minute konstant. Nach insgesamt 5 min und zeitgleich mit dem Auftreten des zweiten Produktreflexes erhöht sich die Temperatur um weitere 2 K , sodass die gesamte Temperaturdifferenz $5,5 \text{ K}$ beträgt. Zwischen 11 und 12 min Mahldauer gibt es einen raschen Abfall der Temperatur um 2 K . In den Diffraktogrammen sind für diese Zeitspanne schwächere Reflexintensitäten sichtbar. Ab der zwölften Minute steigen die Reflexintensitäten wieder und mit ihnen auch die Temperatur.

Der 2D-Plot der PXRD-Daten für die Synthese von Cd-4FBnP ist in Abbildung 4.15 unten links gezeigt. Die ersten 3 min sind durch Abwesenheit von Reflexen charakterisiert. Das Reaktionsgemisch liegt vermutlich bereits kurz nach Beginn des Mahlvorgangs amorphisiert vor. Nach knapp 4 min zeigt der neugebildete Reflex bei $4,1 \text{ nm}^{-1}$ die einsetzende Produktbildung an. Eine Minute später wird auch der Produktreflex bei $8,2 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar. Das Produkt bleibt im weiteren Verlauf des Mahlvorgangs stabil. Das Temperaturprofil geht mit dem Voranschreiten der Reaktion einher. In den ersten 4 min, in denen keine kristallinen Phasen beobachtet werden können, steigt die Temperatur um 4 K . Ab diesem Punkt setzt die Produktbildung ein und die Temperatur bleibt für eine Minute konstant. Anschließend erhöht sich die Temperatur um weitere 2 K , als im Diffraktogramm der zweite Produktreflex sichtbar wird.

In allen untersuchten Fällen konnte eine direkte Bildung des Cadmiumbenzylphosphonats aus den Reaktanten beobachtet werden. Es konnten keine Intermediate detektiert werden. In den Synthesen von CdBnP und Cd-3FBnP konnte am Anfang des Mahlvorgangs für einen kurzen Zeitraum der intensivste Reflex des Ausgangsstoffes Cadmiumacetat Dihydrat beobachtet werden. Sonst konnten keine Reaktanten detektiert werden. Womöglich liegen beide Ausgangsstoffe schon nach sehr kurzer Zeit nicht mehr in kristalliner Form vor. Durch das Mahlen bei 50 Hz sind die Reaktanten wahrscheinlich sehr schnell in einen amorphen Zustand übergegangen und können nicht mehr durch PXRD erfasst werden. Nach 4 min bis 6 min wird die Produktbildung anhand des ersten und intensivsten Reflexes sichtbar. Der zweite Reflex wird in allen drei Fällen ca. 1 min später im Diffraktogramm erkennbar. Daraus folgt, dass die Produktbildung aus einer amorphen Phase heraus erfolgt. Ebenfalls scheint die Produktbildung bzw. die

Kristallisation des Produktes in mehreren Schritten abzulaufen. Der erste Reflex rührt von der Anordnung der anorganischen Schichten und wird als erster sichtbar. Die Kristallisation des Produktes schließt demzufolge im ersten Schritt die grobe Anordnung der Metallatome und der Phosphonogruppen ein. Erst später findet die feine Anordnung der Atome im Kristallgitter statt. Die Temperaturverläufe für die Synthesen sind als graue Linien dargestellt. Allen drei Fällen ist gemeinsam, dass die Temperatur mit Beginn des Mahlvorgangs stetig ansteigt, bis die Kristallisation des Produktes beginnt. Danach hält sich die Temperatur auf dem erreichten Plateau. Somit geht die Produktbildung mit dem Erreichen der höchsten Temperatur einher. Die Temperaturprofile der Reaktionen korrelieren stark mit der chemischen Zusammensetzung und dem Grad der Kristallinität des Reaktionsgemisches.

Mechanochemie hat sich als wirksame Methode zur Darstellung einer Reihe von Cadmiumbenzylphosphonaten herausgestellt. Dank Mechanochemie konnten die neuen Verbindungen schnell und in hoher Ausbeute synthetisiert werden. Strukturlösung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen zeigte, dass alle vier Verbindungen typische Schichtstrukturen ausbilden. Der Fluorierungsgrad des Linkermoleküls wirkt sich auf den Abstand zwischen den einzelnen Schichten aus. Aufgrund des steigenden Raumanspruchs durch die Fluoratome vergrößert sich der Abstand zwischen den Schichten. *In situ* Untersuchungen zeigten, dass der mechanochemische Prozess von einer Temperaturerhöhung begleitet wird, wobei das Erreichen der höchsten Temperatur und das Einsetzen der Produktkristallisation zeitlich zusammenfallen. Die Temperaturkurve und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches korrelieren miteinander. Durch DVS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Adsorptionseigenschaften eines Cadmiumbenzylphosphonats durch die Wahl des Linkers beeinflusst werden können.

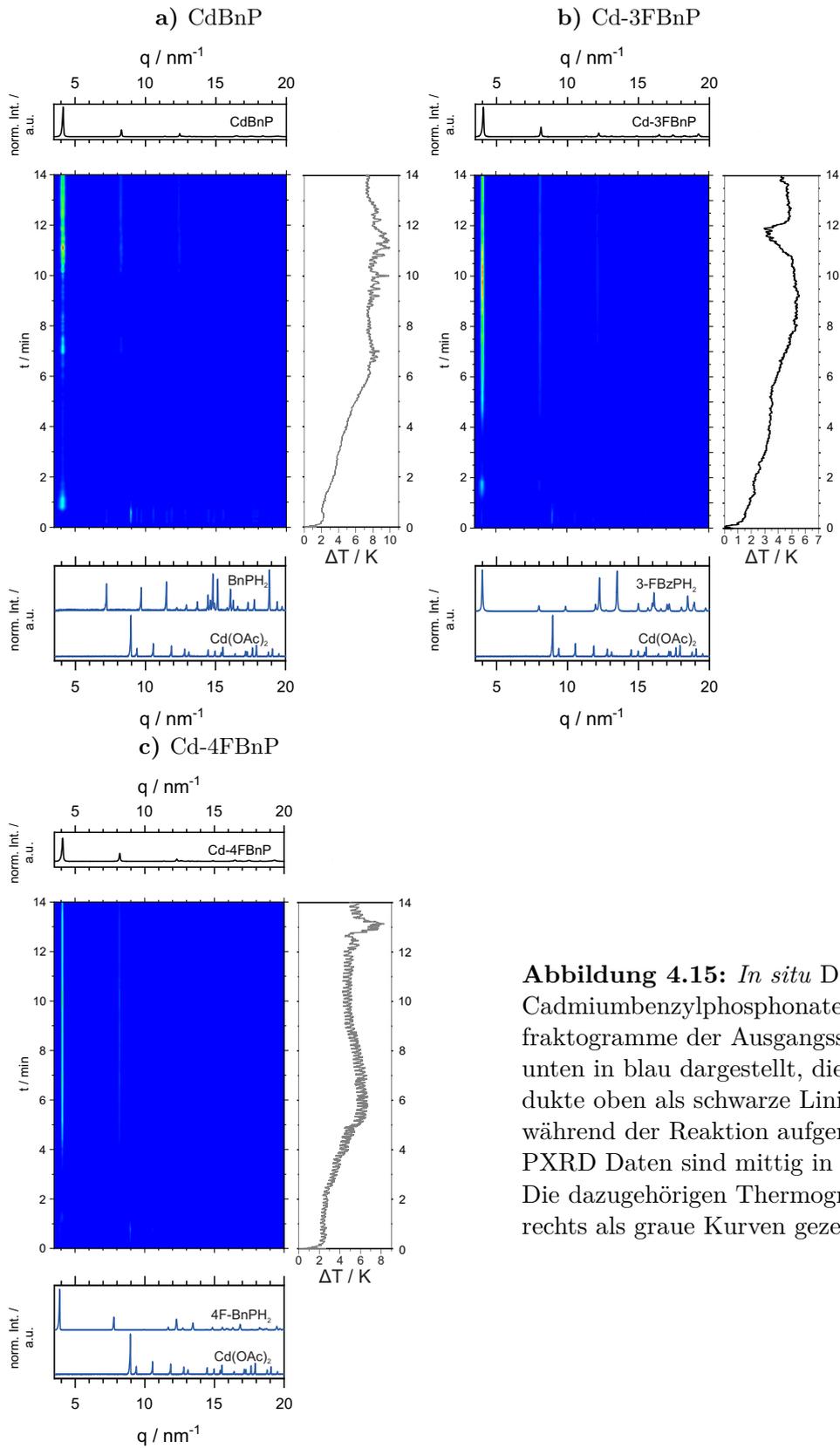
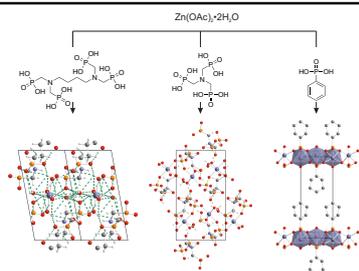


Abbildung 4.15: *In situ* Daten für die Cadmiumbenzylphosphonate. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau dargestellt, die der Produkte oben als schwarze Linien. Die während der Reaktion aufgenommenen PXRD Daten sind mittig in blau gezeigt. Die dazugehörigen Thermogramme sind rechts als graue Kurven gezeigt.

4.3 Zinkphosphonate



Wesentliche Aspekte:

- Zinkphosphonate mit drei unterschiedlichen Phosphonsäuren konnten mechanochemisch dargestellt werden.
- Die Synthesedauer von Zinkphosphonaten ist mit 30 min länger als die für die anderen Metallphosphonate, welche in dieser Arbeit untersucht wurden.
- Abhängig vom Liganden konnten unterschiedliche Strukturen, von 0D bis 3D aufgebaut werden.

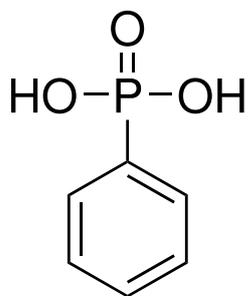


Abbildung 4.16: Strukturformel für Phenylphosphonsäure.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, dominieren Schichten und Säulen die Struktur motive in Metallphosphonaten. Durch vorherrschende Wasserstoffbrückenbindungen entstehen supramolekulare Netzwerke. Auch Zinkphosphonate bilden meist zweidimensionale Schichten.^{17,196,197} Um diese kompakten Strukturen aufzubrechen, gibt es unterschiedliche Ansätze. Ein vielversprechender Ansatz besteht darin, die Geometrie des Liganden anzupassen, indem Parameter wie Rigidität und Kettenlänge variiert werden. So können Phosphonogruppen, die an flexible organische Reste gebunden sind, die Bildung von Metallphosphonaten mit interessanten Strukturen erleichtern. Dabei hat sich vor allem die Verwendung von Poly- bzw. Tetrakisphosphonsäuren als erfolgsversprechend zur Darstellung dreidimensionaler und poröser Strukturen erwiesen.^{198,199}

In dieser Arbeit wurden mechanochemische Synthesen mit Phenylphosphonsäure

(PhPH_2 , s. Abb. 4.16) sowie mit zwei stickstoffbasierten Polyphosphonsäuren mit unterschiedlichen Längen der aliphatischen Ketten durchgeführt (s. Abb. 4.17). Zn^{2+} -Ionen in Form von Zinkchlorid oder Zinksulfat werden als effektive Co-Inhibitoren untersucht, die zusammen mit organischen Säuren als Hauptinhibitoren zum Schutz von Karbonstahl vor Korrosion eingesetzt werden können.^{200,201} Die Verbindung aus Polyphosphonsäuren als Liganden und Zn^{2+} -Ionen wurde ebenfalls eingehend untersucht. Die Kombination von Zn-Kationen und Phosphonsäuren führt zu einem synergetischen Effekt, der zu einer höheren Effektivität bei geringeren Konzentrationen führt.^{202–204} Aus diesen Gründen ist es von Interesse, sowohl neue Zinkphosphonate zu synthetisieren als auch die Synthese bereits bekannter Verbindungen zu vereinfachen und effizienter zu gestalten. In diesem Kapitel werden Ergebnisse der mechanochemischen Umsetzungen von Phenylphosphonsäure sowie Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ($\text{N}(\text{PH}_2)_3$) und Tetramethyldiamin-*N,N,N',N'*-tetrakis(methylphosphonsäure) (TDTMP) mit Zinkacetat Dihydrat vorgestellt.

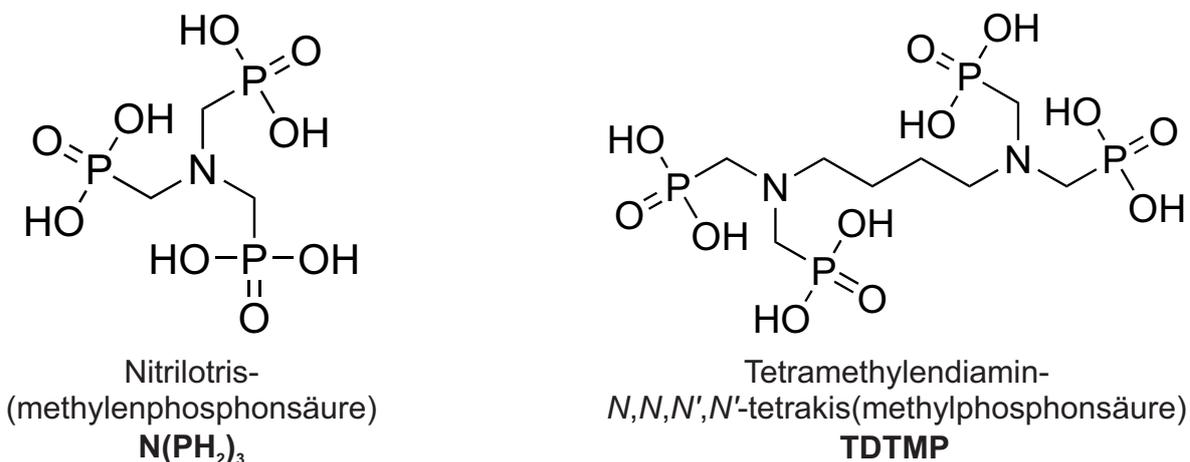


Abbildung 4.17: Strukturformeln der stickstoffbasierten Liganden, die zur Darstellung der Zinkphosphonate eingesetzt wurden.

4.3.1 Synthese und Strukturen

Für die Synthese der Zinkphosphonate wurde Zinkacetat Dihydrat als Metall-Precursor eingesetzt. Zinkacetat Dihydrat wurde mit der entsprechenden Phosphonsäure im Verhältnis 1 : 1 und im LAG-Verfahren unter Zusatz von Wasser vermahlen. Die Gesamteinwaage der Ausgangsstoffe betrug 600 mg. Die Mahlfrequenz betrug 50 Hz und die Mahldauer 30 min.

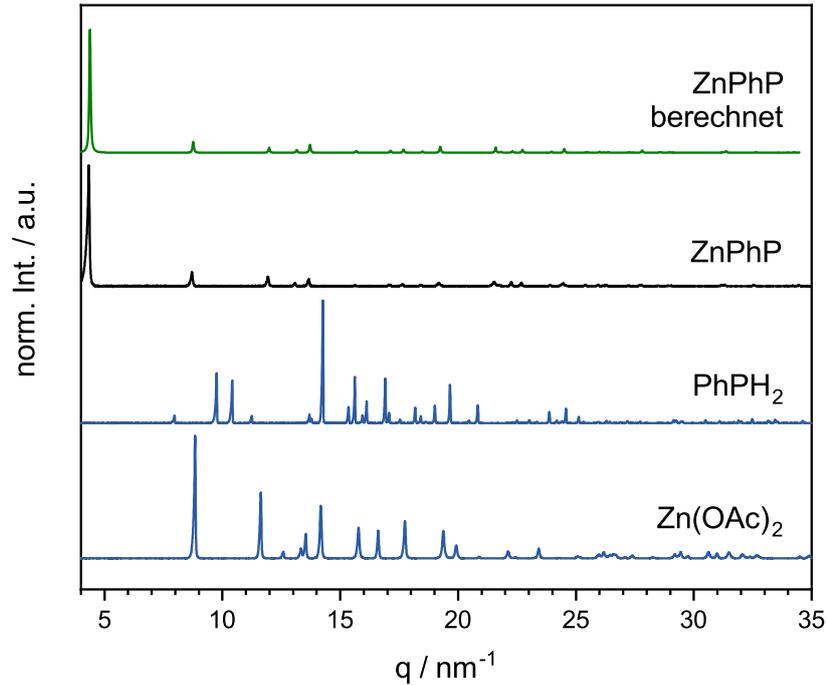


Abbildung 4.18: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und PhPH_2 sowie des Produktes ZnPhP und zugehöriger Literaturreferenz.

Wurde Zinkacetat mit Phenylphosphonsäure vermahlen, so konnte ein Zinkphenylphosphonat mit der Summenformel $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ (ZnPhP) erhalten werden. ZnPhP wurde erstmals 1989 von Alberti *et al.* erhalten. Alberti *et al.* synthetisierten das Metallphosphonat, indem die Lösung von ZnCl_2 und Phenylphosphonsäure zehn Tage bei 60°C gehalten wurde. Die erhaltenen kleinen Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.¹⁹⁶ Der Vergleich des Diffraktogramms des Zinkphenylphosphonats mit dem Diffraktogramm des Produkts der mechanochemischen Synthese ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Das Diffraktogramm des Produktes (Abb. 4.18, schwarze Linie) ist deckungsgleich mit dem des bekannten Zinkphenylphosphonats. Somit kann auf die erfolgreiche Synthese von ZnPhP mittels Mechanochemie geschlossen werden. Dadurch wurde die Reaktionszeit von 10 Tagen auf 30 min verkürzt und Lösungsmittel sowie Aufarbeitung eingespart. Außerdem weist das Produktdiffraktogramm keine Reflexe des Ausgangsstoffe auf. Dies weist auf einen vollständigen Umsatz hin. Das Zinkphenylphosphonat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmn2_1$. Wie auch in Abschnitt 4.2 erläutert, bildet das Zinkphenylphosphonat typische Schichtstrukturen aus. Die Zinkatome zusammen mit den Phosphonatgruppen bilden hierbei die anorganische Schicht aus, während die Phenylringe sich zwischen

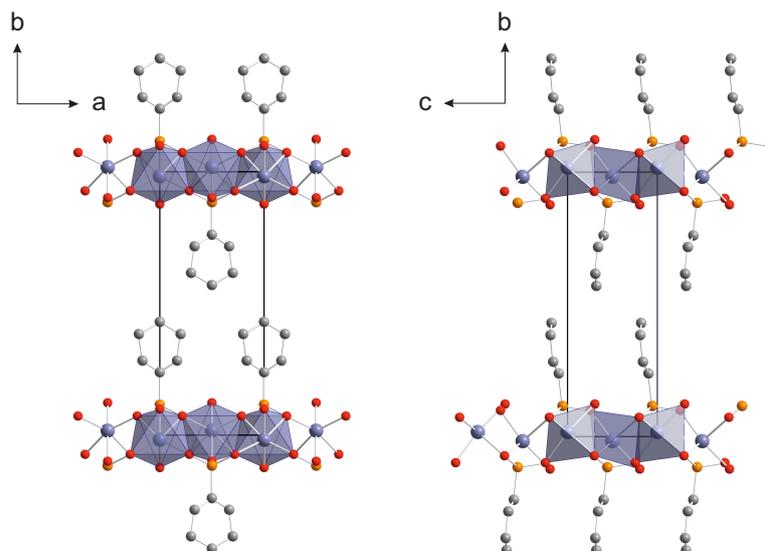


Abbildung 4.19: Die Struktur von ZnPhP entlang der a- bzw. c-Achse. Die anorganischen Schichten setzen sich aus ZnO_6 -Oktaedern zusammen. Lila: Zink, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

den Schichten befinden. Die Struktur des Zinkphenylphosphonats ist in Abb. 4.19 gezeigt. Die Zinkatome sind von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder koordiniert, wovon fünf von Phosphonatgruppen und eine von einem Wassermolekül stammen. Jeweils eine Phosphonatgruppe chelatisiert das Zinkatom mit zwei Sauerstoffatomen. Dieselben Sauerstoffatome koordinieren auch an angrenzende Zinkatome, wodurch eine anorganische Schicht entsteht. Die Phenylringe werden durch die chelatisierend-verbrückende Koordination in nächste Nähe zueinander gezwungen, was in der Fehlordnung der aromatischen Ringe resultiert.

Zur Erweiterung der Palette an Metallphosphonaten werden neben rigiden Linkern wie Benzyl- oder Phenylphosphonsäure auch Moleküle mit beweglichen Bindungen eingesetzt. Die Anzahl möglicher Koordinationsmodi und Verbrückungsmuster wird somit erhöht, was zur Bildung neuer Substanzen führen kann. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt dieser Arbeit Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ($\text{N}(\text{PH}_2)_3$) als Ligand eingesetzt. Die hohe Beweglichkeit und Anzahl an Phosphonogruppen machen diese spezielle Phosphonsäure zu einem interessanten Liganden für die Metallphosphonatsynthese.

Zinkacetat Dihydrat wurde in gleichen Anteilen mit Nitrilo-

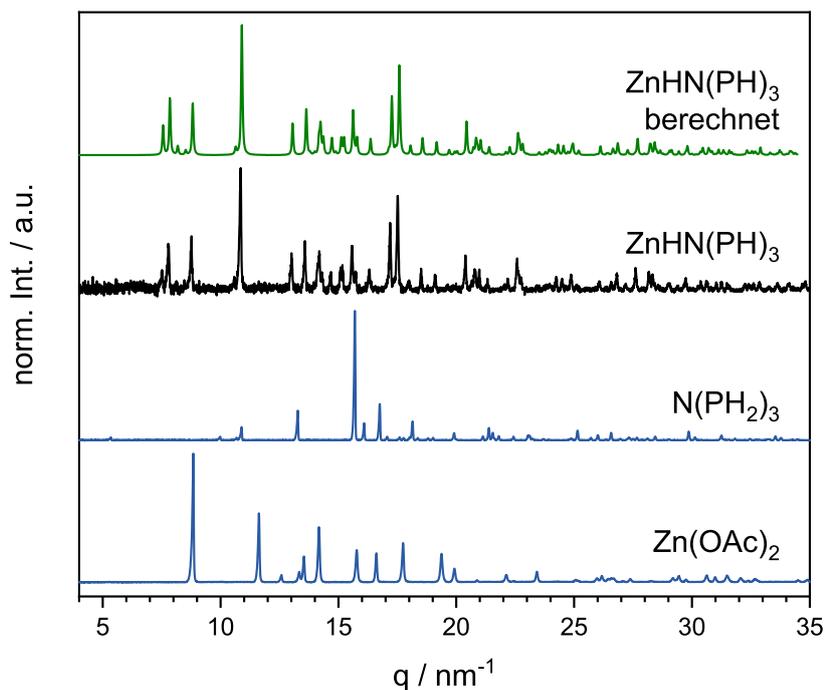


Abbildung 4.20: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und $\text{N}(\text{PH}_2)_3$ sowie des Produktes $\text{ZnHN}(\text{PH})_3$ und zugehöriger Literaturreferenz.

tris(methylenphosphonsäure) und unter LAG-Bedingungen vermahlen. Das Diffraktogramm des Produktes ist in Abb. 4.20 im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe sowie des bekannten Zink(nitrilotris(methylenphosphonats)). Das Zink(nitrilotris(methylenphosphonat)) ($\text{ZnHN}(\text{PH})_3$) wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Demadis aus Lösung dargestellt und 2005 publiziert.²⁰⁴

Das Diffraktogramm des Produktes aus der mechanochemischen Synthese (Abbildung 4.20, schwarze Linie) ist deckungsgleich mit dem des Produktes, das aus der lösungsbasierten Synthese erhalten wurde (Abbildung 4.20, grüne Linie). Somit führte die mechanochemische Synthese zur erfolgreichen Darstellung des bekannten Zinknitrilotris(methylenphosphonats). Da das Produktdiffraktogramm keine Reflexe der Ausgangsstoffe aufweist, kann von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden. Das Zinkphosphonat ist ein kettenförmiges Koordinationspolymer und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Ligand liegt in dieser Verbindung als Zwitterion vor - alle drei Phosphonogruppen sind einfach deprotoniert, während das Stickstoffatom protoniert vorliegt, sodass sich eine Gesamtladung von 2- ergibt. Die Zn^{2+} -Ionen sind von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die von drei Phosphonatgruppen und drei Wassermolekülen stammen. Zwei Sauerstoffatome von zwei Phosphonatgruppen

chelatisieren das Zn^{2+} -Ion in einem achtgliedrigen Ring, ein Sauerstoffatom von benachbarten Molekül $\text{N}(\text{PH}_2)_3$ koordiniert von der gegenüberliegenden Seite. Über die zwei Sauerstoffatome der Phosphonatgruppen sind die Zn^{2+} -Ionen miteinander zu Zick-Zack-Ketten verbunden.

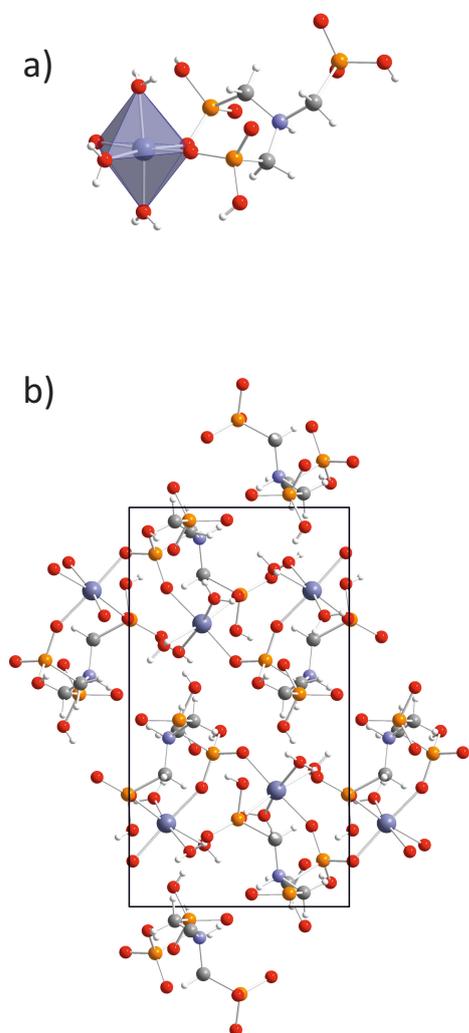


Abbildung 4.21: Die Struktur von $\text{ZnHN}(\text{PH})_3$. a) Koordinationsumgebung des Zn-Atoms in $\text{ZnHN}(\text{PH})_3$. b) Kettenstruktur des Zinkphosphonats $\text{ZnHN}(\text{PH})_3$. Lila: Zink, blau: Stickstoff, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Die dritte Phosphono-Einheit koordiniert nicht, wodurch sich insgesamt eindimensionale Ketten ergeben. Die Struktur des Zink(nitrilotris(methylenphosphonats)) ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Die einzelnen Ketten sind nur durch eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbrückt.

Wasserstoffbrückenbindungen spielen in Phosphonatverbindungen eine enorme Rolle. Protonierte Phosphonogruppen können hierbei als Donoren fungieren, deprotonierte Phosphonogruppen als Akzeptoren und vorhandene Wassermoleküle können beide Rollen annehmen. In Tetramethyldiamin-*N, N, N', N'*-tetrakis(methylphosphonsäure) (TDTMP, s. auch Abb. 4.17) sind neben vier Phosphonogruppen, die als Protonendonatoren bzw. -akzeptoren fungieren können, auch zwei Stickstoffatome vorhanden. In Verbindungen liegt die Phosphonsäure meist als Zwitterion vor - jede der vier Phosphonogruppen ist einfach deprotoniert, während beide Stickstoffatome einfach protoniert sind und es sich dadurch eine Gesamtladung von 2- ergibt. Zum Erreichen der Elektroneutralität wird demzufolge ein Gegenion mit einer Ladung von 2+ benötigt.

TDTMP wurde in der mechanochemischen Synthese mit Zn^{2+} umgesetzt. Dafür wurden die Ausgangsstoffe im Verhältnis 1 : 1 unter Zusatz von Wasser 30 min miteinander vermahlen. Das Diffraktogramm des Produkts ist in Abbildung 4.22

zu sehen (schwarze Linie). Der Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms mit denen

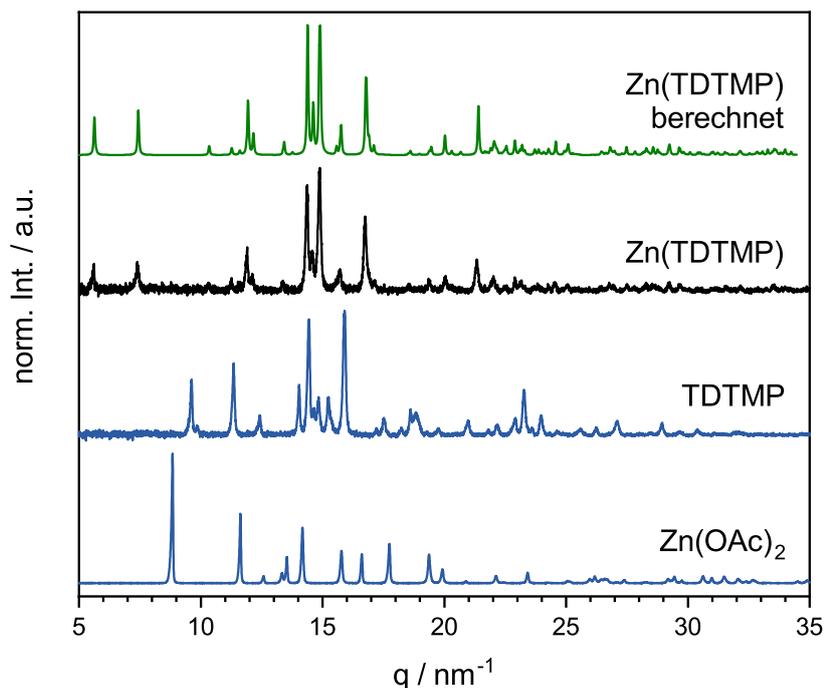


Abbildung 4.22: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und TDTMP sowie des Produktes $\text{Zn}(\text{TDTMP})$ und zugehöriger Literaturreferenz.²⁰⁵

der Ausgangsstoffe zeigt, dass keine Reflexe der Ausgangsstoffe im Produktdiffraktogramm zu sehen sind. Das deutet auf einen vollständigen Umsatz hin. Das Produkt der Synthese wurde als das Zinkphosphonat $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{TDTMP}$ identifiziert. Die Synthese und Struktur der Verbindung wurden 2009 von Demadis *et al.* beschrieben.²⁰⁵ Das Material wurde damals in einer sauren wässrigen Synthese aus Lösung aus ZnCl_2 und TDTMP gewonnen.

Auffällig an der Struktur der Verbindung ist, dass die $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Kationen und die TDTMP^{2-} -Anionen separiert vorliegen. Die einzelnen Dikationen und Dianionen werden durch ein aufwendiges Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Das $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Kation ist an insgesamt 14 Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Zwei der Wasserstoffbrückenbindungen werden zum benachbarten $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Kation aufgebaut, sodass eine eindimensionale Kette entsteht. Die übrigen zwölf Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich zwischen dem $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Kation und den Phosphonatgruppen, wodurch die typische Schichtstruktur aufgebaut wird. Bei einer Synthese aus Lösung kann die reduzierte Basizität der Phosphonat-Sauerstoffatome für die Abwesenheit der direkten Koordination verantwortlich sein. Für dasselbe Verhalten während einer mechanochemischen Synthese gibt es bisher keine zufriedenstellende Erklärung. Die Struk-

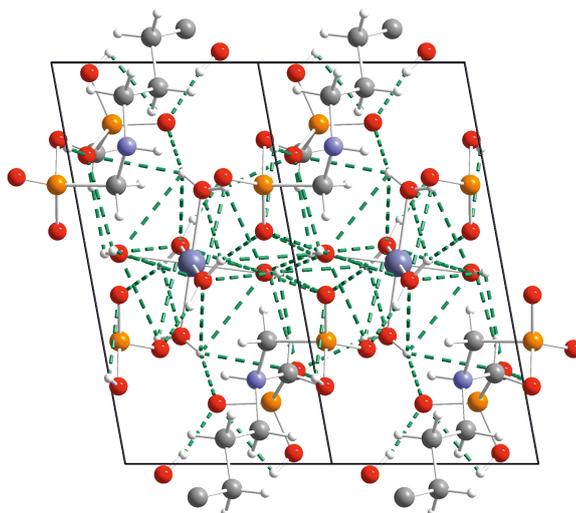
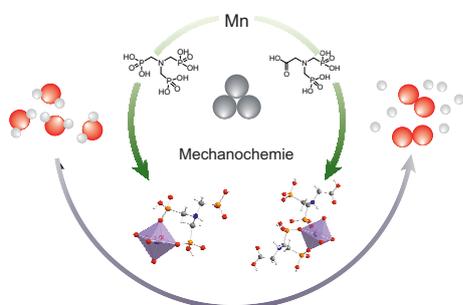


Abbildung 4.23: Die Struktur von $\text{Zn}(\text{TDTMP})$. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - und TDTMP^{2-} -Ionen sind nur durch Wasserstoffbrückenbindungen (grün gestrichelte Linien) miteinander verbunden. Lila: Zink, blau: Stickstoff, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

tur sowie das Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen in ist Abb. 4.23 abgebildet.

Anhand dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, dass die mechanochemische Synthese eine effektive Alternative zu lösungsbasierten Synthesemethoden darstellt. Es konnten drei unterschiedliche (Poly)Phosphonsäuren erfolgreich mit Zinkacetat Dihydrat zu Zinkphosphonaten umgesetzt werden. Es war möglich, verschiedene Strukturen von zweidimensionalen Schichten über eindimensionale Ketten bis hin zu ionischen Verbindungen über Mechanochemie aufzubauen.

4.4 Manganphosphonate mit stickstoffbasierten Liganden



I. Akhmetova, K. Schutjajew, M. Wilke, A. Buzanich, K. Rademann, C. Roth, F. Emmerling, *J. Mater. Sci.* **2018**, *21*, 13390 – 13399.

I. Akhmetova[‡], H. Kulla[‡], S. Haferkamp[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, K. Rademann, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5930–5933.

Wesentliche Aspekte:

- Zwei Manganphosphonate mit stickstoffhaltigen Liganden wurden mechanochemisch dargestellt.
- Die Kristallstruktur der neuen Verbindung Mangan(bis(carboxymethyl)iminodi(methylphosphonat)) $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ wurde aus Röntgenpulverdaten gelöst.
- Die Reaktionen wurden mithilfe der Methodenkopplung XRD und Thermographie *in situ* verfolgt.
- Die Temperatur im Reaktionsgefäß korreliert direkt mit der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsmischung.
- Die Eignung der Verbindungen als Katalysator für OER wurde getestet.

Um die Palette an möglichen Strukturen für die Metallphosphonate zu erweitern, können neben mono- auch multidentate Liganden verwendet werden. Liganden mit mehreren Phosphonsäuregruppen sind durch ihre Mehrzähigkeit in der Lage, Metallatome in allen Raumrichtungen zu verbrücken. Somit können mit solchen Liganden potentiell dreidimensionale Strukturen aufgebaut werden (s. Unterabschnitt 2.2.2 auf

S. 16). Als Vertreter von polydentaten Liganden wurden in dieser Arbeit zwei stickstoffhaltige Phosphonsäuren gewählt: (Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ($N(\text{PH}_2)_3$) und *N,N*-Di(phosphonomethyl)glycin ($N(\text{PH}_2)_2\text{AH}$). Die Strukturformeln sind in Abb. 4.24 gezeigt. Es handelt sich in beiden Fällen um Phosphonsäure-Derivate der Nitrilotriessigsäure, die für ihre stabilen Komplexe mit Übergangsmetallen wie Cu^{2+} , Ni^{2+} und Fe^{2+} bekannt ist. Phosphonsäuren haben allgemein eine größere Säurestärke als Carbonsäuren. Deswegen ist es anzunehmen, dass das Bestreben der Phosphonsäuren, an Metallionen zu koordinieren, ausgeprägter sein wird als bei ihren Carbonsäureanaloge. Das zentrale Stickstoffatom ist ebenfalls eine potentielle Koordinationsstelle an ein Metallatom. Da die Phosphono- und Carboxygruppen frei um die C-C-Bindung rotierbar sind, können mit dieser Art von Liganden vielfältige Strukturen aufgebaut werden. 2002 wurden von Cabeza *et al.* zwei Manganphosphonate mit $N(\text{PH}_2)_3$ synthetisiert und beschrieben.²⁰⁶ Auch Verbindungen mit Zink^{204,207}- und Cobalt-Ionen²⁰⁸ sind bekannt. In dieser Arbeit wurden beide Phosphonsäuren mechanochemisch zu

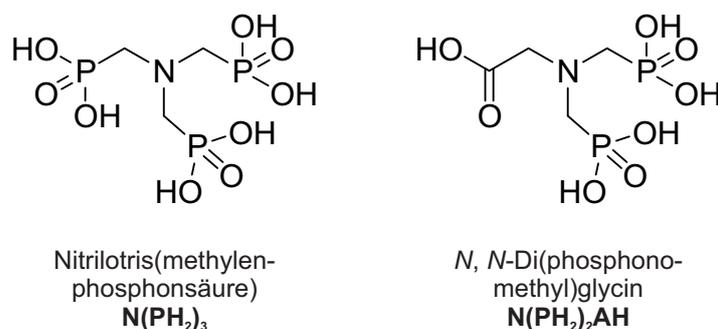


Abbildung 4.24: Strukturformeln der in diesem Kapitel verwendeten Liganden zur Synthese von Metallphosphonaten.

zwei Manganphosphonaten umgesetzt. Die Struktur der Verbindung aus Mangan und *N,N*-Di(phosphonomethyl)glycin ist neu und wurde aus PXRD Daten gelöst. Beide Mn-Phosphonate weisen eine kettenförmige Struktur auf. Die Synthesen wurden am Synchrotron *in situ* untersucht und es wurde ein dreistufiger Mechanismus für die Bildung der Manganphosphonate gefunden (für den *in situ*-Aufbau s. auch Abschnitt 4.1 auf S. 59). Nach der Synthese wurden die Manganphosphonate an Luft kalziniert und mit Cyclovoltammetrie (S. 56) auf ihre Eignung als Katalysatoren für OER (oxygen evolution reaction) geprüft.

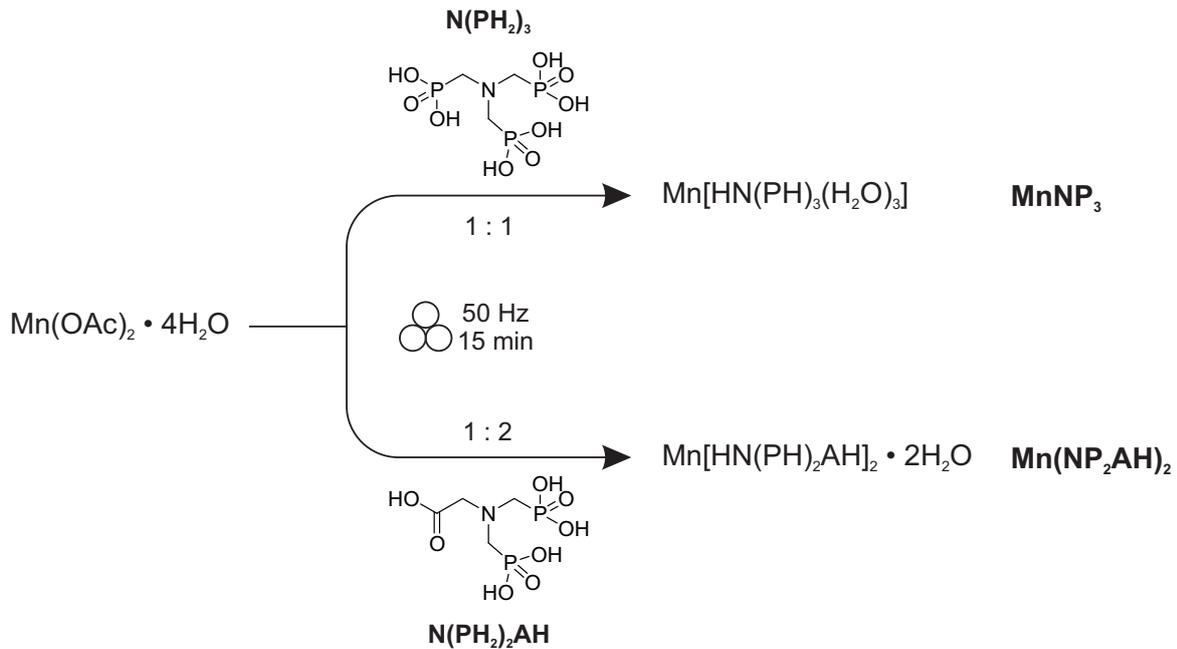


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der durchgeführten Reaktionen zur Synthese von MnNP_3 und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$.

4.4.1 Synthese und Strukturen

Die Synthese von Manganmono(nitrilotris(methylphosphonat)) (MnNP_3) und Manganbis(*N*-(carboxymethyl)iminodi(methylphosphonat)) ($\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$) ist in Unterabschnitt 3.2.2 auf Seite 45 beschrieben. In beiden Fällen ist der Zusatz von geringen Mengen Wasser notwendig, um ein kristallines Produkt zu erhalten. Vergleiche der Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe und der Produkte sind in den Abbildungen A.5 und A.6 abgebildet. Synthesen mit anderen Flüssigkeiten wie Ethanol, Essigsäure oder Isopropanol führten zu keiner Umsetzung. Da es sich bei beiden Produkten um Verbindungen handelt, die neben dem Metall und dem Phosphonatliganden noch zusätzliche Wassermoleküle enthalten, kann es sein, dass der Zusatz von Wasser zur Synthese die Produktbildung deswegen begünstigt. Die Wassermoleküle in der Produktstruktur könnten aber ebenfalls aus dem Reaktanten Mangan(II)-acetat stammen, das als Tetrahydrat eingesetzt wird. Ebenfalls ist es denkbar, dass das eingeschlossene Wasser von an der Oberfläche der Ausgangsstoffe adsorbiertem Wasser stammt. Die Struktur von MnNP_3 ist bekannt. MnNP_3 wurde 2002 von Cabeza *et al.* in einer hydrothermalen Synthese dargestellt und anschließend charakterisiert und beschrieben.²⁰⁶ 2015 wurde eine dazu isomorphe Co-haltige Verbindung synthetisiert und

charakterisiert.²⁰⁸ Eine mechanochemische Syntheseroute, die zu dieser Co-Verbindung führt, konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Tabelle 4.2: Kristallstrukturparameter für MnNP_3 ²⁰⁶ und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ sowie Verfeinerungsparameter für $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$.

	MnNP_3	$\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$	
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_{16}\text{MnNO}_{12}\text{P}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{MnNO}_{18}\text{P}_4$	
Kristallsystem	monoklin	triklin	
	berechnet ²⁰⁶	gemessen	
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
V / Å ³	1315,75	1318,29	552,806
a / Å	9,2834	9,2846	5,58906(11)
b / Å	16,027	16,0685	10,6986(3)
c / Å	9,7742	10,1939	9,6342(3)
α / °			103,310(2)
β / °	115,209	119,91	80,652(2)
γ / °			94,122(2)
R_{wp}			3,30
R_{Bragg}			1,07
GOF			2,57

Struktur des Manganmono(nitrilotris(methylphosphonats)) MnNP_3 ²⁰⁶

MnNP_3 ist ein Koordinationspolymer, das aus eindimensionalen Ketten besteht. Die Kristallstruktur ist isomorph zu der analogen Co-haltigen Verbindung, die von Guan und Wang synthetisiert und charakterisiert wurde²⁰⁸ und ist in Abb. 4.27a entlang der b-Achse dargestellt. In MnNP_3 verdrängt das Mn-Ion zwei Wasserstoffatome des Liganden. Jede der Phosphonsäuregruppen liegt in der Verbindung einfach protoniert vor. Ebenfalls ist das Stickstoffatom protoniert. Der Ligand liegt als Zwitterion vor. Das Mangan-Ion ist in einem verzerrten Oktaeder von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

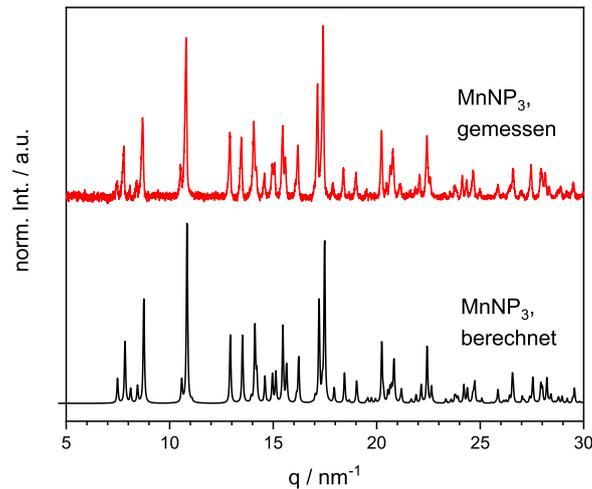


Abbildung 4.26: Gemessene und errechnete Röntgenpulverdiffraktogramme für das Manganphosphonat MnNP_3 . Der Untergrund wurde mithilfe der Software EVA abgezogen.

Das Koordinationspolyeder ist in Abbildung 4.27b dargestellt. Drei der Sauerstoffatome werden von drei Phosphonogruppen aus zwei Liganden bereitgestellt. Einer der Liganden ist zweifach an das Metallion koordiniert. Drei Wassermoleküle vervollständigen die Koordinationssphäre des Metalls. Die Mn-O-Bindungen liegen im Bereich von 2,118 Å bis 2,202 Å und die Bindungswinkel sind nah den idealen Winkeln im Oktaeder. Die einzelnen MnO_6 -Oktaeder bilden Zick-Zack-Ketten entlang der b-Achse. Die Metallatome sind auf zwei Arten miteinander verbrückt. Eine kurze Verbindung entsteht durch eine einzige Phosphonogruppe, die mit zwei Sauerstoffatomen an zwei verschiedenen Metallionen koordiniert. Die zweite Verbrückung wird durch zwei Phosphonogruppen derer Liganden aufgebaut, die an zwei verschiedene Metallionen koordinieren. Dementsprechend ist der Ligand im $\eta^3\text{-}\mu_2$ -Koordinationsmodus gebunden. Nur drei der Sauerstoffatome des Liganden koordinieren an Metallatome. Drei weitere Sauerstoffatome liegen protoniert und frei vor. Die letzten drei Sauerstoffatome dienen als Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen. Per Wasserstoffbrückenbindungen werden die einzelnen Ketten miteinander verknüpft. Durch das ausgebaute Netz an Wasserstoffbrückenbindungen erscheint MnNP_3 wie eine Schichtverbindung mit korrugierten Schichten entlang der ab-Ebene. Diese Schichten sind aber aus einzelnen Ketten aufgebaut.

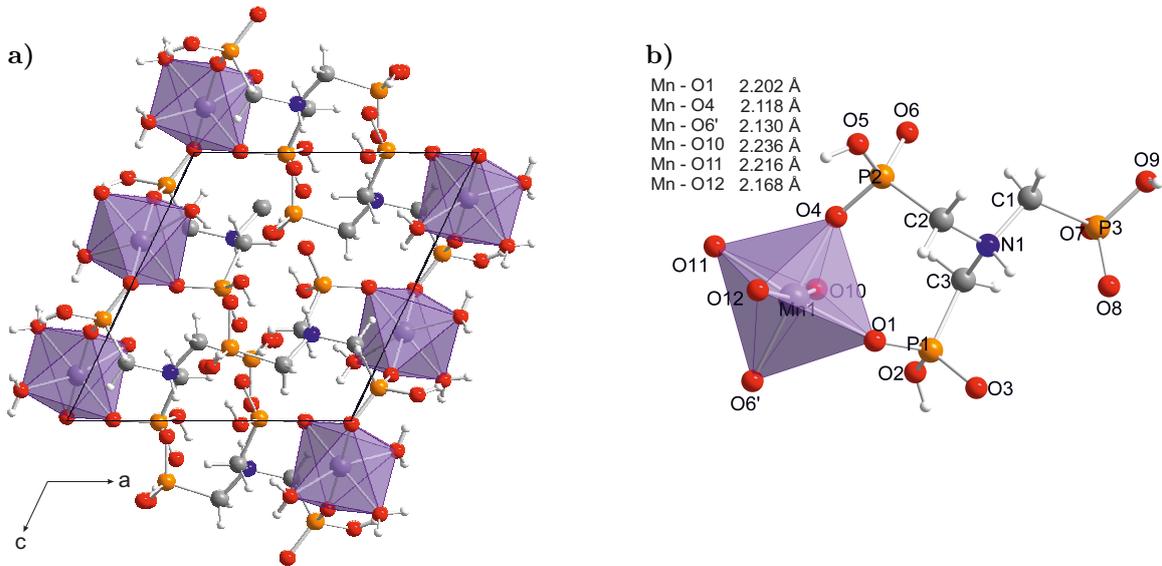


Abbildung 4.27: a) Kristallstruktur entlang der b-Achse und b) Koordinationsoktaeder für die Mn^{2+} -Ionen in $MnNP_3$. Lila: Mangan, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

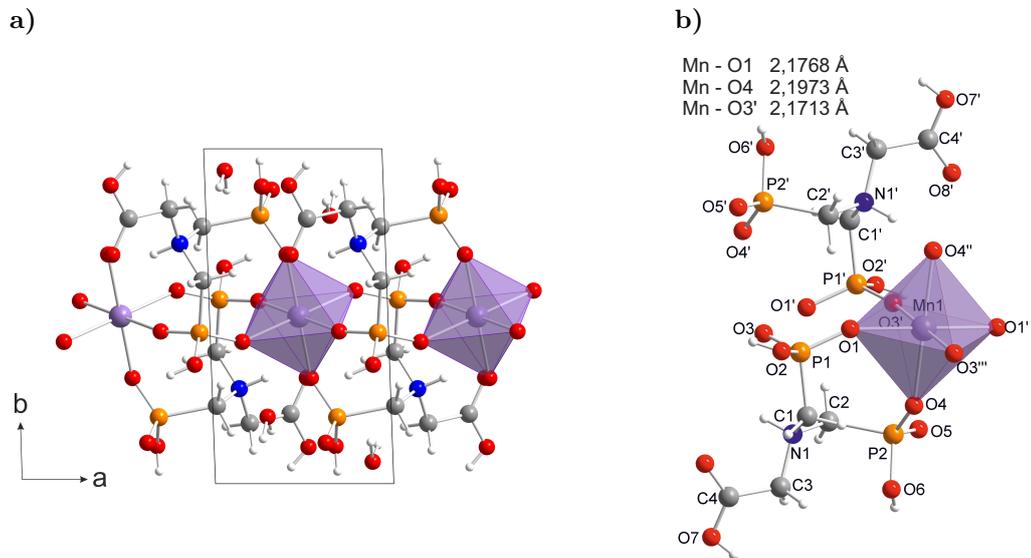


Abbildung 4.28: a) Kristallstruktur und b) Koordinationsoktaeder für die Mn^{2+} -Ionen in $Mn(NP_2AH)_2$. Lila: Mangan, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Struktur des Manganbis(*N*-(carboxymethyl)iminodi(methylphosphonats)) $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$

Die Kristallstruktur von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ wurde aus Röntgenpulverdaten bestimmt und ist in Abbildung 4.28a entlang der *c*-Achse dargestellt. Die abschließende Rietveld-Verfeinerung ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.5 aufgeführt. $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Parameter der Einheitszelle finden sich in Tabelle 4.2. Die Stöchiometrie der Verbindung ist 1:2, d.h. es gibt zwei Ligandenmoleküle pro Metallion. Der Ligand liegt hier ebenfalls als Zwitterion vor: Beide Phosphonogruppen sind einfach deprotoniert, während das N-Atom protoniert ist. Das Mn^{2+} -Ion wird durch sechs Sauerstoffatome in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Alle Sauerstoffatome werden durch Phosphonogruppen des Liganden bereitgestellt. Die Carboxygruppe des Liganden ist protoniert und nicht an der Koordination beteiligt. Zwei Phosphonogruppen von zwei verschiedenen Liganden verbinden die Oktaeder in der Mittelebene, wodurch achtegliedrige Ringe zwischen den Metallionen gebildet werden. Zusätzlich chelatisieren beide Liganden die Metallzentren an den Scheitelpunkten der Oktaeder, wodurch Mn1-O1-P1-C1-C1-N1-C2-P2-O4-Ringe entstehen. Diese Art der Verbindung tritt nur in einer Richtung auf. Folglich besteht die Struktur aus eindimensionalen Ketten.

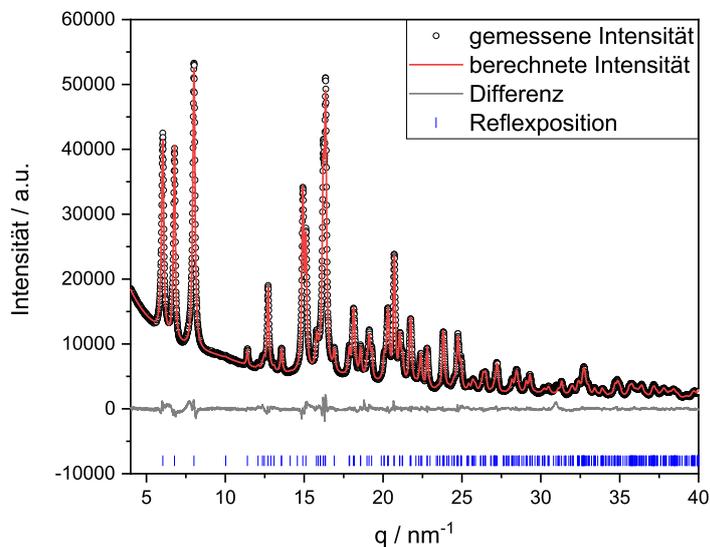


Abbildung 4.29: Rietveld-Verfeinerung für die Struktur von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ist in Abhängigkeit vom Streuvektor q aufgetragen. Dargestellt sind: gemessene Intensität (schwarze Kreise), berechnete Intensität (rote Linie), Differenzkurve (graue Linie), Reflexposition (blaue Striche).

4.4.2 *In situ* Untersuchungen der Synthesen von MnNP_3 und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$

Die mechanochemischen Synthesen wurden *in situ* mit Synchrotron-XRD und Thermographie untersucht (s. auch Abschnitt 4.1). Hierfür wurden speziell angefertigte miniaturisierte PMMA-Becher verwendet. Die Einwaage an Ausgangsstoffen betrug insgesamt 200 mg, das Volumen an zugesetztem Wasser 30 μl . Bei den Synthesen *in situ* wurde nur eine Edelstahlkugel ($\phi = 10$ mm, $m = 4$ g) zum Mahlen verwendet. Bei der Synthesen im miniaturisierten Mahlbecher werden dieselben Produkte gebildet wie im Stahlbecher. Die *in situ* Daten für die Bildung der Manganphosphonate sind in Abbildung 4.30 gezeigt.

In Abbildung 4.30a sind die Daten für die *in situ* Untersuchung der Synthese von MnNP_3 abgebildet. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau, die der Produkte oben in schwarz dargestellt. In der 2D-Darstellung der zeitaufgelösten Diffraktogramme ist ersichtlich, dass die Reflexe der Ausgangsmaterialien am Anfang des Mahlvorgangs vorliegen. In dieser Phase, die rund 2,5 min andauert, sind vor allem die Reflexe der Nitrilotris(methylenphosphonsäure), zum Beispiel bei $q = 15,6$ und $16,0 \text{ nm}^{-1}$, zu sehen. Nach einer sehr kurzen Zwischenphase, in der $\text{N}(\text{PH}_2)_3$ und das Produkt nebeneinander vorliegen (ca. 5 s), verschwinden die Reflexe der Reaktanten rasch. Die Bildung des Produkts wird durch das Auftreten der intensiven Reflexe bei $q = 10,7$, $17,2$ und $17,5 \text{ nm}^{-1}$ angezeigt. Da keine Reflexe der Ausgangsstoffe mehr im Diffraktogramm am Ende der Reaktion enthalten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktanten vollständig umgesetzt wurden. Der Temperaturverlauf der Reaktion ist in Abb. 4.30a rechts als graue Kurve zu sehen. Die Temperatur des Mahlbechers steigt in den ersten 2 min um 3 K. In dieser Zeit sind in den Röntgendiffraktogrammen nur die Ausgangsstoffe der Reaktion zu sehen. Im kurzen Zeitintervall zwischen 2 min bis 2,5 min ist sprunghafter Temperaturanstieg um weitere 3,7 K zu beobachten. Das Ende dieser Phase korreliert mit dem Auftreten der ersten Produktreflexe in den *in situ* Diffraktogrammen. Somit kann der rasche Temperaturanstieg mit der chemischen Reaktion in Zusammenhang gebracht werden. Danach steigt die Temperatur weiter an, bis sie nach insgesamt 4,5 min ein Plateau erreicht. Die gesamte Temperaturdifferenz am Ende des Mahlvorgangs beträgt $\Delta T = 11$ K. Der letzte Temperaturanstieg kann mit der voranschreitenden Produktkristallisation begründet werden. Nach Abschluss der Produktbildung sind keine Temperaturänderungen mehr zu beobachten.

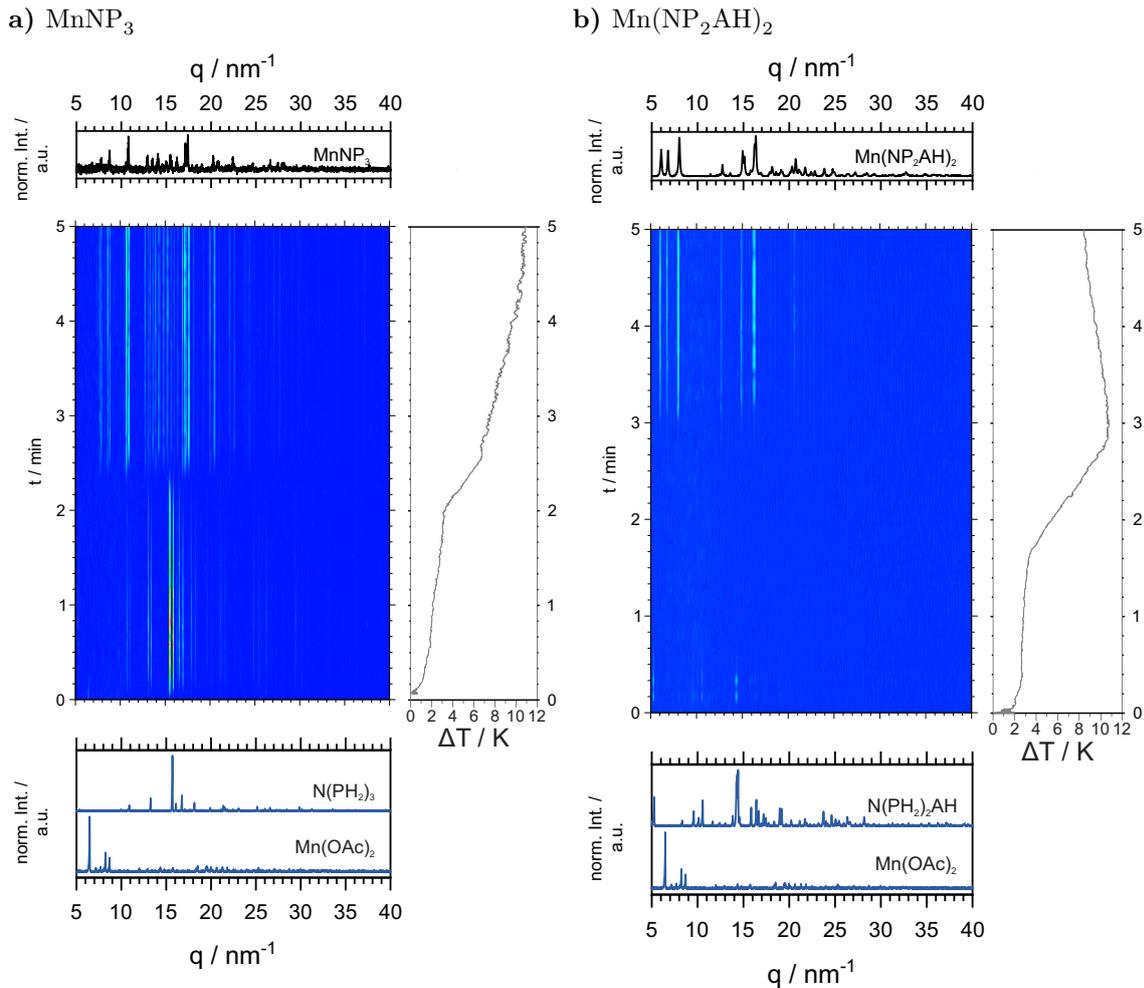


Abbildung 4.30: *In situ* Daten für mechanochemische Synthese der stickstoffhaltigen Manganphosphonate. a) Die mechanochemische Synthese von MnNP_3 . b) Die mechanochemische Synthese von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau dargestellt, die der Produkte oben als schwarze Linien. Die während der Reaktion aufgenommenen PXRD Daten sind mittig in blau gezeigt. Die dazugehörigen Thermogramme sind rechts als graue Kurven abgebildet.

In Abbildung 4.30b ist die 2D-Darstellung der Diffraktogramme sowie die dazugehörige Temperaturkurve während der Synthese von $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ dargestellt. Die anfänglichen Reflexe, die zu den Ausgangsmaterialien gehören, verschwinden nach 30 s Mahlen. In den nächsten 2,5 min sind keine Reflexe im PXRD sichtbar. Der zweite Reaktionsschritt enthält demzufolge keine kristallinen Phasen. Der dritte und letzte Schritt setzt nach einer Mahldauer von 3 min ein und ist durch die Reflexe bei $q = 5,97 \text{ nm}^{-1}$ und $7,96 \text{ nm}^{-1}$ gekennzeichnet. Diese zeigen eindeutig die Produktbildung an. Weitere Reflexe bei $q = 14,86 \text{ nm}^{-1}$ und $16,19 \text{ nm}^{-1}$ treten ein wenig später

im Diffraktogramm auf. Diese Reflexe rühren von den Atomebenen, die durch die Sauerstoffatome der MnO_6 -Oktaeder gebildet werden. Deswegen wird vermutet, dass im Verlauf der Reaktion erst die Ligandenmoleküle und Metallatome grob angeordnet werden, bevor die Koordination an das Metall erfolgt und die endgültige Struktur ausgebildet wird. Die Thermogramme der Reaktion sind in Abb. 4.30b als graue Kurve gezeigt. In den ersten 1,5 min steigt die Temperatur langsam um 3,5 K. Im Röntgendiffraktogramm ist in dieser Zeit die Auflösung der kristallinen Produkte zu beobachten. Darauf folgt eine Zeitspanne von weiteren 1,5 min, in denen die Temperatur um weitere 7,2 K steigt. Am Ende dieser Phase und am Punkt der höchsten Temperatur setzt nun die Bildung des kristallinen Produktes ein, wie aus den Diffraktogrammen ersichtlich ist. Somit korreliert die Temperaturerhöhung mit der chemischen Reaktion und der Produktbildung. Abschließend sinkt die Temperatur wieder, sodass sich die gesamte Temperaturänderung nach Ablauf der 5 min Mahldauer auf $\Delta T = 8,5 \text{ K}$ beläuft.

4.4.3 Thermische Behandlung

EXAFS-Messungen wurden durchgeführt, um die Koordinationsumgebung um die Mangan-Ionen zu validieren. Die EXAFS-Spektren sind in Abb. 4.31 im k- und im Realraum dargestellt, und die Fit-Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Für das Mangannitritoltris(methylphosphonat) MnNP_3 wird für die erste Koordinationssphäre Koordinationszahl (CN) von 5-6 beobachtet (Tabelle 4.3, obere Reihe). Dies wird auch durch die simulierten Streupfade in den Abständen von 2,12 Å und 2,23 Å bestätigt (Tabelle 4.3). Für $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ findet sich an der ersten Schale eine Koordinationszahl von 6 (Tabelle 4.3, untere Reihe). Dies wird auch durch den simulierten Mn-O-Streupfad in einem Abstand von 2,18 Å bestätigt. Die zweite Koordinationssphäre konnte ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Simulation angepasst werden. Es wird eine Koordinationszahl von 2 beobachtet (Abb. 4.31, untere Reihe), was durch den simulierten Streupfad (Mn-P) in einem Abstand von 3,6 Å bestätigt wird. Die EXAFS-Spektren sind konsistent mit der Kristallstruktur der Verbindungen, die Mn-Atome in oktaedrischer Umgebung von 6 Sauerstoffatomen enthalten.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, können über Kalzinierung von Metallphosphonaten katalytisch aktive Spezies erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden beide Manganphosphonate bei 600 °C für 1 h kalziniert. Das Verhalten der Proben beim Erhitzen wurde mithilfe DTA/TG-Analysen untersucht. Die entsprechenden DTA/TG-Kurven sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Für die Messungen wurde ein offener Al_2O_3 -

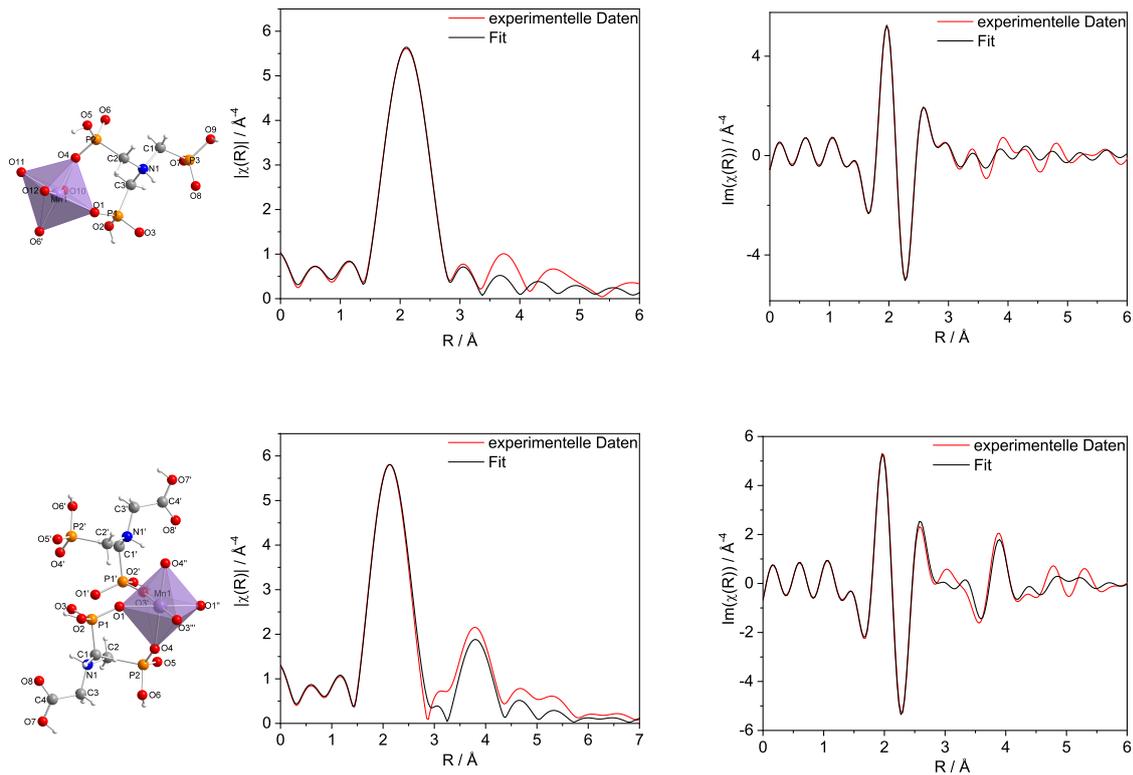


Abbildung 4.31: EXAFS-Spektren, gemessen an der Mn K-Kante, sowohl im k - als auch Realraum für die Verbindungen MnNP_3 (obere Reihe) und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ (untere Reihe).

Tiegel verwendet. Die Temperatur wurde mit einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} erhöht. In Abbildung 4.32a sind die Ergebnisse der DTA-TG-Messungen für MnNP_3 zu sehen. Bei einer Temperatur von $173 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt ein endothermer Vorgang ein, der mit einem Massenverlust von rund $15,6 \%$ einhergeht. Bei einer Molmasse des Metallphosphonats von $406,02 \text{ g mol}^{-1}$ ist dieser Schritt auf die Dehydratation der Verbindung und entsprechend den Verlust der drei koordinierten Wassermoleküle zurückzuführen. Nitrilotris(methylenphosphonsäure) zersetzt sich beim Erhitzen ab einer Temperatur von $215 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer Temperatur von $414 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein exothermes Ereignis beobachtet, das auf die beginnende Zersetzung der organischen Anteile bezogen werden kann. Bei der Endtemperatur von $796,4 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der gesamte Massenverlust $29,9 \%$.

Die Ergebnisse der DTA-TG Messung für $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ sind in Abb. 4.32b dargestellt. Der erste Massenverlust findet im Temperaturbereich von $58,0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $161,3 \text{ }^\circ\text{C}$ statt und beträgt $2,6\%$. Dieser Prozess wird von einem endothermen Vorgang begleitet und ist auf die Dehydratation des Manganphosphonats zurückzuführen. Zwischen

Tabelle 4.3: EXAFS Fit-Parameter für MnNP_3 und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$. N beschreibt die Entartung der Streupfade bei jedem spezifischen interatomaren Abstand. Die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (root-mean-square error, RMSE) wurde ebenfalls berechnet und beträgt $\text{RMSE} = 0,303$ für MnNP_3 und $0,02536$ für $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$.

Probe	Streupfad	N	$R_{\text{model}} / \text{Å}$	$R_{\text{fit}} / \text{Å}$	$R_{\text{diff}}^2 / \text{Å}$
MnNP_3	Mn-O4	2	2,124	2,070	0,002916
	Mn-O12	1	2,168	2,113	0,003025
	Mn-O1	2	2,209	2,155	0,002916
	Mn-O10	1	2,236	2,182	0,002916
	Mn-O6-P2	2	3,442	3,387	0,003025
	Mn-O4	1	3,443	3,388	0,003025
$\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$	Mn-O3	6	2,1818	2,20716	0,00064313
	Mn-P2	2	3,4372	3,46256	0,00064313
	Mn-O4-P2	4	3,5629	3,58826	0,00064313
	Mn-O1-P1	4	3,6111	3,63646	0,00064313
	Mn-O3-P1'	4	3,6366	3,66196	0,00064313
	Mn-O3-P1'-O3	2	3,6645	3,68986	0,00064313
	Mn-O1-P1-O1	2	3,6817	3,70706	0,00064313
	Mn-O4-P2-O4	2	3,6887	3,71406	0,00064313
	Mn-O3-O1	12	3,7103	3,73566	0,00064313
	Mn-O1-O4	8	3,7704	3,79576	0,00064313
	Mn-O9	2	3,8089	3,83426	0,00064313
	Mn-N1	2	3,9888	4,01416	0,00064313
	Mn-C1	4	4,0422	4,06756	0,00064313
	Mn-O5	2	4,0482	4,07356	0,00064313

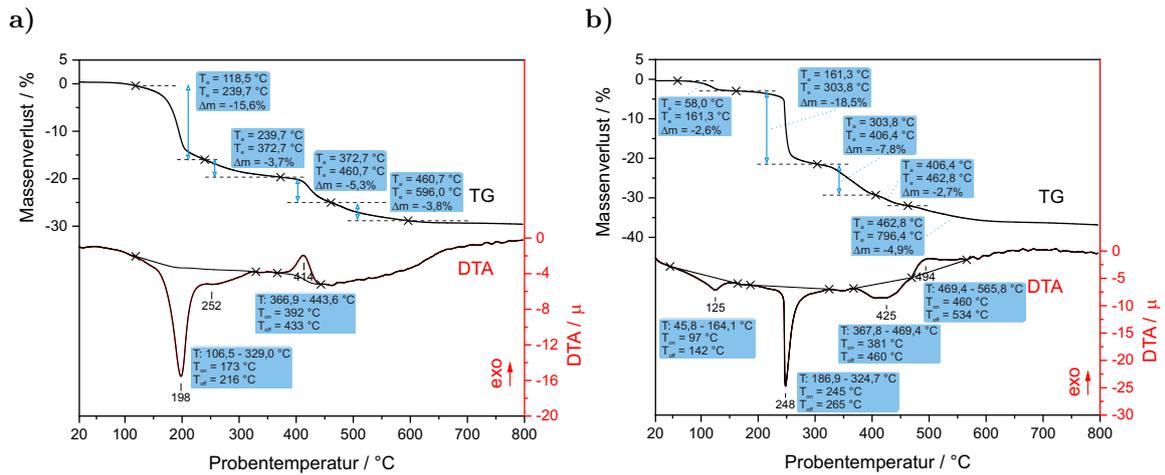


Abbildung 4.32: Thermogravimetrische (TG, schwarze Linie) und Differentialthermoanalyse (DTA, rote Linien)-Kurven für a) MnNP₃ und b) Mn(NP₂AH)₂.

161,3 °C und 303,8 °C ist ein Massenverlust von 18,5% zu beobachten. Damit verbunden ist ein stark endothermer Vorgang. Diese Stufe kann mit der Zersetzung des Liganden *N,N*-Di(phosphonomethyl)glycin verbunden werden. Die N-C-Bindung kann unter Bildung der H₃CPO₃H₂-Spezies gespalten werden, welche im Folgenden zu diversen flüchtigen Verbindungen wie Phosphorsäure, Ammoniak und Sauerstoff disproportioniert. Mit dem letzten endothermen Schritt ist ein Massenverlust von 10,5% verbunden. Dies könnte sich auf den Verlust der H₃CCO₂H-Gruppe beziehen. Ab 469,4 °C setzt der exotherme Vorgang der Pyrolyse ein.

Die Diffraktogramme der kalzinierten Spezies sind in Abbildung 4.33 gezeigt und unterscheiden sich stark von den Pulverdiffraktogrammen der reinen Verbindungen. In beiden Fällen sind nach der Kalzinierung keine Reflexe der Produkte in den Diffraktogrammen zu sehen, was auf die vollständige Auflösung der ursprünglichen Kristallstruktur hinweist (Abbildung 4.33).

In Abbildung 4.34 sind EXAFS-Spektren von beiden Substanzen vor und nach der Kalzinierung dargestellt. Die Koordinationszahl an der ersten Schale sinkt für beide Proben auf vier. Darüber hinaus verschwindet die Verbindung Mn-P an der zweiten Koordinationssphäre von Mn(NP₂AH), sodass die EXAFS-Daten auf Veränderungen in der Kristallstruktur hinweisen.

Aufgrund der hohen Temperatur bilden sich neue Kristallstrukturen aus. Die Diffraktogramme der kalzinierten Verbindungen sind durch einen markanten Reflex bei $q = 6,54 \text{ nm}^{-1}$ gekennzeichnet. Die PXRD-Daten für das kalzinierte Mn(NP₂AH)₂ wer-

den durch amorphe Beiträge bestimmt. Wenige Reflexe weisen auf das Vorhandensein von ebenfalls kristallinen Phasen in der Mischung hin. Es wird angenommen, dass es sich bei den neuen kristallinen Phasen um verschiedene Manganoxide handelt. Die kalziierten Produkte werden derzeit weiter untersucht.

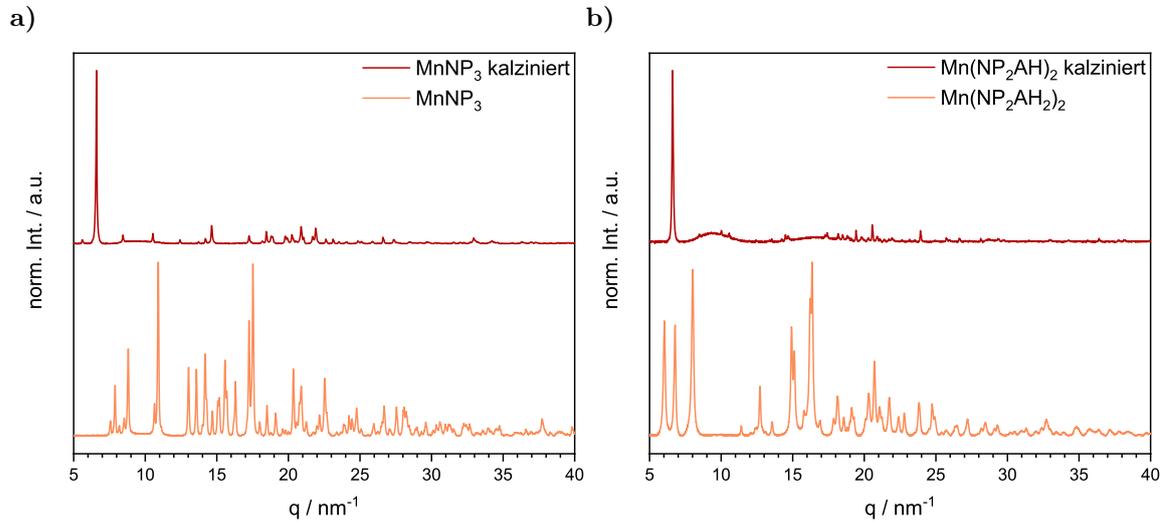


Abbildung 4.33: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnNP₃ und Mn(NP₂AH)₂ sowie deren entsprechenden kalziierten Spezies.

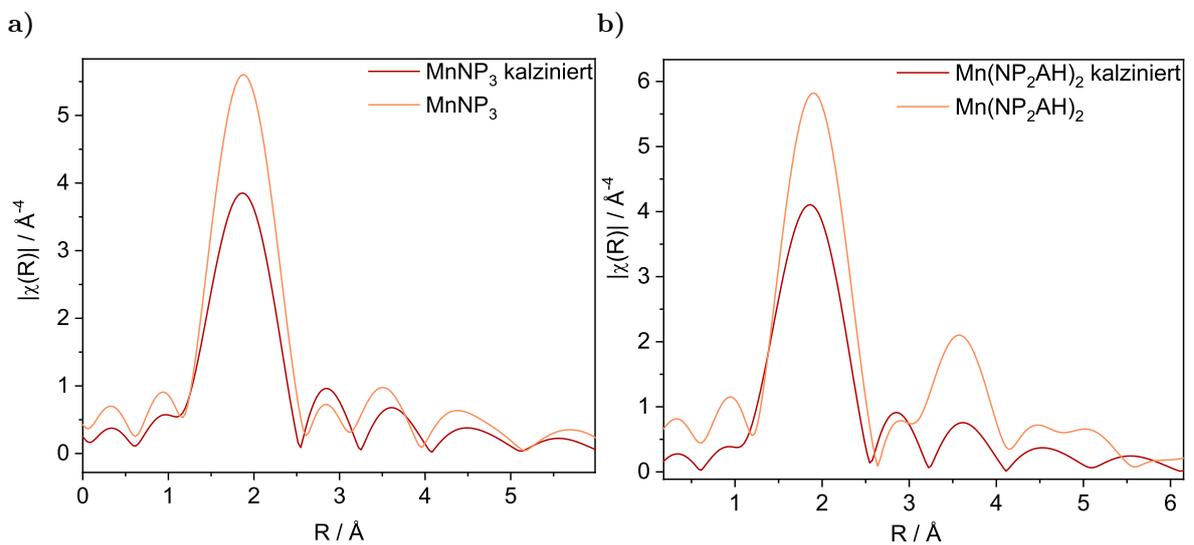


Abbildung 4.34: EXAFS-Spektren vor und nach der Kalzinierung beider Proben: a) MnNP₃ und b) Mn(NP₂AH)₂.

Das Potential beider Materialien sowohl im unkalzinierten als auch im kalzinierten Zustand für die Katalyse der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) wurde mit einem elektrochemischen Standardansatz bewertet. Kommerziell erhältliche Wasserelektrolyseure basieren immer noch auf teuren Edelmetallen (z.B. Iridium). Aus diesem Grund konzentriert sich die jüngste Forschung darauf, nachhaltigere Alternativen zu finden, um diese zu ersetzen, insbesondere bei der eher trägen Sauerstoffentwicklungsreaktion. Erst kürzlich berichteten Melder *et al.* über die Eignung verschiedener MnOx/C-Proben für die OER-Elektrokatalyse (s. auch Abschnitt 2.2.3 auf S. 28). Abbildung 4.35 zeigt Voltammogramme beider Mn-Proben in ihrem unbehandelten und kalzinierten Zustand, gemessen in alkalischem Elektrolyt. Ruthenium(IV)-oxid wurde als Standardmaterial unter identischen Bedingungen gemessen. Nähere Beschreibung des Analyseverfahrens finden sich in Unterabschnitt 3.3.8, S. 56.

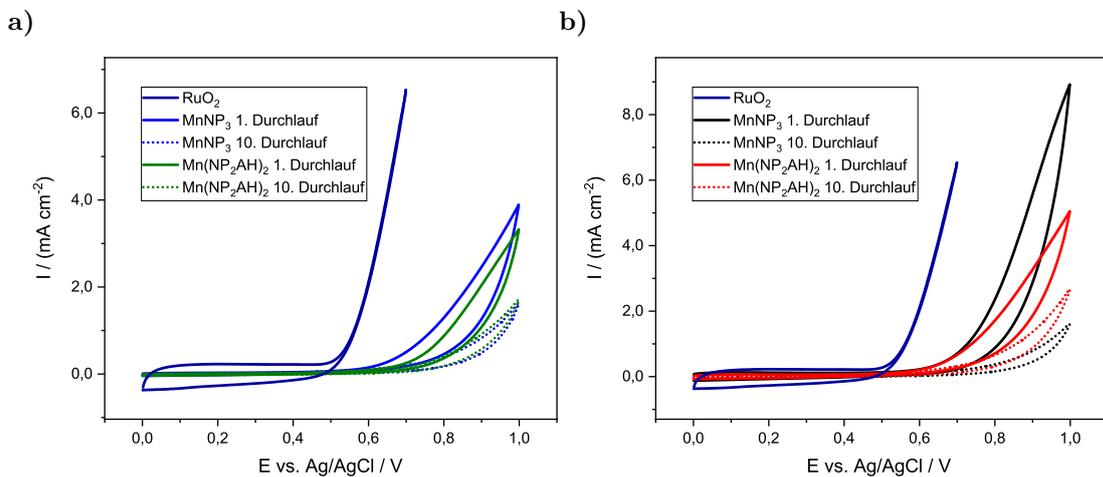


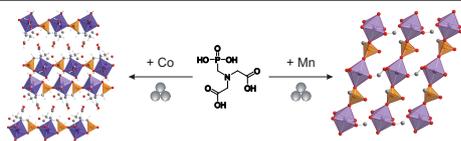
Abbildung 4.35: Cyclovoltammertie-Kurven für die Manganphosphonate MnNP_3 und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$. CV-Kurven von Ruthenium(IV)-oxid als Standard sind ebenfalls abgebildet. a) CV-Kurven für die nichtkalzinierten Proben MnNP_3 (blaue Linien) und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ (grüne Linien) beim ersten Zyklus (durchgezogene Linien) und nach 10 Zyklen (gepunktete Linien). b) CV-Kurven von Ruthenium(IV)-oxid als Standard sind ebenfalls abgebildet. b) CV-Kurven für die kalzinierten Proben MnNP_3 (schwarze Linien) und $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ (rote Linien) beim ersten Zyklus (durchgezogene Linien) und nach 10 Zyklen (gepunktete Linien).

Die Aktivität der Proben gegenüber OER ist aus den Messungen der zyklischen Voltammetrie ersichtlich, obwohl das Überpotential deutlich höher ist als das von Ruthenium(IV)-oxid. Während der Beginn der Sauerstoffentwicklung bei diesem Standard bereits bei 0,5 V gegen Ag/AgCl liegt, steigt die Stromdichte bei den Mn-Proben

erst nach 0,65 V gegen Ag/AgCl signifikant an (Abb. 4.35a). Die thermische Behandlung verbessert tendenziell die Gesamtleistung des Katalysators, gemessen an der Stromdichte, die z.B. bei MnNP_3 von 4 mA cm^{-2} im ersten Zyklus auf mehr als 8 mA cm^{-2} ansteigt (Abb. 4.35b). Die Aktivität nimmt jedoch mit jedem aufeinanderfolgenden Zyklus stetig ab und ist nach dem zehnten Zyklus um ein Mehrfaches kleiner als im ersten Zyklus. Es ist anzumerken, dass die Wahl der Mn-Ausgangsverbindung nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf ihre OER-Aktivität zu haben scheint.

Die katalytische Leistung der Manganphosphonate konnte durch vorherige thermische Behandlung verbessert werden. Durch die Kalzinierung werden mehrere strukturelle Veränderungen im Material induziert. Die EXAFS-Spektren zeigen, dass die Koordinationszahl der Mn-Atome abnimmt, wodurch neue Bindungsstellen für die Reaktanten entstehen. Außerdem sind die einzelnen Atome im Metallphosphonat vorgeordnet. Es wird davon ausgegangen, dass diese Vorordnung in der kalzinierten Spezies beibehalten wird. Als Ergebnis wird ein hoch dispergiertes Material erzeugt. Darüber hinaus führt der Kalzinierungsprozess zu einer Verringerung der Partikelgröße, sodass das kalzinierte Material andere Eigenschaften haben kann. Die Strukturbestimmung der kalzinierten Spezies ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

4.5 Übergangsmetallphosphonate mit *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure



Wesentliche Aspekte:

- Zwei Metallphosphonate (M=Mn, Co) mit *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure und wurden mechanochemisch dargestellt.
- Die Kristallstruktur der neuen Verbindung $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ wurde aus den PXRD Daten gelöst.
- *In situ* Untersuchungen zeigen die Bildung der Produkte direkt aus den Ausgangsstoffen.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, kann die Einführung von zusätzlichen funktionellen Gruppen die Strukturvielfalt der Metallphosphonate erweitern. Die zusätzlichen Koordinationsmöglichkeiten können dazu beitragen, dass sich die Dimensionalität der Verbindungen erhöht.

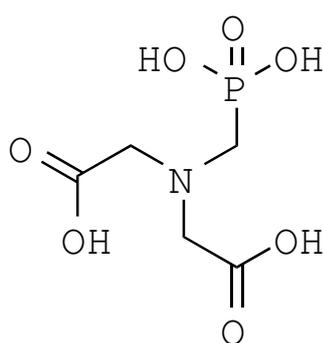


Abbildung 4.36: Struktur des Liganden *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure.

Speziell bei Metallphosphonaten kann die Verwendung von Liganden mit zusätzlichen Carboxygruppen zur besseren Löslichkeit der Verbindungen beitragen. Aufgrund der besseren Löslichkeit können mit größerer Wahrscheinlichkeit kristalline Produkte erhalten werden. *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure (H_4pmida , Abb. 4.36) ist ein sehr vielseitiger Ligand, mit dem, abhängig von den Reaktionsbedingungen, 1D, 2D und 3D-Strukturen aufgebaut werden können.²⁰⁹

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Metallphosphonate mit *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure dargestellt. Die mechanochemische Synthese sowie

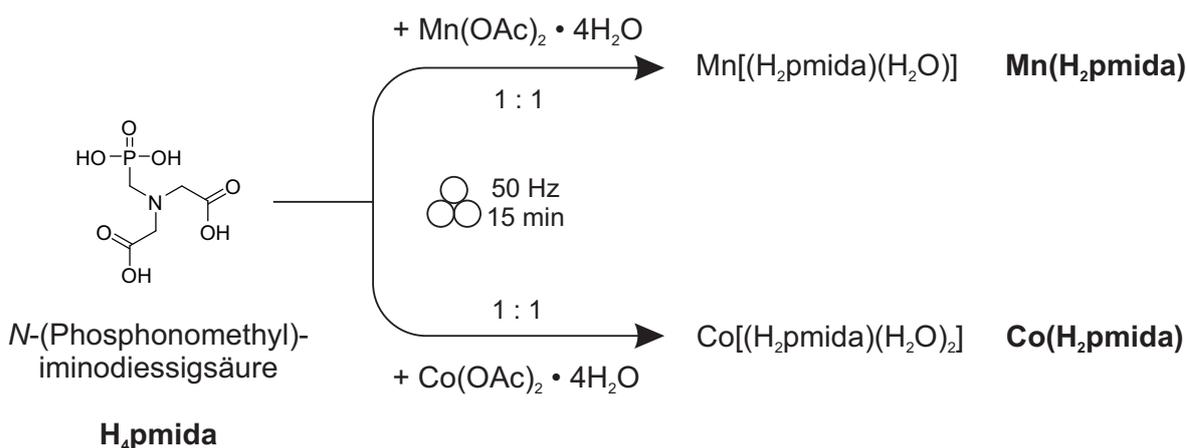


Abbildung 4.37: Reaktionsschema für die mechanochemische Synthese der Metallphosphonate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$.

die Strukturen der beiden Verbindungen werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

4.5.1 Synthese und Strukturen

Die Darstellung der Metallphosphonate erfolgte durch das Vermahlen der Ausgangsstoffe, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Das Reaktionsschema ist in Abb. 4.37 gezeigt. Die Darstellung von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ erfolgte als liquid-assisted grinding, d.h. unter Zusatz von kleinen Mengen Flüssigkeit. Als Flüssigkeit diente in beiden Fällen MilliQ[®] Wasser. Die Ausgangsstoffe wurden im äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Dasselbe Verhältnis von Metall zu Ligand ist ebenfalls im fertigen Produkt zu finden.

Wurde Mangan(II)-acetat Tetrahydrat mit *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiacetic acid vermahlen, so konnte eine Verbindung mit der Summenformel $\text{Mn}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$) erhalten werden. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen ist in Abb. A.8 zu sehen. Im Diffraktogramm des Produktes sind keine Reflexe der Ausgangsstoffe sichtbar, sodass von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden kann. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ wurde 2004 von der Arbeitsgruppe Song und Feng in einer Hydrothermalsynthese erhalten und seine Struktur aus Einkristalldaten gelöst.²¹⁰ Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Metall-Ion, einem

Phosphonsäurerest und einem Wassermolekül zusammen.

Beide Carboxygruppen sind deprotoniert, die Phosphonogruppe sowie das Stickstoffatom sind einfach protoniert. Der Ligand liegt somit als Zwitterion mit einer Gesamtladung von 2- vor. Das zentrale Metallatom ist von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder umgeben (s. Abbildung 4.38a). Die Basisfläche bilden drei Sauerstoffatome aus drei äquivalenten Carboxygruppen dreier Liganden und einem Wassermolekül. Die Mn-O-Bindungslängen sind 2,133(4), 2,226(4), 2,242(4) und 2,303(4) Å für Mn-O8, Mn-O7, Mn-O4 und Mn-O6. Die Bindungswinkel O-Mn-O reichen von 83,31° bis 96,33°.

Die zwei restlichen Sauerstoffatome stammen von zwei Phosphonatgruppen. Die Bindungslängen betragen 2,116 Å für Mn-O1 und 2,166(4) Å für Mn-O2. Der Ligand hat zwei Bindungsmodi an das Manganatom. Eine Carboxygruppe koordiniert als monodentater Ligand mit dem Atom O4 an das Mn-Atom. Das zweite Sauerstoffatom der Carboxygruppe O5 bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Wassermolekül aus. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt $d(\text{O5-O8}) = 2,676 \text{ \AA}$. Die zweite Carboxygruppe sowie die Phosphonogruppe koordinieren als zweizählige Liganden an jeweils zwei Manganatome. Insgesamt koordiniert jeder Ligand an fünf Metallatome. Die einzelnen MnO_6 -Oktaeder sind durch Phospho-

Tabelle 4.4: Kristallstrukturparameter für $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$.

Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_8\text{PMn}$
Molmasse / g mol^{-1}	298,05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a / Å	5,215(5)
b / Å	14,111(15)
c / Å	12,727(12)
$\beta / ^\circ$	93,646(16)
V / Å ³	934,6(16)
Z	4

nogruppen miteinander verbunden. Aus der alternierenden Aufreihung von MnO_6 -Oktaedern und PO_3C -Tetraedern, die über Ecken verknüpft sind, ergeben sich Ketten. Diese Ketten wiederum sind durch Carboxygruppen zu Schichten verknüpft. Diese einzelnen Schichten sind über die organische Einheit des Liganden verbunden, sodass sich insgesamt ein komplexes dreidimensionales Netzwerk ergibt (s. Abb. 4.38b).

Beim flüssigkeitgestützten Vermahlen von *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure mit Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat wurde eine neues Cobaltphosphonat erhalten.

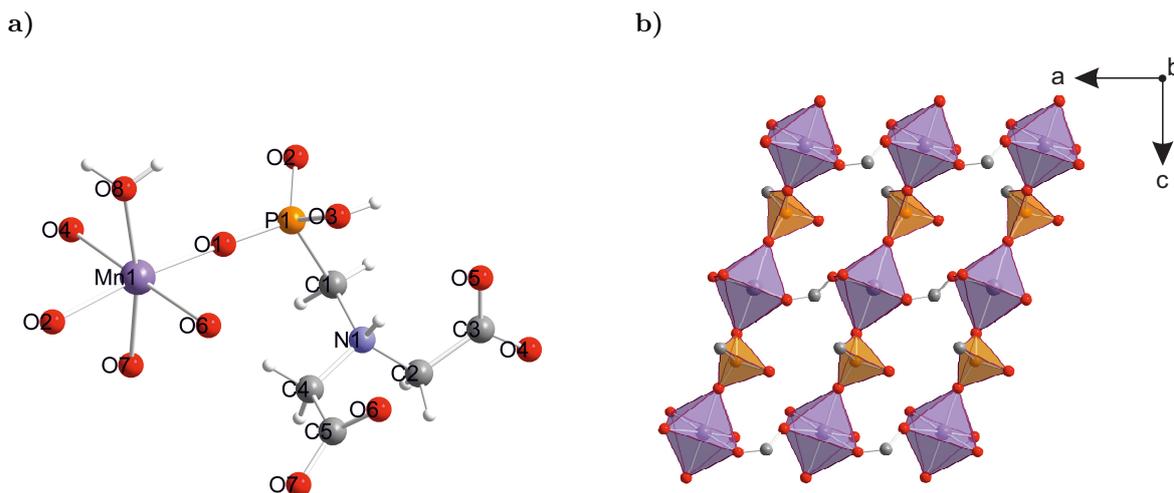


Abbildung 4.38: a) Koordinationsumgebung des Mn-Atoms in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ inklusive der Atombezeichnungen. b) Schichtstruktur von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$. Einzelne MnO_6 -Oktaeder (lila) sind durch PO_3C -Tetraeder (orange) miteinander zu Ketten verbunden. Die einzelnen Ketten sind durch Carboxygruppen verbrückt, wodurch eine zweidimensionale Struktur entsteht. Helllila: Mangan, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

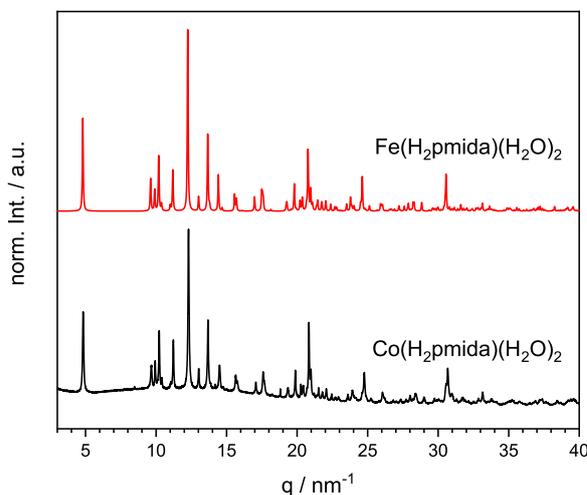


Abbildung 4.39: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ (schwarze Linie) mit dem simulierten Röntgenpulverdiffraktogramm des Datenbankeintrags für $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ (CSD-Code: MEMHOC, rote Linie).²¹¹

Der Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms mit Einträgen aus der CSD-Datenbank zeigte, dass die erhaltene Verbindung große Ähnlichkeiten hinsichtlich Reflexpositionen und -intensitäten zu einem bekannten Eisenphosphonat aufweist (s. Abb. 4.39).

Die Struktur des Co-Phosphonats wurde aus Röntgenpulverdaten gelöst. Die zur Aufklärung der Struktur verwendete Messung wurde am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY, Hamburg) erhalten. Details zum Messvorgang am Synchrotron finden sich in Unterabschnitt 3.3.2 auf S. 49. Die abschließende Rietveld-Verfeinerung ist in Ab-

bildung 4.40 gezeigt. Die gefundene Struktur ist zu der bekannten Struktur von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ isomorph. Die Kristallstrukturparameter beider Verbindungen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Cobaltatom, einem Ligandmolekül und zwei Wassermolekülen zusammen. Das Co^{2+} -Atom ist von zwei Sauerstoffatomen der beiden Wassermoleküle, drei Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom der Säurereste $\text{H}_2\text{pmida}^{2-}$ umgeben. Die Bindungslängen liegen im Bereich von 1,969 Å bis 2,237 Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. A.6 aufgeführt. Das Zentralatom ist insgesamt sechsfach zu einem verzerrten CoNO_5 -Oktaeder koordiniert. Das bekannte Eisenphosphonat weist eine ähnliche Koordination auf. Alle Fe-O-Bindungen liegen im Bereich von 2,051 Å bis 2,182 Å, die Fe-N-Bindung misst 2,311 Å.

Tabelle 4.5: Kristallstrukturparameter für $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ und deren Vergleich zur isomorphen Struktur von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$.²¹¹

	$\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ ²¹¹
Summenformel	$\text{CoC}_5\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}$	$\text{CoC}_5\text{H}_{12}\text{FeNO}_9\text{P}$
Molmasse / g mol^{-1}	320,07	316,98
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	6,43538(8)	6,4542(13)
b / Å	25,9558(4)	26,148(5)
c / Å	6,31004(6)	6,3246(13)
$\beta / ^\circ$	100,7608(15)	100,49(3)
V / Å ³	1036,66	1049,53
R_{wp}	3,79	
R_{Bragg}	1,38	
GOF	1,38	

Der $\text{H}_2\text{pmida}^{2-}$ -Ligand in $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ ist mehrzählig und koordiniert sowohl mit der Carboxy- und Phosphonogruppe als auch mit dem zentralen Stickstoffatom an das Metallzentrum. Somit wird das Metallatom in zwei fünfgliedrigen Ringen vom Liganden chelatisiert. Auffällig ist, dass sich die Chelatisierungswinkel unterscheiden. Der Winkel O4-Co-N, der durch die Koordination der Carboxygruppe entsteht, beträgt $75,31^\circ$. Die Phosphonogruppe chelatisiert das Metall unter Bildung des Winkels O2-Co-N von $87,45^\circ$. Diese Chelatisierungswinkel sind minimal größer verglichen mit denen aus $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ ($74,19^\circ$ für den Carboxy- und $83,50^\circ$ für den Phosphono-Ring). Nach den Daten in der CSD Datenbank zu urteilen, liegen diese Bindungswinkel des Liganden in den für solche Verbindungen typischen Größenordnungen. Der Vergleich der Koordinationsumgebungen beider Verbindungen ist in Abb. 4.41 abgebildet.

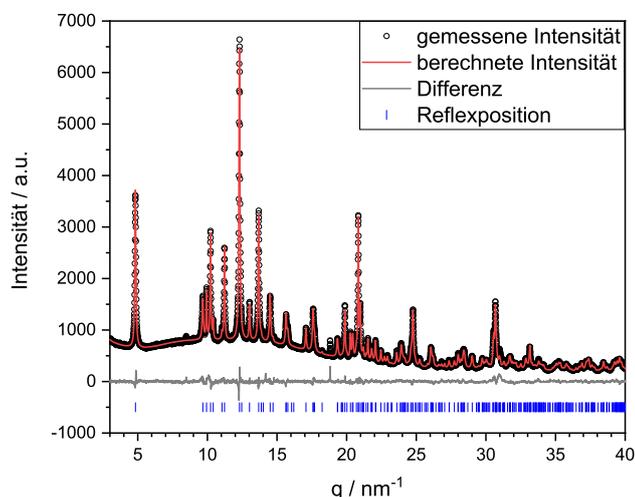


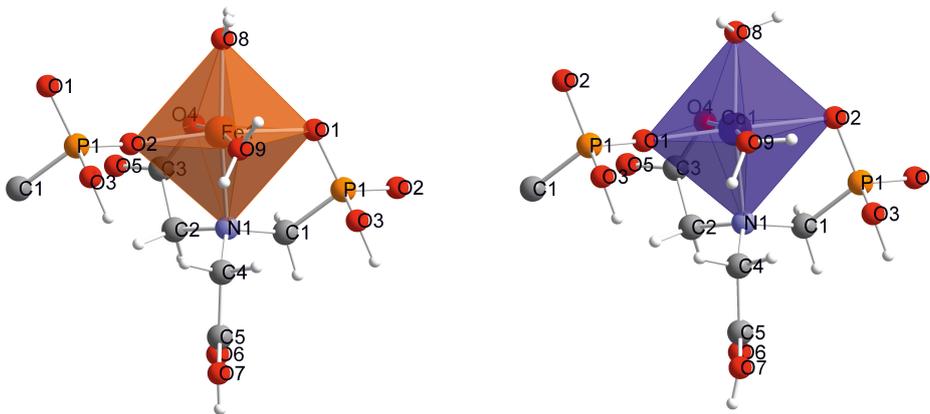
Abbildung 4.40: Rietveld-Verfeinerung für die Struktur von $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ist in Abhängigkeit vom Streuvektor q aufgetragen. Dargestellt sind: das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarze Kreise), der beste Rietveld-Fit (rote Linie), die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm (graue Linie) sowie die Reflexpositionen (blaue Striche).

Bei der Datenbanksuche wurde ein anderes Merkmal des Liganden auffällig. Der $\text{H}_2\text{pmida}^{2-}$ -Ligand hat eine protonierte Carboxygruppe, die nicht an ein Metallzentrum koordiniert. Diese freie Carboxygruppe ist besonders für die beiden hier diskutierten Verbindungen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$. In der Datenbank konnten keine anderen Metallphosphonate mit freier Carboxygruppe gefunden werden. Die protonierte Carboxygruppe geht eine starke Wasserstoffbrückenbindung zur Carboxygruppe der

benachbarten Einheit ein. Die C-O-Bindungsängen in der freien Carboxygruppe sind trotz der Wasserstoffbrückenbindung deutlich unterschiedlich (1,208 Å und 1,332 Å), während sie in der koordinierenden Carboxygruppe fast äquivalent sind (1,256 Å und 1,269 Å).

Wie es für Phosphonate typisch ist und für $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ beschrieben wurde, koordiniert die Phosphonogruppe in $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ an zwei Metallzentren. Die einzelnen CoNO_5 -Oktaeder werden somit durch die Phosphonogruppe zu einzelnen Ketten verbrückt.

a) Koordinationsoktaeder der Metallphosphonate $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$.



b) 1D-Ketten der Metallphosphonate $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ entlang [001].

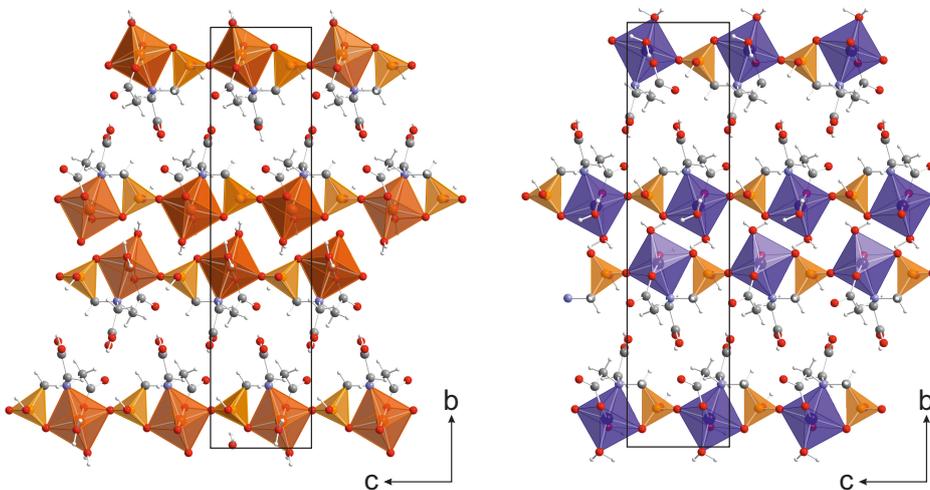


Abbildung 4.41: Vergleich der Koordinationsoktaeder und der Kristallstruktur in den isomorphen Verbindungen μ_2 -*N*-(Phosphonomethyl)-Iminoacetato-Essigsäure-Diaqua Eisen(II) und Cobalt(II). Links: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})$, rechts: $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$. Braun: Eisen, dunkelblau: Cobalt, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

4.5.2 *In situ* Untersuchungen

Die mechanochemische Bildung der beiden Phosphonate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ wurde mit der Methodenkopplung PXRd und Thermographie *in situ* untersucht. Details zum Aufbau des *in situ* Experiments wurden in Abschnitt 4.1 auf S. 59 beschrieben.

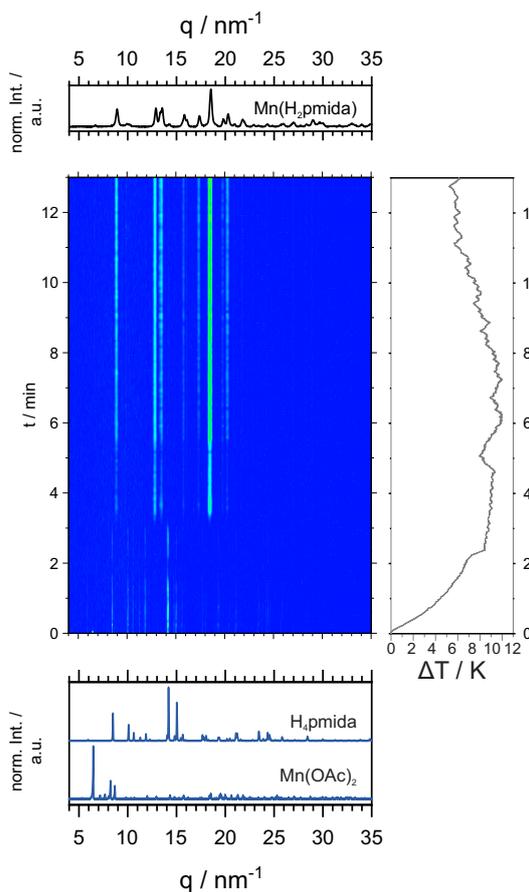
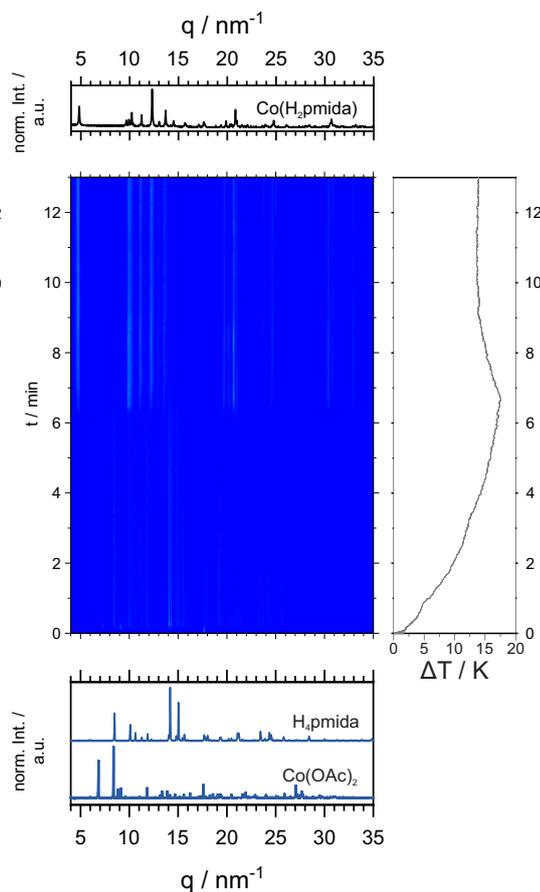
a) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ b) $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ 

Abbildung 4.42: *In situ* Daten für die Bildung des Metallphosphonate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau dargestellt, die der Produkte oben als schwarze Linien. Die während der Reaktion aufgenommenen PXRd Daten sind mittig in blau gezeigt. Die dazugehörigen Thermogramme sind rechts als graue Kurven gezeigt.

Die 2D Plots der Röntgendiffraktogramme sowie die Thermogramme der *in situ* Untersuchungen sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Unten sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe in blau, oben die der Produkte in schwarz abgebildet.

Der Verlauf der mechanochemischen Synthese von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ aus Mangan(II)-

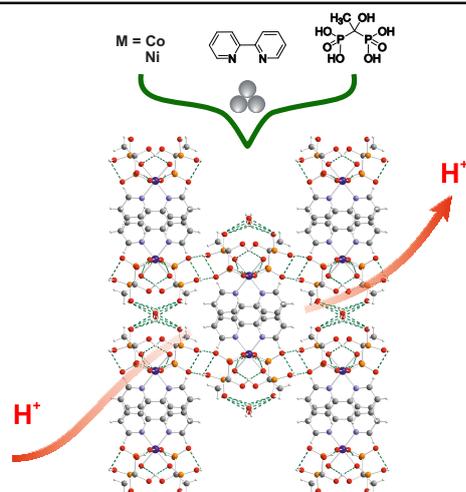
acetat Tetrahydrat und *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure ist in Abb. 4.42a gezeigt. Am Anfang des Mahlvorgangs sind nur Reflexe des Ausgangsstoffs $H_4\text{pmida}$ zu sehen (intensivste Reflexe bei $q = 14,2$ und $15,1 \text{ nm}^{-1}$). In den nächsten Minuten verlieren die Reflexe an Intensität. Nach 3 min sind keine Reflexe der Ausgangsstoffe mehr erkennbar. Gleichzeitig ist die Bildung des kristallinen Produkts anhand der intensiven Reflexe bei $q = 18,6$, $12,9$ und $9,0 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. In den nächsten zwei Minuten steigt die Intensität der Produktreflexe leicht an, auch weniger intensive Reflexe (so bei $q = 17,4$ und $20,4 \text{ nm}^{-1}$) sind nun ausgeprägt. Nach insgesamt 5,5 min ist die Reaktion abgeschlossen. Das Produkt bleibt beim weiteren Vermahlen unverändert. Die Temperaturkurve der Reaktion ist rechts in Abb. 4.42a gezeigt. Während der ersten drei Minuten steigt die Temperatur um 9 K an. Während der Zeitspanne zwischen 3 und 5,5 min bleibt die Temperatur weitestgehend konstant. Nach insgesamt 6 min Mahldauer sinkt die Temperatur langsam wieder. Am Ende des Mahlvorgangs beträgt der Temperaturunterschied $\Delta T = 6 \text{ K}$.

In Abb. 4.42b ist der 2D Plot sowie die Temperaturkurve für die Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ dargestellt. Direkt nach Beginn des Mahlens sind nur wenige schwache Reflexe im PXRD erkennbar. Der intensivste Reflex ist bei $q = 14,2 \text{ nm}^{-1}$ zu sehen. Die Reflexe können dem Ausgangsstoff *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure ($H_4\text{pmida}$) zugeordnet werden. Die Intensität des Reflexes bei $q = 14,2 \text{ nm}^{-1}$ nimmt in den nächsten Minuten ab. Nach insgesamt 6,5 min sind alle Reflexe der eingesetzten Phosphonsäure verschwunden. Parallel dazu erscheinen intensive Reflexe bei $q = 4,9$, $12,3$ und $20,7 \text{ nm}^{-1}$. Diese Reflexe zeigen die Bildung des Endprodukts $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ an. Im weiteren Verlauf des Mahlvorgangs können keine weiteren Änderungen in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden. Das gebildete Produkt ist unter den Bedingungen in der Kugelmühle stabil. Das zugehörige Temperaturprofil ist rechts neben dem 2D Plot als graue Kurve abgebildet. Direkt nach Beginn des Mahlens steigt die Temperatur im Gefäß stark an. Nach 6,5 min, dem Zeitpunkt, als die Produktbildung einsetzt, erreicht die Temperatur ihr Maximum mit $\Delta T = 17,5 \text{ K}$. Direkt nach der Reaktion fällt die Temperatur um fast 4 K und bleibt bis zum Ende des Mahlens konstant.

Die *in situ* Untersuchungen der mechanochemischen Synthese von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ offenbaren einen direkten Zusammenhang zwischen der kristallinen Zusammensetzung und der Temperatur der Reaktion. In beiden Fällen kann die höchste Temperatur im Mahlgefäß zum Zeitpunkt der Umwandlung der Ausgangsstoffe in kristalline Produkte beobachtet werden. Nach dem Abschluss der chemischen Reaktion sinkt die Temperatur wieder auf ein Plateau. Sowohl die Bildung von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ als

auch $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ findet ohne kristalline Zwischenphasen statt. Nach einer gewissen Vorlaufphase wird das Produkt direkt und schnell aus den Ausgangsstoffen gebildet.

4.6 Übergangsmetallphosphonate mit Hilfsliganden



I. Akhmetova, M. Gernhardt, M. Rautenberg, C. Roth, F. Emmerling, *Manuskript in Arbeit*.

Wesentliche Aspekte:

- Zwei isomorphe Metallphosphonate mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand wurden mechanochemisch dargestellt.
- Die *in situ* Untersuchungen der Synthesen zeigen einen zweistufigen Mechanismus.
- Das neue Metallphosphonat 4,4'-Bipyridinium-bis(μ_2 - 1-hydroxyethan-1,1,-diphosphonato)-Mangan(II) Monohydrat wurde mechanochemisch dargestellt und dessen Struktur aus Röntgenpulverdaten gelöst.

Aufgrund ihrer chemischen Stabilität und der vielen möglichen strukturellen Architekturen kommen Metallphosphonate für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen in Frage. Hierbei korreliert die chemische Zusammensetzung der Verbindungen mit ihren Kristallstrukturen und folglich mit ihren physikalischen Eigenschaften. Die heutige Forschung konzentriert sich deswegen darauf, Metallphosphonate mit neuartigen Kristallstrukturen darzustellen und zu charakterisieren. Die Entwicklung solcher neuartiger Materialien kann durch das Einführen neuer chemischer Funktionalitäten erfolgen. Zusätzliche funktionelle Gruppen können durch die Verwendung von heterofunktionalen Phosphonatliganden eingebracht werden. Eine zweite Möglichkeit bieten Hilfsliganden, die an das Metall koordinieren (s. auch Abschnitt 2.2). Dadurch beeinflussen sie das

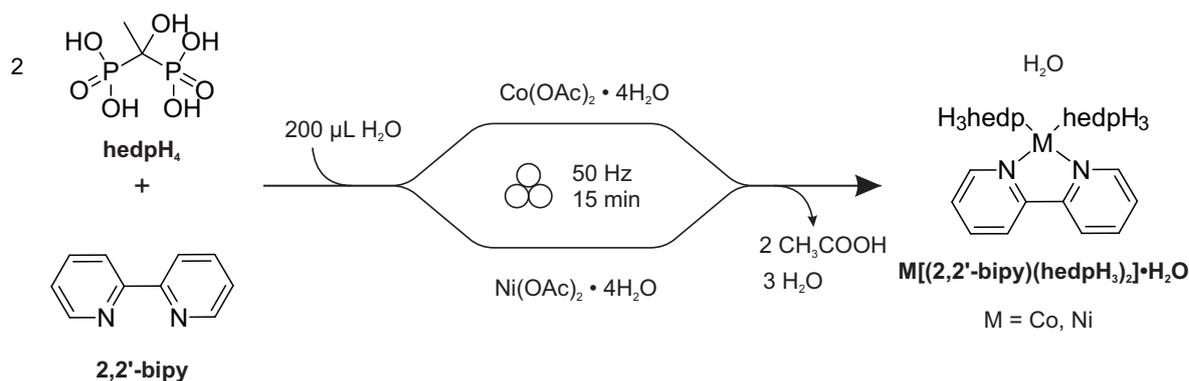


Abbildung 4.43: Reaktionsschema für die mechanochemische Synthese von Metallphosphonaten $M[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = (\text{Mn}), \text{Co}, \text{Ni}$) aus $M(\text{O}_2\text{CCH}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (hedpH_4) und 2,2'-Bipyridin (2,2'-bipy).

Gerüst und somit die Eigenschaften der Metallphosphonate. So können chemische und physikalische Eigenschaften geändert und gezielt angepasst werden. Zu solchen Hilfsliganden zählen unter anderem Bipyridin-basierte Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden Metallphosphonate mit unterschiedlichen Metallen (Mn, Co, Ni) und zwei verschiedenen Bipyridin-Derivaten mechanochemisch dargestellt. Die Synthesen wurden *in situ* beobachtet.

4.6.1 Metallphosphonate mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand

2,2'-Bipyridin kann als basischer Ligand an das Metallzentrum koordinieren und zwei Koordinationsstellen besetzen und somit die Bildung von Metallphosphonaten mit isolierten Clustereinheiten erleichtern. Außerdem ist der 2,2'-Bipyridin-Ligand für Charge-Transfer-Übergänge zwischen Metall und Ligand bekannt. In dieser Arbeit wurden zwei Metallphosphonate unterschiedlicher Metalle mit Hydroxyethylendiphosphonsäure und 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand dargestellt. Die mechanochemische Synthese wurde mit der Methodenkopplung XRD / Thermographie *in situ* untersucht.

Synthese und Strukturen

Der Ablauf für die mechanochemische Synthese der Metallphosphonate ist in Abb. 4.43 dargestellt. Wenn Metallacetat Tetrahydrat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (hedpH_4) und 2,2'-Bipyridin in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2 : 1 gemahlen werden, führen die Reaktionen zu isostrukturellen Metallphosphonaten mit der allgemeinen Summenformel $\text{MC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{P}_4$ mit $M = \text{Co}, \text{Ni}$.²¹² Beide Verbindungen

kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Wassermolekül, einem Metallion, einem Molekül hedpH_3^- und einer Hälfte des 2,2'-Bipy-Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Die Röntgenpulverdiffraktogramme für die Verbindungen sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Der Vergleich mit den Röntgendiffraktogrammen, die aus

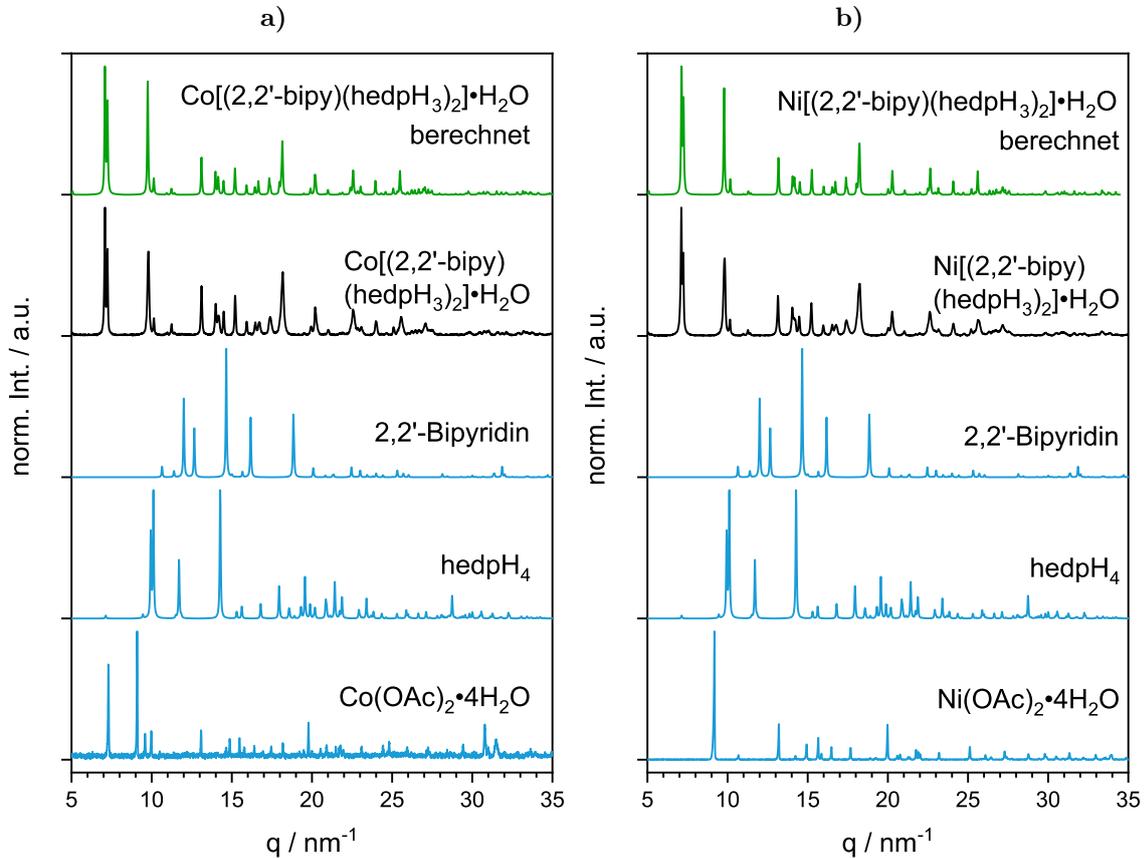


Abbildung 4.44: Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe und Produkte der Synthese sowie deren Vergleich mit simulierten Röntgenpulverdiffraktogrammen aus Datenbankeinträgen.

den Kristallstrukturdaten aus der Datenbank simuliert wurden, zeigt, dass die mechanochemisch erhaltenen Verbindungen identisch mit den bereits bekannten Metallphosphonaten sind. In der Literatur wurden diese Metallphosphonate in einer Hydrothermalsynthese unter sauren Bedingungen dargestellt. Nachdem die Ausgangsstoffe gelöst und der pH-Wert eingestellt war, wurde die Reaktionsmischung für 3 d bei 100°C in einem Autoklaven erhitzt. Die Ausbeute betrug 69,1 % für das Co-Phosphonat und 55,1 % für die Ni-Verbindung. Die in dieser Arbeit durchgeführte mechanochemische Synthese zeigte nach 15 min vollständigen Umsatz. Hieraus wird ersichtlich, dass Mechanochemie eine zeit-, energie- und atomökonomische Alternative zu der klassischen

Solvothermalsynthese darstellt. Auch die Ausbeuten konnten gesteigert werden - in den Produktdiffraktogrammen sind keine Reflexe der Ausgangsstoffe mehr zu sehen, ohne dass ein Reinigungsschritt vorgenommen wurde. Das spricht für vollständigen Umsatz der Ausgangsstoffe innerhalb der 15 min.

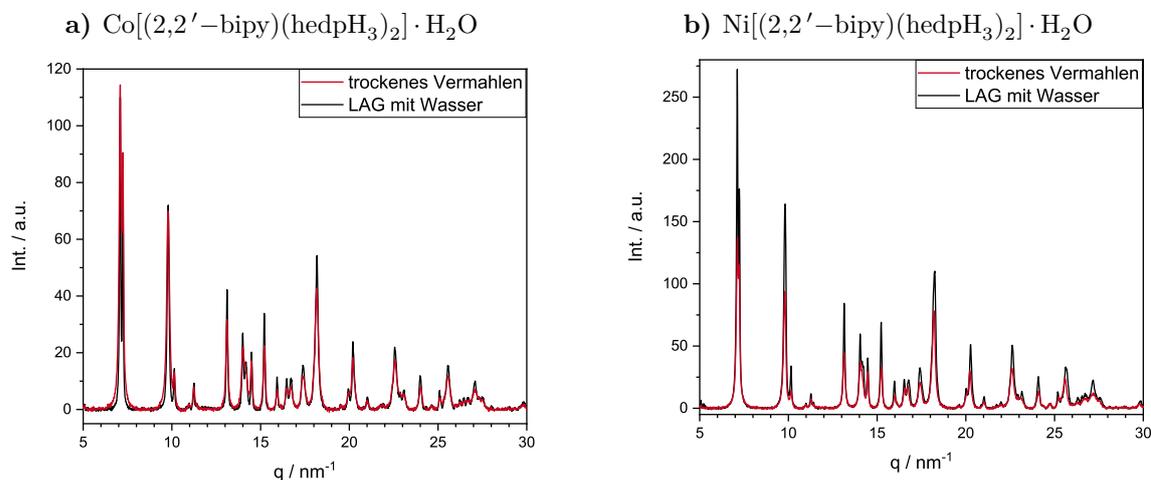


Abbildung 4.45: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der trockenen (rote Linien) und der flüssigkeitsvermittelten (schwarze Linien) mechanochemischen Synthesen von a) $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{Ni}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Um den Einfluss der Flüssigkeit auf die Reaktion zu beleuchten, wurden die mechanochemischen Synthesen als trockenes Vermahlen und als LAG-Synthese durchgeführt. Als Flüssigkeit in der LAG-Synthese wurde MilliQ[®] Wasser verwendet. Beide Syntheseansätze führten zum selben Produkt, allerdings kann durch Zugabe von Wasser die Kristallinität beider Verbindungen erhöht werden. In Abbildung 4.45 sind die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme dargestellt. Die Reflexpositionen und die relativen Intensitäten bleiben bei LAG und neat grinding unverändert, es handelt sich also um dasselbe Produkt, das bei beiden Verfahren erhalten wird. Die absoluten Intensitäten sind in den Diffraktogrammen der Produkte aus der LAG-Synthese deutlich größer als bei den Produkten aus trockenen Synthesen.

Besonders bei den Diffraktogrammen von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist eine höhere Auflösung der Reflexe bei $q = 9 \text{ nm}^{-1}$ bis 11 nm^{-1} zu sehen, wenn die Synthese unter Zugabe von Wasser stattfand. Die Reflexbreite wird ebenfalls reduziert, wie am intensivsten Reflex von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei $q = 7,2 \text{ nm}^{-1}$ zu erkennen ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Zusatz von Wasser zur Synthese die Art des Produktes nicht ändert, aber dessen Kristallinität steigert.

Die IR-Spektren der Verbindungen sind in Abbildung 4.46 dargestellt. Da die Verbindungen isostrukturell sind, weisen die IR-Spektren viele gemeinsame Merkmale auf. Die Absorptionsbande um 3265 cm^{-1} ist den O-H-Streckschwingungen zuzuordnen. Die scharfen, schwachen Banden bei etwa 3000 cm^{-1} stammen von den C-H-Streckschwingungen. Bei 1599 , 1475 und 1444 cm^{-1} können die Streckschwingungsbanden der Pyridyl-Ringe der 2,2'-Bipyridin-Liganden beobachtet werden. Die Banden bei 1369 cm^{-1} entsprechen den Biegeschwingungen der C-H-

Gruppen des Bisphosphonatliganden. Die starken Banden zwischen 1200 und 1900 cm^{-1} treten aufgrund von Streckschwingungen der tetraedrischen CPO_3 -Gruppen auf.

Die Struktur von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 4.47 stellvertretend für beide Metallphosphonate abgebildet. In beiden Verbindungen ist das Metallion sechsfach in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Vier Sauerstoffatome, die aus zwei verschiedenen hedpH_3^- -Gruppen stammen, koordinieren mit jeweils einem Sauerstoffatom pro Phosphonateinheit am Metallzentrum. Die verzerrte oktaedrische Umgebung wird durch zwei Stickstoffatome vervollständigt, die vom 2,2'-bipy-Liganden bereitgestellt werden, der das Metallzentrum chelatisiert. Die einzelnen MN_2O_4 -Oktaeder sind nicht direkt miteinander verknüpft. Ein MN_2O_4 -Oktaeder und vier CPO_3 -Tetraeder bilden eckenverknüpfte Einheiten. Benachbarte Einheiten werden über intermolekulare Bindungen (v.a. Wasserstoffbrückenbindungen) zu eindimensionalen Ketten verbunden. Im hedpH_3^- -Anion sind drei von vier unkoordinierten Sauerstoffatomen protoniert und nehmen an einem ausgedehnten Wasserstoffbindungsnetzwerk teil (s. Abbildung 4.47a). Der Abstand zwischen den aromatischen 2,2'-bipy-Ringen zweier benachbarter Schichten beträgt etwa $3,7\text{ \AA}$, weshalb π - π -Stapelwechselwirkungen angenommen werden können (s. Abbildung 4.47b). Somit kann die Gesamtstruktur der Verbindungen als ein zweidimensionales supramolekulares Netzwerk beschrieben werden.

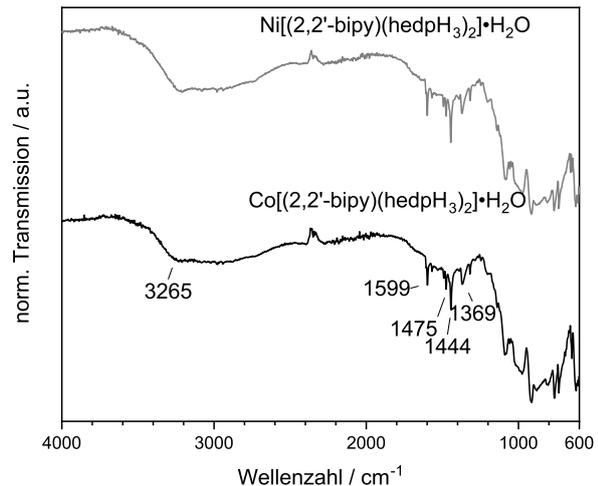


Abbildung 4.46: IR-Spektren der Verbindungen $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (schwarz) und $\text{Ni}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (grau).

Tabelle 4.6: Kristallstrukturparameter für die dargestellten Metallphosphonate mit 2,2'-Bipyridin.²¹²

	Co[(2, 2'-bipy)(hedpH ₃) ₂] · H ₂ O	Ni[(2, 2'-bipy)(hedpH ₃) ₂] · H ₂ O
Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ CoN ₂ O ₁₄ P ₄ · H ₂ O	C ₁₄ H ₂₂ NiN ₂ O ₁₄ P ₄ · H ₂ O
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a / Å	17,3530(8)	17,3268(6)
b / Å	17,7311(8)	17,6256(6)
c / Å	7,5449(3)	7,5134(3)
β / °	90,105	90,080
V / Å ³	2321,41	2294,55
Z	4	4

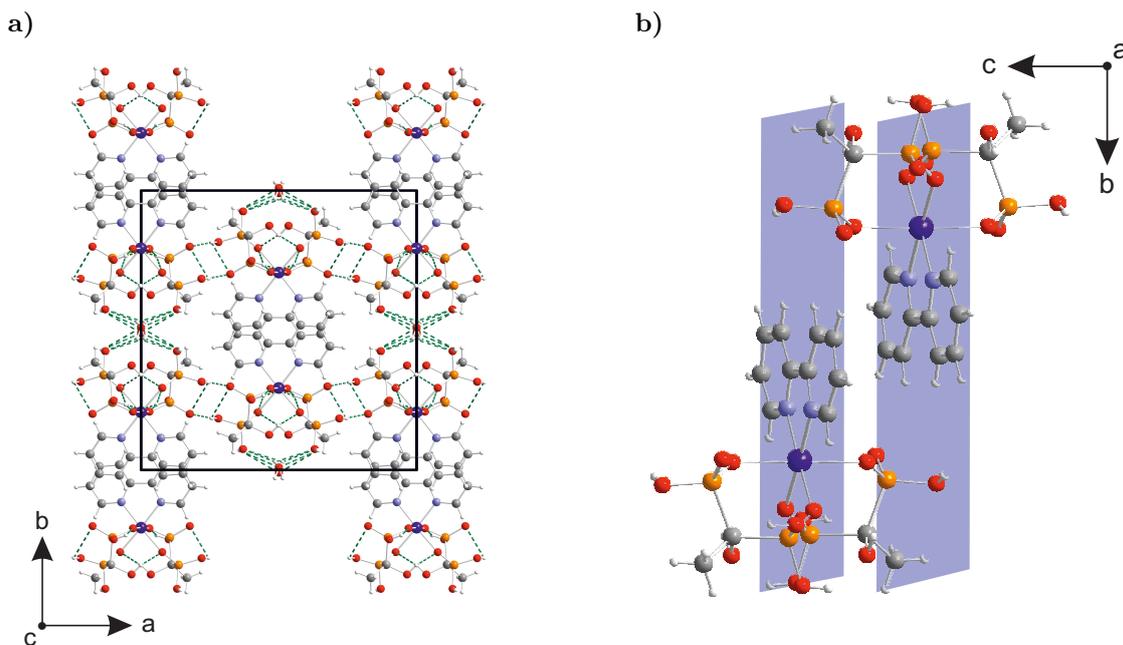


Abbildung 4.47: a) Kristallstruktur und b) zwei benachbarte Einheiten im Metallphosphonat Co[(2,2'-bipy)(hedpH₃)₂] · H₂O. Einzelne Einheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen (grüne gestrichelte Linien) miteinander verbunden. Die Ebenen der Bipyridylringe sind durch hellviolette Flächen hervorgehoben. Der Abstand zwischen den Bipyridylringen beträgt 3,7 Å. Violett: Cobalt, rot: Sauerstoff, orange: Phosphor, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

In situ Untersuchungen

Die mechanochemischen Synthesen der Verbindungen wurden mit der Methodenkopplung Synchrotron-XRD und Thermographie (s. Abschnitt 4.1) untersucht. Die Synthesen wurden als NG- und als LAG-Experimente durchgeführt. Somit konnte der Einfluss der Flüssigkeit auch auf den Reaktionsverlauf analysiert werden. Als Flüssigkeit wurde Milli-Q® Wasser eingesetzt.

Die *in situ* Daten für die trocken geführte und die flüssigkeitsvermittelte Synthese

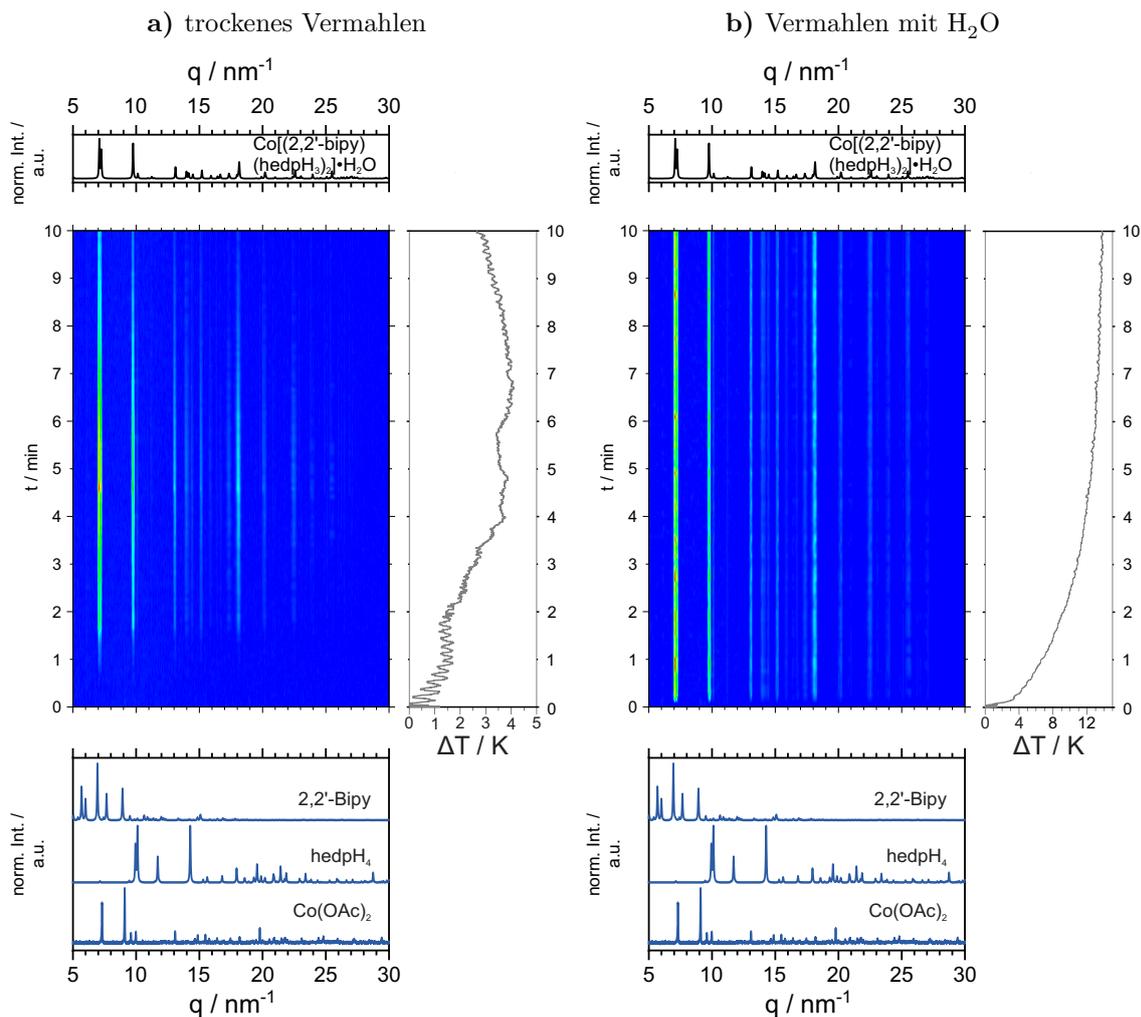


Abbildung 4.48: *In situ* Untersuchungen der Synthesen von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Verlauf der Röntgenpulverdiffraktogramme ist in der Mitte dargestellt. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau, die der Produkte oben in schwarz gezeigt. Die zugehörigen Thermogramme sind jeweils rechts als graue Linien abgebildet.

von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 4.48 dargestellt. Werden die Ausgangsstoffe trocken miteinander vermahlen, so sind in der ersten Minute der Synthese keine kristallinen Phasen sichtbar. Nach Ablauf dieser Zeit werden die ersten Reflexe bei $q = 7,2 \text{ nm}^{-1}$ und $9,8 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Nach rund 1,5 min Mahldauer werden auch Reflexe bei höheren q -Werten erkennbar. In der zugehörigen Temperaturkurve ist in den ersten 1,5 min ein Anstieg um rund 1,5 K zu erkennen. Zwischen Minute 2 und 5 steigt die Temperatur um weitere 2,5 K, sodass die gesamte Temperaturänderung nun 4 K beträgt. Direkt danach sind Schwankungen der Temperatur erkennbar, jedoch bleibt die gesamte Änderung der Temperatur bis zum Reaktionsende 3 K. Der Reaktionsablauf lässt sich den Ergebnissen zufolge in zwei Abschnitte gliedern. Im ersten Reaktionsschritt, der eine Minute dauert, sind keine kristallinen Phasen im Gemisch. Auch die Reflexe der Ausgangsstoffe sind nicht im Röntgenbeugungsbild sichtbar. Folglich hat die mechanische Einwirkung dazu geführt, dass die kristallinen Ausgangsstoffe binnen kurzer Zeit in einen nicht-kristallinen Zustand übergegangen sind. Die Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe liegen bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Co}(\text{OAc})_2$), $70\text{-}72 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,2'\text{-bipy}$) und $103\text{-}105 \text{ }^\circ\text{C}$ (hedpH_4) und somit zu hoch, als dass es sich bei dem nicht-kristallinen Zustand um eine Schmelze handeln könnte. Da das Thermogramm keine Temperaturänderung in dieser Zeit anzeigt, ist ebenfalls nicht davon auszugehen, dass die Reaktion im amorphen Zustand stattgefunden hat und das Produkt als amorphe Phase vorliegt. Der Mahlvorgang führte also zur Amorphisierung der Ausgangsstoffe. Bei einem amorphen Zustand handelt es sich um einen defekt- und somit energiereichen Zustand, aus dem leichter eine Reaktion erfolgen kann. Die ersten Reflexe, die nach 1 min Mahldauer bei $q = 7,2 \text{ nm}^{-1}$ und $9,8 \text{ nm}^{-1}$ im XRD sichtbar werden, sind den $[020]$, $[200]$, $[111]$ und $[220]$ -Ebenen des Produktes zuzuordnen. Auf diesen Kristallebenen liegen die Co-Atome sowie die Phosphoratome der Phosphonogruppen. Die Produktbildung fängt also mit der Koordination der Phosphonogruppen an die Metallatome an. Wenig später werden auch die restlichen Produktreflexe im Röntgendiffraktogramm sichtbar. Die Kristallisation des Produktes ist nach 1,5 min abgeschlossen. Die chemische Reaktion ist auch im Temperaturverlauf sichtbar - der Anstieg der Temperatur korreliert mit der beginnenden Produktbildung. Die Kristallisation als exothermer Prozess trägt zur allgemeinen Temperaturerhöhung im Mahlgefäß bei.

Die Daten für die mechanochemische Synthese von $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter LAG-Bedingungen sind in Abb. 4.48b gezeigt. Bereits 10 s nach dem Start des Mahlvorgangs erfolgt die Produktbildung, die anhand der intensivsten Reflexe bei $q = 7,1$, $7,2$ und $9,8 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar wird. In den folgenden 10 min bleibt die kristalli-

ne Zusammensetzung des Mahlgemisches unverändert. Die Intensitätsschwankungen im XRD können darauf zurückgeführt werden, dass die Menge des Pulvers, die in den Strahlengang tritt, variieren kann. Das Temperaturprofil der Reaktion zeigt am Anfang einen sehr steilen Anstieg: innerhalb der ersten 20 s steigt die Temperatur um 3,5 K an. Danach flacht die Steigung der Temperaturkurve ab. Nach 4 min beträgt die Temperaturdifferenz 12 K und steigt nur langsam an.

Auch sind in den Diffraktogrammen Intensitätsschwankungen zu beobachten. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die Zugabe von Wasser vermehrt zur Bildung einer Paste führt, die unregelmäßig im Mahlbecher verteilt ist. Die veränderten rheologischen Eigenschaften der Reaktionsmischung sowie die bessere Durchmischung ermöglichen eine schnellere Reaktion. Ähnlich wie bei der trockenen Synthese findet die Produktbildung aus einer nicht-kristallinen Phase heraus statt. Die Induktionsphase bis zur Produktbildung ist bei der LAG-Synthese deutlich verkürzt. Die kurzlebige nicht-kristalline Phase setzt sich vermutlich aus den amorphisierten Ausgangsstoffen zusammen. Aus dieser Phase findet rasch die Produktbildung statt. Die entstandene Suspension bleibt bis zum Ende des Mahlvorgangs unverändert. Das Temperaturprofil der Reaktion zeigt einen deutlich höheren Temperaturanstieg als beim trockenen Vermahlen. Die hohe Temperaturbelastung führte dazu, dass die PMMA-Mahlbecher beschädigt wurden, weshalb die Reaktion nur für maximal 10 min beobachtet werden konnte. Die große Erwärmung während der Reaktion hat zwei mögliche Ursachen. Durch die Pastenbildung befindet sich mehr Probe an der inneren Becherwand als beim trockenen Vermahlen. Somit ist die Wärmeverteilung an der Becherwand uniformer. Außerdem trägt der Zusatz von Wasser zur besseren Kristallinität der Probe bei. Mit steigendem kristallinen Anteil steigt auch die freigesetzte Kristallisationswärme und somit die Gesamttemperatur.

Die Synthese des Nickelphosphonats wurde ebenfalls unter neat grinding und unter LAG-Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.49 gezeigt. Werden die Ausgangsstoffe ohne zusätzliche Flüssigkeit miteinander gemahlen, so sind in den ersten 2,5 min im XRD keine kristallinen Phasen zu sehen. Danach zeigen sich ein schwacher Reflex bei $q = 7,2 \text{ nm}^{-1}$ und ein starker Reflex bei $q = 9,2 \text{ nm}^{-1}$. Der erste Reflex kann dem Produkt der Reaktion zugeordnet werden, der zweite dem Ausgangsstoff $\text{Ni}(\text{OAc})_2$. Wenig später werden schwache Reflexe bei $q = 10,2$ und $13,2 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Auch hier handelt es sich bei dem ersten um einen Produktreflex, bei dem zweiten um den Reflex von $\text{Ni}(\text{OAc})_2$. Nach 8 min beginnt die Intensität des $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -Reflexes bei $q = 9,2 \text{ nm}^{-1}$ deutlich abzunehmen. Nach insgesamt 13 min ist der Reflex

verschwunden. Direkt danach verstärken sich die Intensitäten der Produktreflexe, die bereits vorher zu sehen waren (bei $q = 7,2$ und $10,2 \text{ nm}^{-1}$). Zeitgleich werden die restlichen Produktreflexe deutlich sichtbar. Die Temperatur der Reaktion steigt während der ersten Minute um 3 K an. Danach fällt die Temperatur fast auf den Ausgangspunkt zurück. Nach 13 min steigt die Temperatur innerhalb einer Minute um 6,5 K an.

Auch hier lassen die Untersuchungen einen mehrschrittigen Reaktionsverlauf erkennen. Im ersten Schritt sind keine kristallinen Phasen zu sehen. Aufgrund der hohen Schmelztemperaturen der Ausgangsstoffe ist nicht von der Bildung einer Schmelze als

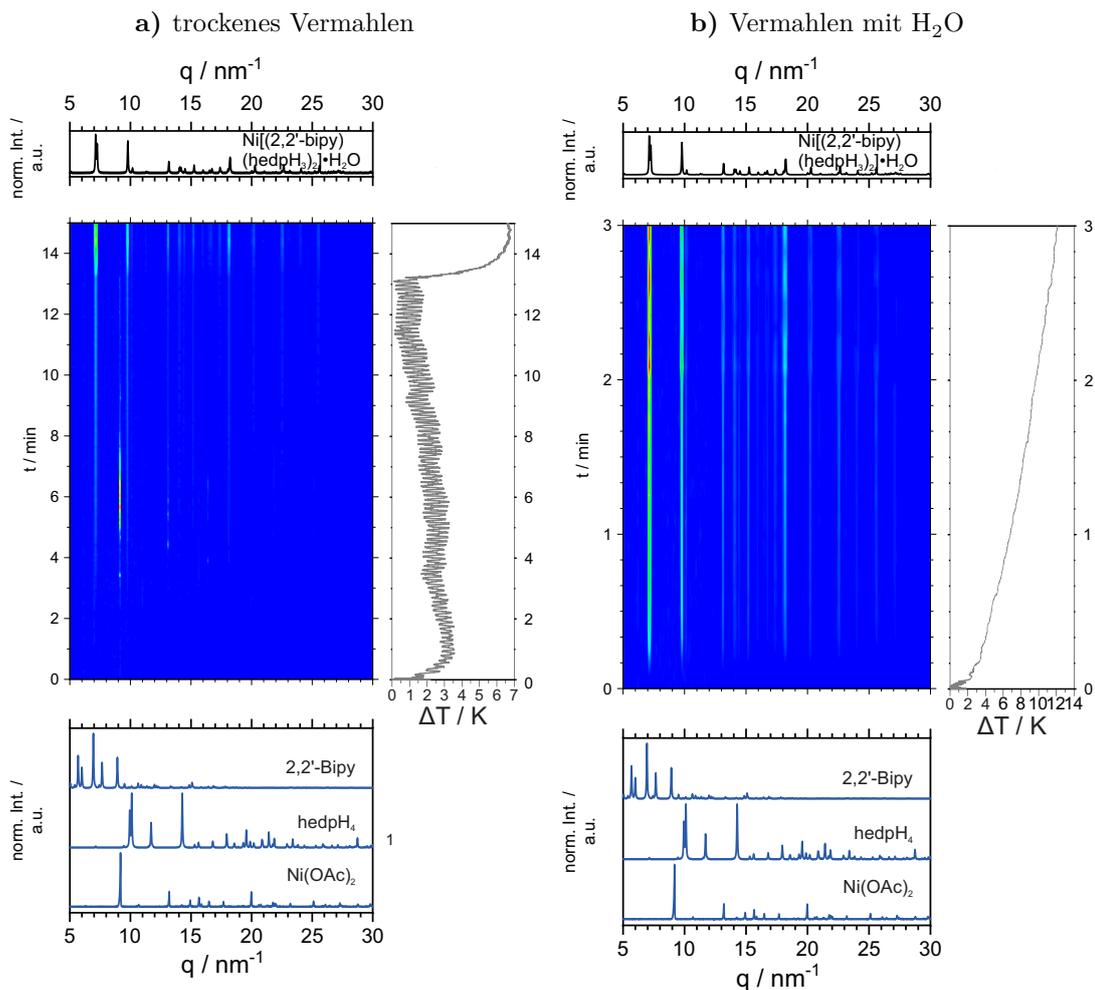


Abbildung 4.49: *In situ* Untersuchungen der Synthesen von $\text{Ni}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Verlauf Röntgenpulverdiffraktogramme ist in der Mitte dargestellt. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau, die der Produkte oben in schwarz gezeigt. Die zugehörigen Thermogramme sind jeweils rechts als graue Linien abgebildet.

Übergangszustand auszugehen. Der mechanische Eintrag hat dazu geführt, dass die Ausgangsstoffe ihre Kristallinität verloren haben und nun als amorphe Feststoffe im Gemisch vorliegen. Nach 2,5 min werden Reflexe des Produkts sowie des Ausgangsstoffs Ni(OAc) gleichzeitig sichtbar. Das ist interessant, da neben dem Produkt auch Ni(OAc)₂ aus der amorphen Phase auszukristallisieren scheint. Ausgangsstoffe und Produkt liegen nun nebeneinander vor. Weiterer Energieeintrag führt zum vermehrten Auskristallisieren von Ni(OAc)₂, wie anhand der steigenden Reflexintensitäten sichtbar wird. Die beiden anderen Ausgangsstoffe liegen nach wie vor amorphisiert vor. Die Temperatur im Mahlgefäß ändert sich während dieser Zeitspanne kaum. Nach insgesamt 8 min geht die Intensität des Hauptreflexes von Ni(OAc)₂ zurück. Dieser Verlust an Kristallinität wird von einem leichten Abfall der Temperatur begleitet. Dies könnte damit erklärt werden, dass die eingebrachte Energie in Form von Defekten im Festkörper gespeichert und nicht primär in Wärme umgewandelt wird. Als nach 13 min der Ni(OAc)₂-Reflex komplett verschwunden ist, steigen sofort die Intensitäten aller Produktreflexe. Die endgültige Umwandlung zum Produkt sowie die Kristallisation des Produkts geht folglich mit einer starken Temperaturerhöhung einher.

Wird die Synthese unter Zusatz geringer Mengen Wasser durchgeführt, ändert sich der Reaktionsverlauf. In den ersten 10 s nach Beginn des Mahlens sind keine kristallinen Phasen erkennbar. Danach werden u.a. Reflexe bei $q = 7,1$ und $9,7 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Diese gewinnen stetig an Intensität. Der Temperaturverlauf der Reaktion zeigt, nach anfänglichen 10 s, einen steten deutlichen Anstieg. Die flüssigkeitsunterstützte Reaktion verläuft insgesamt deutlich schneller als die trocken geführte Reaktion. Bereits nach 10 s sind Reflexe zu sehen, die allesamt dem Produkt zugeordnet werden können. Die Reflexe der Ausgangsmaterialien waren zu keinem Zeitpunkt zu sehen, weshalb auch hier davon ausgegangen werden kann, dass die Reaktion aus einer amorphen Phase heraus passiert. Die schnelle Umsetzung der amorphen Ausgangsstoffe zum kristallinen Produkt wird von einem deutlichen Anstieg der Temperatur um 12 K begleitet. Die Reaktion konnte aufgrund der hohen Temperaturen nur für maximal 3 min *in situ* beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildung der M(2,2'-bipy)(hedpH₃)₂-Phosphonate mehrere Prozesse einschließt. Zuerst wird die eingebrachte mechanische Energie in Defekten gespeichert, indem die Kristallgitter der Ausgangsstoffe aufgebrochen werden. Aus diesem angeregten amorphen Zustand findet nun die Reaktion statt, die mit dem Freiwerden von Wärme einhergeht. Der Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung führt zu schnellerer Reaktion unter deutlicher Erwärmung.

4.6.2 Metallphosphonate mit 4,4'-Bipyridin als Hilfsligand

Neben 2,2'-Bipyridin kann auch 4,4'-Bipyridin als Hilfsligand in der Synthese neuer Metallphosphonate eingesetzt werden. Während 2,2'-Bipyridin als chelatisierender Ligand verwendet wird, um isolierte Cluster zu erhalten, wird 4,4'-Bipyridin meist dann eingebracht, wenn eine zusätzliche Vernetzung der Struktur erwünscht ist. Durch seine sich gegenüber liegenden Stickstoffatome ist 4,4'-Bipyridin ideal geeignet, um einzelne Strukturelemente wie Ketten oder Schichten untereinander zu vernetzen und somit die Dimensionalität der Verbindung zu erhöhen.

In dieser Arbeit wurde 4,4'-Bipyridin ähnlich dem 2,2'-Bipyridin in einer mechanochemischen Synthese zusammen mit 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Mangancetat Tetrahydrat eingesetzt. Die Ausgangsstoffe wurden im Verhältnis $\text{Mn} : \text{hedpH}_4 : 4,4'\text{-bipy} = 1 : 2 : 1$ eingesetzt und unter LAG-Bedingungen vermahlen. Als Produkt wurde die neue Verbindung erhalten, deren Struktur aus Röntgenpulverdaten gelöst wurde. Die zugehörige Rietveld-Verfeinerung ist in Abbildung 4.50 zu sehen.

Die Struktur des Manganphosphonats $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$ ist isomorph zu einer Co-haltigen Verbindung, die 2007 von Xiang *et al.* synthetisiert und beschrieben wurde. $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die Parameter der Kristallstruktur sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die asym-

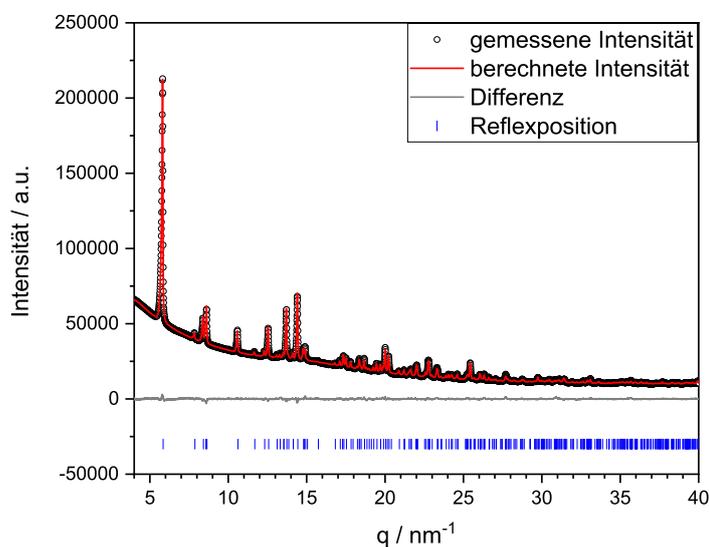


Abbildung 4.50: Rietveld-Verfeinerung für die Struktur von $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$. Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Streuvektor q . Dargestellt sind: gemessene Intensität (schwarze Kreise), berechnete Intensität (rote Linie), Differenzkurve (graue Linie), Reflexpositionen (blaue Striche).

Tabelle 4.7: Kristallstrukturparameter für $\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{hedpH}_2)_2$ und deren Vergleich mit der isomorphen Verbindung $\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{hedpH}_2)_2$.²¹³

	$\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$	$\text{Co}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$ ²¹¹
Summenformel	$\text{MnC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{P}_4$	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{P}_4$
Molmasse / g mol^{-1}	639,16	643,16
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
a / Å	15,96782	15,754(6)
b / Å	14,5366	14,457(5)
c / Å	10,20212	10,020(4)
$\beta / ^\circ$	88,41681	92,024(6)
V / Å ³	2367,19	2280,7(14)
R _{wp}	1,43	
R _{Bragg}	1,082	
GOF	2,14	

metrische Einheit von $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$ setzt sich aus einem Metallatom, zwei hedpH_2^{2-} -Molekülen und jeweils einem Molekül $4,4'\text{-bipyH}_2^{2+}$ und H_2O zusammen. Das Manganatom ist von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Die Mn-O-Bindungslängen reichen von 2,121 Å bis 2,318 Å, die O-Mn-O-Bindungswinkel liegen im Bereich von 82,0° bis 173,6°. Das Manganatom wird von zwei Phosphonogruppen des hedpH_2^{2-} -Liganden chelatisiert. Jedes hedpH_2^{2-} -Molekül koordiniert drei Metallatome und verbindet dadurch die MnO_6 -Oktaeder miteinander (Abbildung 4.51a). $[\text{Mn}(\text{hedpH}_2)_2]^{2-}$ -Einheiten bilden anionische Ketten entlang der *c*-Achse (s. Abb. 4.51b). Die Phosphonogruppen einer Kette bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen zu Phosphonogruppen benachbarter Ketten aus, die O-O-Abstände betragen 2,308 Å. Die protonierten 4,4'-bipy-Moleküle fungieren als Gegenionen. Sie befinden sich in den Kanälen zwischen den metall-organischen Ketten und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden (s. Abbildung 4.51c). Die durchschnittliche Länge der N-H...O-Bindungen beträgt 2,7 Å.

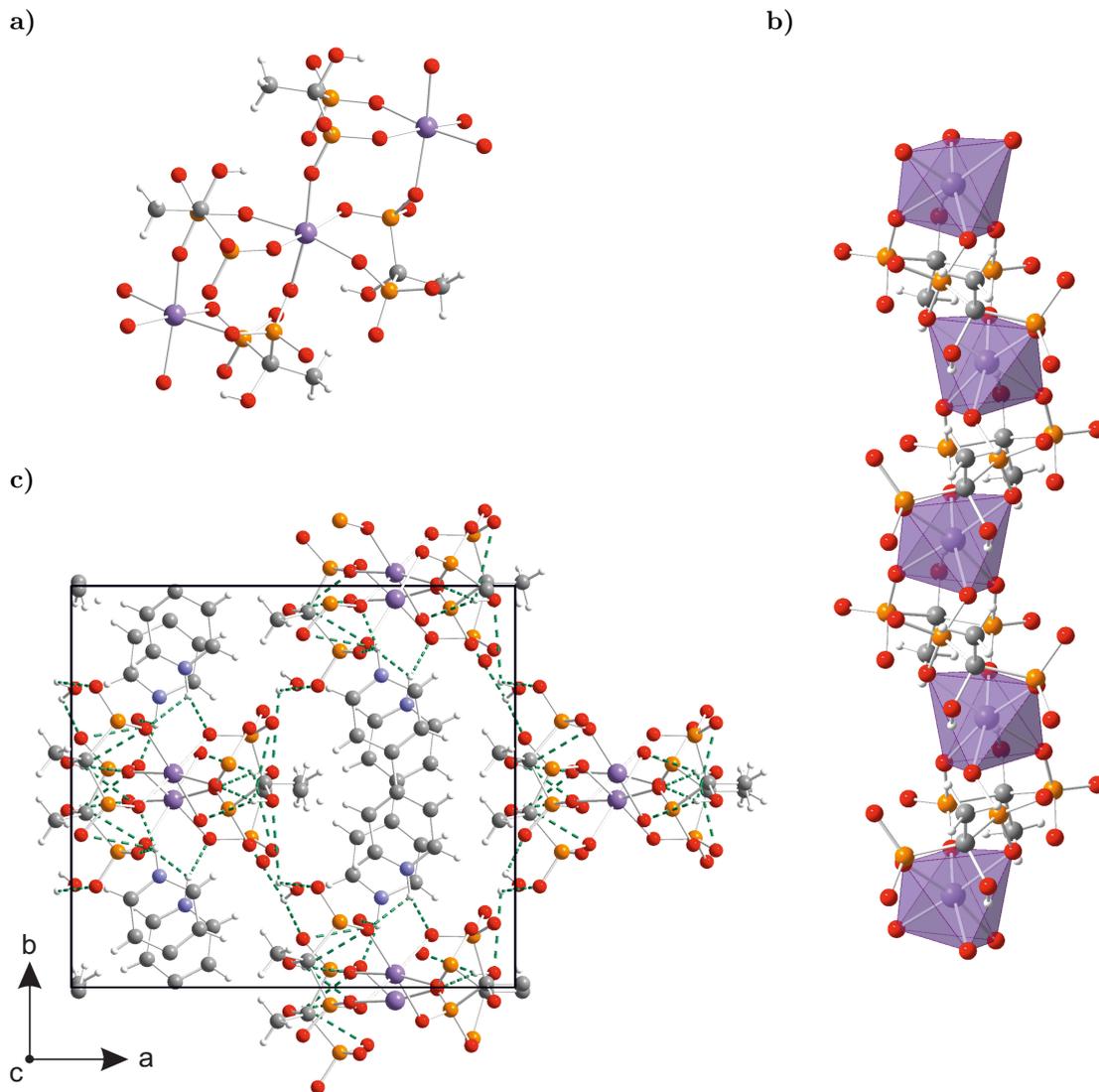


Abbildung 4.51: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$. a) Koordinationssphäre des Manganatoms. $4,4'\text{-bipyH}_2^{2+}$ -Ionen und Kristallwassermoleküle wurden ausgelassen. b) Ausschnitt aus der eindimensionalen Mn-O-P-O-Mn-Kette entlang der c -Achse. Die einzelnen MnO_6 -Oktaeder sind über Phosphonogruppen miteinander verknüpft. $4,4'\text{-bipyH}_2^{2+}$ -Ionen und Kristallwassermoleküle wurden ausgelassen. c) Vier benachbarte Ketten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit Kanälen verbunden sind. $4,4'\text{-bipyH}_2^{2+}$ -Ionen befinden sich in den Kanälen zwischen den Ketten und sind mit Wasserstoffbrückenbindungen mit den Ketten verbunden. Wasserstoffbrückenbindungen sind als grüne gestrichelte Linien gekennzeichnet. Hellviolett: Mangan, rot: Sauerstoff, orange: Phosphor, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

***In situ* Untersuchungen**

Die flüssigkeitsunterstützte Synthese von $\text{Mn}[(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2]$ wurde mithilfe von XRD und Thermographie *in situ* untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.52 dargestellt. Hier konnte der Einfluss der Flüssigkeit auf den Reaktionsprozess nicht untersucht werden, da das trockene Vermahlen der Ausgangsstoffe nicht zur Bildung des gewünschten Produktes führte. Die Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.52 zeigen, dass sich in den ersten 4 min das Mahlens keine kristallinen Phasen im Mahlgefäß befinden. Danach zeigen die Reflexe bei $q = 5,8, 8,7$ und $14,5 \text{ nm}^{-1}$ die Bildung des Produktes an. Das Temperaturprofil der Reaktion ist rechts in Abb. 4.52 dargestellt. In den ersten 60 s ändert sich die Temperatur im Gefäß nicht. Danach folgt ein rascher Anstieg der Temperatur von 10 K innerhalb einer Minute. Der Temperaturanstieg flacht nun leicht ab und der Temperaturunterschied erreicht bei Minute 6 $\Delta T = +20 \text{ K}$. Nach insgesamt 14 min hat sich der Mahlbecher um insgesamt 22 K erwärmt.

Die Bildung des $\text{Mn}[(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2]$ -Phosphonats lässt sich in mindestens zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt, der 4 min anhält, sind keine kristallinen Phasen im Gemisch detektierbar. Da die Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe hoch liegen, ist es unwahrscheinlich, dass es sich um eine Schmelze handelt. Eher hat die mechanische Einwirkung die Amorphisierung der Ausgangsmaterialien bewirkt. Gleichzeitig ist in dieser Phase ein deutlicher Anstieg der Temperatur zu sehen. Im Fall der beiden Metallphosphonate mit 2,2'-bipy als Hilfsligand ging ein Temperaturanstieg stets mit der Produktbildung einher. Aus diesem Grund kann auch in dieser Reaktion angenommen werden, dass hier die Bildung des Produkts stattfindet. Die fehlenden Reflexe im XRD können dadurch erklärt werden, dass das Produkt erst in einem nicht-kristallinen Zustand vorliegt. Die Kristallisation des Produktes ab Minute 4 wird zwar auch von einer Temperaturerhöhung begleitet, allerdings ist diese deutlich niedriger als die Erwärmung im ersten Reaktionsschritt. Folglich kann angenommen werden, dass die entstehende Reaktionswärme vorrangig auf die Bildung des Produktes und nicht zwangsläufig auf dessen Kristallisation zurückgeführt werden kann.

Die dargestellten Metallphosphonate mit Hilfsliganden zeichnen sich durch ausgedehnte Netzwerke aus zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese Eigenschaft ist ausschlaggebend für ihre mögliche Verwendung als Protonenleiter. Die Untersuchungen zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit der Substanzen dauern zur Zeit an.

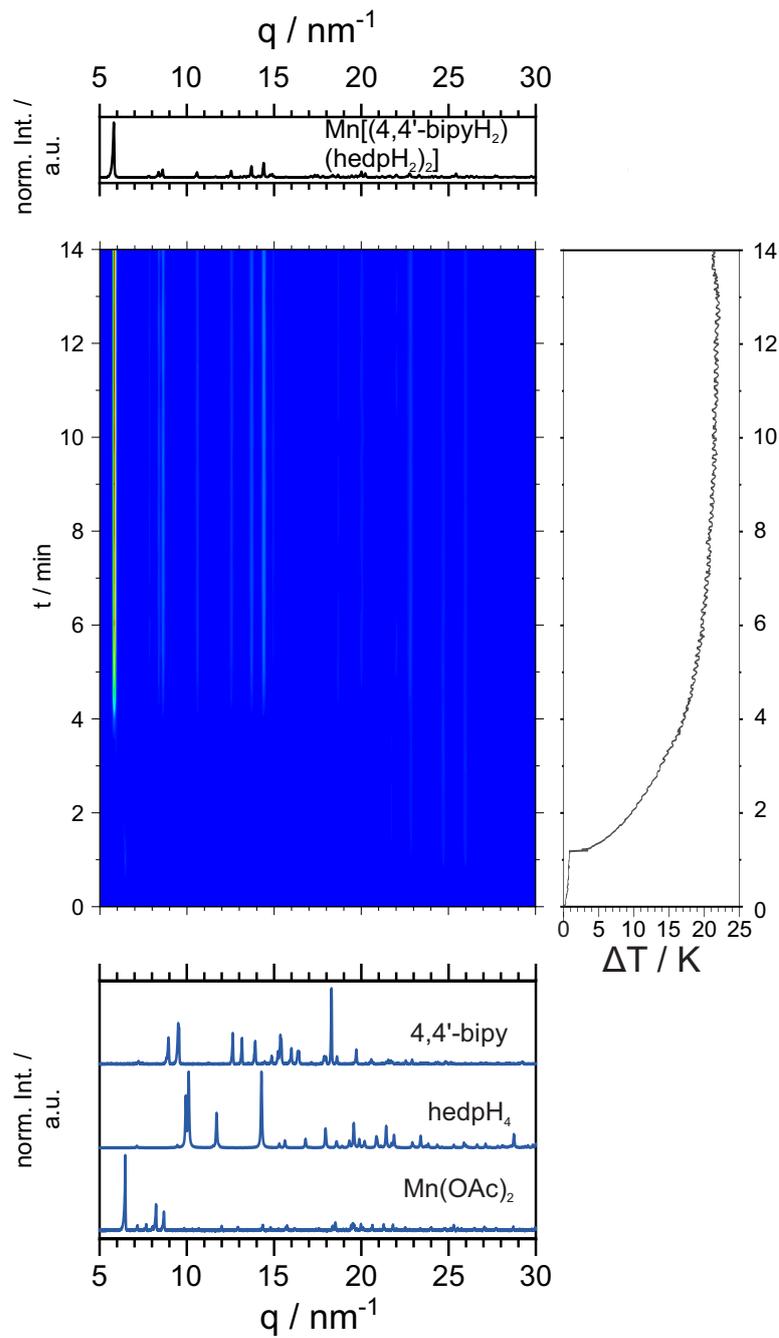


Abbildung 4.52: *In situ* Untersuchungen der Synthese von $\text{Mn}[(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2]$. Die Verlauf der Röntgenpulverdiffraktogramme ist in der Mitte dargestellt. Die Diffraktogramme der Ausgangsstoffe sind unten in blau, die der Produkte oben in schwarz gezeigt. Das zugehörige Thermogramm ist rechts als graue Linie abgebildet.

4.7 Zusammenfassende Diskussion

Im Fokus dieser Arbeit stand die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Synthese und Struktur sowie zwischen Struktur und Eigenschaften eines Materials. Als Modellverbindungen dienten diverse Metallphosphonate. Die vielfältigen Strukturmöglichkeiten können einerseits dazu dienen, die Beziehungen zwischen Syntheseparametern und resultierender Struktur zu untersuchen. Andererseits gehen aus den vielen Strukturmotiven auch zahlreiche untersuchbare Eigenschaften hervor.

Über mechanochemische Synthesen gelang der Aufbau zahlreicher Übergangsmetallphosphonate mit unterschiedlichen Liganden. Es konnten Metallphosphonate unterschiedlicher Dimensionalitäten dargestellt werden: von $\text{Co}(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches aus einzelnen Cluster-Einheiten zusammengesetzt ist, bis hin zum $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ mit einer komplexen dreidimensionalen Struktur. Die Zusammensetzung des Produktes lässt sich sehr gut über das Verhältnis der Ausgangsstoffe steuern. In allen Produkten, die im Laufe dieser Arbeit erhalten werden konnten, entspricht das Metall zu Ligand Verhältnis dem der eingesetzten Ausgangsstoffe.

Mittels der mechanochemischen Synthese konnten zum Teil auch Verbindungen dargestellt werden, die bereits bekannt waren. Die entsprechenden Syntheserouten, die in der Literatur beschrieben werden, sind Solvothermal-synthesen. Diese werden unter stark sauren Bedingungen und Temperaturen von $100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ für bis zu 3 d durchgeführt. Hier hat sich die mechanochemische Synthese als deutlich ressourcensparender erwiesen. Die Mechanochemie ist eine einfache, effizientere und umweltfreundlichere Alternative zur Darstellung von Metallphosphonaten.

Die Reaktion zum Metallphosphonat lässt sich als Säure-Base-Reaktion auffassen. Die Phosphonsäure protoniert das Acetat-Ion, wodurch Essigsäure als Nebenprodukt gebildet wird. Bei Vorhandensein weiterer basischer Einheiten im System werden diese ebenfalls durch die Säure protoniert. So liegen die stickstoffhaltigen Liganden $\text{N}(\text{PH}_2)_3$, $\text{N}(\text{PH}_2)_2\text{AH}$ und H_2pmida in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ am Stickstoff protoniert und somit als Zwitterion im Produkt vor. In $\text{Mn}(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{hedpH}_2)_2$ liegt der Hilfsligand 4,4'-Bipyridin in zweifach protonierter Form vor. Die Phosphonsäure ist eine zweiprotonige Säure, wobei der pK_S -Wert in wässriger Lösung für die erste Protolysestufe deutlich unter dem für die zweite Stufe liegt (z.B. liegen die pK_S -Werte für Phosphonsäuren mit aromatischem Rest bei 1,1 bis 2,3 für die erste und 5,3 bis 7,2 für die zweite Protolysestufe).²¹⁴ Aus diesem Grund liegen alle drei Phosphonogruppen in MnNP_3 einfach deprotoniert vor. Auch ist die Phosphonsäure eine stärkere Säure als die entsprechen-

de Carbonsäure. Dementsprechend wird die Phosphonosäure als erstes deprotoniert, bevor die Carbonsäure deprotoniert wird. In $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$ tragen sowohl die beiden Phosphonogruppen als auch die Carboxygruppe ein Proton. Erst bei der Substitution einer weiteren Phosphonogruppe durch eine Carboxygruppe kann die Deprotonierung der Carboxygruppe erfolgen (in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$). Obwohl die Reaktion im Festkörper stattfindet, lässt sich der Protonierungszustand des Liganden in den Produkten mithilfe der pK_S -Werte der Säuren abschätzen.

Bei Verwendung ähnlicher Liganden und unter identischen Synthesebedingungen lassen sich mechanochemisch auch ähnliche Strukturen erzielen. So wurden mit 3-Fluorobenzylphosphonsäure und 4-Fluorobenzylphosphonsäure zwei isomorphe Cadmiumphosphonate erhalten. Solche isomorphen Reihen ermöglichen die Untersuchung des Einflusses der Ligandmodifikation auf die Eigenschaften des Produktes. Mit $\text{Co}(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2$ und $\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2$ wurden ebenfalls zwei isomorphe Metallphosphonate dargestellt, die sich allerdings im eingebauten Metallzentrum unterscheiden. Über mechanochemische Synthesen sind also sowohl isomorphe Reihen mit ähnlichen Liganden als auch isomorphe Reihen mit unterschiedlichen Metallen zugänglich. Somit ermöglicht die Mechanochemie den Aufbau beider Arten von isomorphen Reihen und somit die getrennte Untersuchung der Einflüsse des Liganden bzw. des Metalls auf die Eigenschaften des Produkts.

Auch in der Mechanochemie können zusätzliche funktionelle Gruppen zum Aufbau neuer Strukturen genutzt werden. Zusätzliche Carboxygruppen wie in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ können ebenfalls an Metallzentren koordinieren und bewirken dadurch eine Vernetzung in allen drei Raumrichtungen. Soll diese Vernetzung unterbunden werden, so kann das mithilfe zusätzlicher Liganden umgesetzt werden. Dieses Vorgehen ist aus der Solvothermal-synthese von Metallphosphonaten bekannt und wurde in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. In $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ blockiert der 2,2'-Bipyridin-Ligand zwei Koordinationsstellen am Metall, wodurch einzelne Einheiten entstehen, die über Wasserstoffbrückenbindungen weiter verbunden werden. Es konnte also belegt werden, dass die mechanochemische Bildung von Metallphosphonaten hinsichtlich des Protonierungszustands des Liganden und dem Einfluss weiterer koordinierender Gruppen ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie sie aus der nasschemischen Synthese bekannt sind.

Mithilfe systematischer Untersuchungen an isomorphen und strukturell verwandten Reihen konnten auch die Einflüsse der Struktur auf die Eigenschaften der Verbindungen untersucht werden. Die Beschaffenheit der Zwischenräume zwischen den Schichten

ist entscheidend für die Sorptionseigenschaften eines Koordinationspolymers. Durch die Einführung von Fluoratomen im organischen Rest wird der Schichtzwischenraum hydrophober und die Sorption von Wasser sinkt. Die Reaktionen von Benzylphosphonsäure und ihren fluorierten Derivaten mit Cadmium(II)-acetat Tetrahydrat führten zu vier neuen Metallphosphonaten, wovon zwei (Cd-3FBnP und Cd-4FBnP) zueinander isomorph sind. Alle vier Cadmiumbenzylphosphonate bilden Schichtstrukturen aus, die typisch für Metallphosphonate sind. Hierbei ragt der organische Rest (in diesem Fall die Benzylgruppe) in den Schichtzwischenraum. Mit steigendem Fluorierungsgrad und somit steigendem Raumanspruch des Liganden vergrößert sich auch der Abstand zwischen den Schichten. Folglich kann der Schichtabstand zwischen den anorganischen Schichten eines Metallphosphonats über den Raumanspruch des organischen Liganden gesteuert werden.

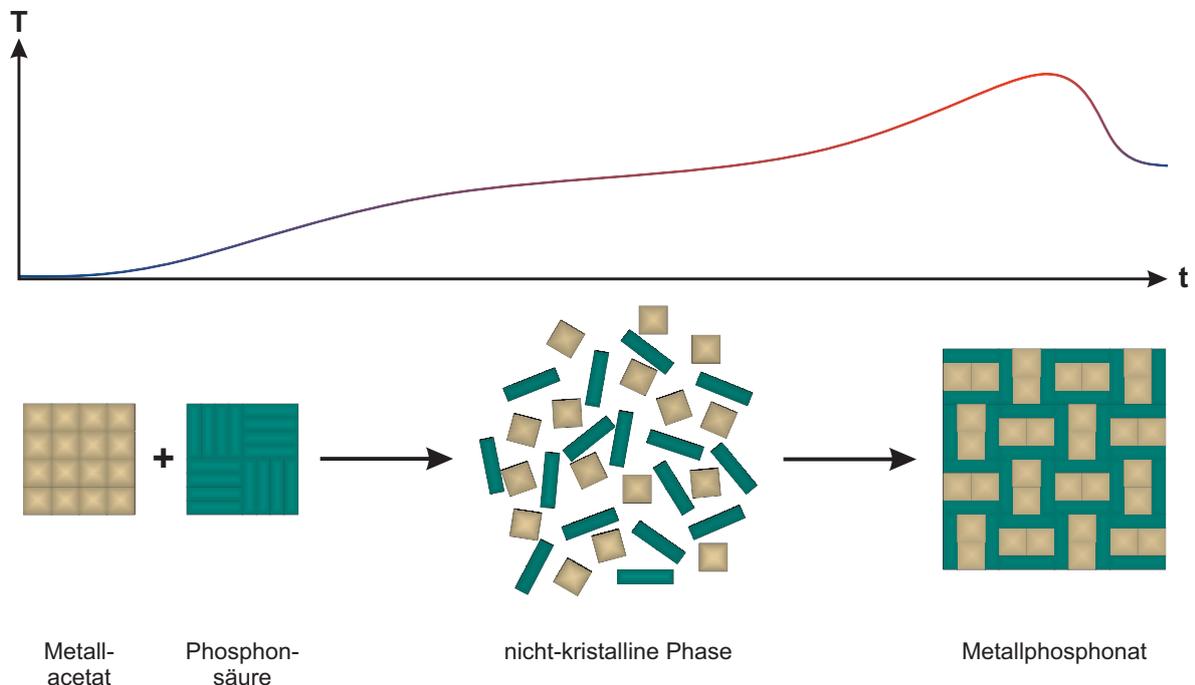


Abbildung 4.53: Schematische Darstellung des generellen Reaktionsmechanismus für die Bildung von Metallphosphonaten in einer mechanochemischen Reaktion.

Insgesamt wurden 13 Synthesen mithilfe der Methodenkombination XRD und Thermographie *in situ* untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnte ein allgemeiner Reaktionsmechanismus abgeleitet werden, der in Abb. 4.53 abgebildet ist. In keinem Experiment konnten kristalline Zwischenstufen detektiert werden.

Die Bildung der Metallphosphonate läuft in maximal drei Stufen ab. In der ers-

ten Reaktionsstufe besteht die Reaktionsmischung ausschließlich aus den kristallinen Ausgangsstoffen. Diese verlieren ihre Kristallinität bishin zur vollständigen Amorphisierung (Stufe 2). Aus der nicht-kristallinen Phase bildet sich in der dritten Stufe das kristalline Produkt. Die Dauer der einzelnen Phasen variiert je nach Synthese. Bei den Synthesen von MnNP_3 , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{pmida})$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$ wurde keine amorphe Zwischenphase beobachtet. Hier gingen die kristallinen Ausgangsstoffe direkt in das kristalline Produkt über. Typischerweise schließen solche Reaktionen eine Phase ein, in der die Ausgangsstoffe neben den Produkten vorliegen, da die vollständige Umsetzung eine gewisse Zeit braucht. Diese Stufe konnte nur bei der neat grinding Synthese von $\text{Ni}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. In den drei oben erwähnten Reaktionen fand der Übergang von den Ausgangsstoffen zum Produkt hingegen direkt statt. Bei den Synthesen der Phosphonate $\text{Co}[(2,2'\text{-bipy})(\text{hedpH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{hedpH}_2)_2$ fehlen in der ersten Phase jegliche Reflexe der Ausgangsstoffe. Unmittelbar nach Beginn des Mahlens bildet sich eine amorphe Phase, aus der die Produktbildung stattfindet.

Die Thermogramme der Reaktionen zeigen, dass das Temperaturprofil mit dem Reaktionsfortschritt korreliert. Die Temperatur erfährt in der ersten Reaktionsstufe einen steilen Anstieg, der auf die Reibungswärme bei der Zerkleinerung der Partikel zurückzuführen ist. Während der zweiten Reaktionsstufe flacht die Temperaturkurve deutlich ab, es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Kurz vor der Bildung und Kristallisation des Produktes ist erneut ein rapider und deutlicher Temperaturanstieg zu verzeichnen. Der Zeitpunkt, an dem die Maximaltemperatur erreicht wird, fällt mit dem Auftreten der ersten Produktreflexe im Diffraktogramm zusammen. Die Kristallisation des Produktes aus der amorphen Phase ist ein exothermer Vorgang, der für diesen Temperaturanstieg verantwortlich ist. Anschließend fällt die Temperatur wieder bis auf ein Gleichgewichtsniveau ab.

Alle beobachteten Temperaturen während des Mahlens liegen unter $50\text{ }^\circ\text{C}$, sodass sowohl das Magma-Plasma-Modell als auch die Hot Spot Theorie als Erklärungsmodelle für mechanochemische Bildung von Metallphosphonaten ausgeschlossen werden können. Ma *et al.* stellten anhand ihrer *in situ* Experimente die Diffusionstheorie als möglichen Mechanismus für mechanochemische Reaktionen auf.²¹⁵ Um eine Reaktion auszulösen, müssen die Ausgangsstoffe miteinander in Kontakt kommen. Dies kann durch Vermischung als auch durch Diffusion geschehen. Dieser Mechanismus weist Ähnlichkeiten zu Reaktionen in Lösung auf, die ebenfalls durch Diffusion und Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Die Autoren bezeichnen den Mechanismus deshalb auch als

„pseudo fluid“. Wie bereits in Abschnitt 2.3 auf S. 31 erklärt, bewirkt der mechanische Krafteintrag die Anhäufung unterschiedlicher Defekte in der Kristallstruktur bishin zur Amorphisierung. Aufgrund der erhöhten Oberfläche und der Energie, die in Defekten gespeichert ist, ist der amorphe Zustand energiereicher und reaktiver als der kristalline. Durch die große Oberfläche der amorphen Phase sowie die ständige Durchmischung der Reaktanden durch das Vermahlen wird die Anzahl der Kontakte und somit auch die Geschwindigkeit der Reaktion drastisch erhöht. Ausgehend von den Erkenntnissen aus den *in situ*-Untersuchungen ist der Diffusionsmechanismus der wahrscheinlichste Mechanismus für die mechanochemische Bildung von Metallphosphonaten.

Zusammenfassung

Metallphosphonate sind metall-organische Koordinationspolymere und können in der (Gas)Speicherung, als Protonenleiter oder als Elektrokatalysatoren eingesetzt werden. Metallphosphonate werden meist aus Lösung dargestellt. Zur Darstellung kristalliner Metallphosphonate sind oft solvothermale Bedingungen nötig. Im Rahmen dieser Dissertation wurden (i) Metallphosphonate unterschiedlicher Dimensionalitäten mechanochemisch synthetisiert, (ii) sieben neue Strukturen mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie gelöst und (iii) die Reaktionsverläufe mittels *in situ* Methoden untersucht.

Die Mechanochemie stellte sich als sehr geeignete Methode heraus, um Metallphosphonate mit verschiedenen Liganden und Metallen effizient darzustellen. Dabei konnten die grundlegenden Syntheseregeln aus der nasschemischen Synthese auf die mechanochemische Synthese übertragen werden. Der Aufbau isomorpher Verbindungen war durch Variation des organischen Rückgrats oder des Metallions ebenfalls möglich. Durch Modifikation des Liganden konnten die Struktur der Verbindungen sowie ihre Eigenschaften wie Hydrophobizität gezielt beeinflusst werden. Somit konnte gezeigt werden, dass die Mechanochemie eine effizientere und umweltfreundlichere Alternative zur Solvothermalsynthese darstellt. Da auch einige Metallphosphonate mechanochemisch dargestellt werden konnten, die bereits aus Solvothermalsynthesen erhalten wurden, kann die Mechanochemie die klassische nasschemische Synthese in diesen Fällen ablösen.

Da alle untersuchten Metallphosphonate mechanochemisch dargestellt wurden, handelte es sich bei den Produkten stets um polykristalline Pulver. Diese wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und die Strukturen neuer Metallphosphonate aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen gelöst. Durch die Fortschritte bei der Strukturlösung aus Pulverdaten waren keine Einkristalle zur Strukturaufklärung notwendig.

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein experimenteller Aufbau für die *in situ* Untersuchung mechanochemischer Synthesen entwickelt, der auf einer simultanen Kopplung von analytischen Methoden miteinander

basiert. Für die Untersuchung der Metallphosphonat-Synthesen lieferte die Kopplung aus Röntgenpulverdiffraktometrie und Thermographie fundamentale Einblicke in die Bildung von Metallphosphonaten. So wurde ersichtlich, dass die allgemeine Reaktion über einen aktivierten, nicht-kristallinen Zustand verläuft. Die Thermographie-Daten zeigen, dass die Reaktionswärme beträchtlich zur Gesamttemperatur des Systems beiträgt. Klassische Erklärungsmodelle für mechanochemische Synthesevorgänge können aus diesen Gründen ausgeschlossen werden.

Diese Arbeit zeigt eine grundlegende Strategie zur Aufklärung der Zusammenhänge von Synthese bishin zu den Eigenschaften eines Materials auf. Diese Erkenntnisse werden helfen, den Weg in Richtung effizienterer und umweltfreundlicher Synthese von Metallphosphonaten weiter zu ebnen und ihr Potential weiter auszuschöpfen.

Literaturverzeichnis

- [1] Jolly, W. L.; Wiley, J. *Preparative inorganic reactions*; Interscience Publishers New York, 1964; Vol. 1.
- [2] Fischer, R. A.; Schwedler, I. Terminologie von Metall-organischen Gerüstverbindungen und Koordinationspolymeren (IUPAC-Empfehlungen 2013). *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7209–7214.
- [3] Damhus, T.; Hartshorn, R.; Hutton, A. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. *Chem. Int.* **2005**,
- [4] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [5] Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [6] Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [7] Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R. I.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. *Chem. Commun.* **2008**, 4732–4734.
- [8] Millange, F.; Serre, C.; Férey, G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr iii hybrid inorganic–organic microporous solids: Cr iii (OH) · {O 2 C–C 6 H 4–CO 2} · {HO 2 C–C 6 H 4–CO 2 H} x. *Chem. Commun.* **2002**, 822–823.
- [9] Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium

- (III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII (OH) • {O₂C- C₆H₄- CO₂} • {HO₂C- C₆H₄- CO₂H} *x* • H₂O *y*. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [10] Mowat, J. P.; Seymour, V. R.; Griffin, J. M.; Thompson, S. P.; Slawin, A. M.; Fairen-Jimenez, D.; Düren, T.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A. A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO₂ adsorption. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3937–3941.
- [11] Loiseau, T.; Volkringer, C.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaim, E.; Vimont, A. XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53 (Ga). *Dalton Trans.* **2009**, 2241–2249.
- [12] Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [13] Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [14] Clearfield, A.; Smith, G. D. Crystallography and structure of alpha.-zirconium bis (monohydrogen orthophosphate) monohydrate. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 431–436.
- [15] Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. Crystalline Zr (R-PO₃)₂ and Zr (R-OPO₃)₂ compounds (R= organic radical): A new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113–1117.
- [16] Poojary, M.; Hu, H.-L.; Campbell, F.; Clearfield, A. Determination of crystal structures from limited powder data sets: crystal structure of zirconium phenylphosphonate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1993**, *49*, 996–1001.
- [17] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. Synthesis and structural characterization of a homologous series of divalent-metal phosphonates, MII (O₃PR)₂ • H₂O and MII (HO₃PR)₂. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781–2785.
- [18] Cunningham, D.; Hennelly, P. J.; Deeney, T. Divalent metal phenylphosphonates and phenylarsonates. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 95–102.

- [19] Mao, J.-G. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1493–1520.
- [20] Albrecht-Schmitt, T.; Bujoli, B.; Cahill, C.; Murugavel, R.; Rocha, J.; Hix, G.; Shimizu, G.; Zubieta, J.; Zon, J.; Brunet, E.; Winpenny, R.; Wright, P. A.; Stock, N.; Mao, J. G.; Zheng, L.-M. In *Metal Phosphonate Chemistry*; Clearfield, A., Demadis, K., Eds.; The Royal Society of Chemistry, 2011; pp P001–655.
- [21] Cabeza, A.; Aranda, M. A. G. *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2012; pp 107–132.
- [22] Maniam, P.; Stock, N. *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2012; pp 87–106.
- [23] Stock, N.; Bein, T. High-throughput synthesis of phosphonate-based inorganic–organic hybrid compounds under hydrothermal conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749–752.
- [24] Goura, J.; Chandrasekhar, V. Molecular metal phosphonates. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854–6965.
- [25] Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. Inter-ligand reactions: in situ formation of new polydentate ligands. *Dalton Trans.* **2000**, 2349–2356.
- [26] Bauer, S.; Stock, N. Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857–6860.
- [27] Murugavel, R.; Davis, P.; Walawalkar, M. G. First examples of metal cyclohexylphosphonates: Influence of the choice of synthetic route on the product. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2806–2811.
- [28] Feyand, M.; Hübner, A.; Rothkirch, A.; Wragg, D. S.; Stock, N. Copper phosphonatoethanesulfonates: temperature dependent in situ energy dispersive X-ray diffraction study and influence of the pH on the crystal structures. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12540–12547.

- [29] Ma, T.-Y.; Li, H.; Tang, A.-N.; Yuan, Z.-Y. Ordered, Mesoporous Metal Phosphonate Materials with Microporous Crystalline Walls for Selective Separation Techniques. *Small* **2011**, *7*, 1827–1837.
- [30] Wilke, M.; Buzanich, A. G.; Reinholz, U.; Rademann, K.; Emmerling, F. The structure and in situ synthesis investigation of isomorphic mononuclear molecular metal phenylphosphonates. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9460–9467.
- [31] Wilke, M.; Bach, S.; Gorelik, T. E.; Kolb, U.; Tremel, W.; Emmerling, F. Divalent metal phosphonates—new aspects for syntheses, in situ characterization and structure solution. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2017**, *232*, 209–222.
- [32] Chandrasekhar, V.; Nagarajan, L.; Clérac, R.; Ghosh, S.; Verma, S. A distorted cubic tetranuclear copper (II) phosphonate cage with a double-four-ring-type core. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1067–1073.
- [33] Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R.; Anantharaman, G. Assembly of lipophilic tetranuclear (Cu₄ and Zn₄) molecular metallophosphonates from 2, 4, 6-triisopropylphenylphosphonic acid and pyrazole ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3344–3351.
- [34] Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R. Assembly of tetra, di and mononuclear molecular cadmium phosphonates using 2, 4, 6-triisopropylphenylphosphonic acid and ancillary ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 5189–5196.
- [35] Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Mao, J.-G. Three Novel Zinc (II) Sulfonate- Phosphonates with Tetranuclear or Hexanuclear Cluster Units. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6424–6430.
- [36] Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Li, X.-L.; Mao, J.-G. A New Approach to Novel Cluster Compounds of Lead(II) Phosphonates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4520–4529.
- [37] Du, Z.-Y.; Li, X.-L.; Liu, Q.-Y.; Mao, J.-G. Novel cadmium (II) phosphonato-phenylsulfonate cluster compounds: Syntheses, structures, and luminescent properties. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1501–1507.

- [38] Guo, Y.-Q.; Yang, B.-P.; Song, J.-L.; Mao, J.-G. Zinc (II) phosphonate cage compounds derived from Zn₆ (Zn) L₆ centered octahedral cores. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 600–605.
- [39] Yao, H.-C.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Ma, Y.-S.; Zheng, L.-M.; Xin, Dodecanuclear Manganese(III) Phosphonates with Cage Structures. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 59–65.
- [40] Zhao, C.; Ma, K.-R.; Zhang, Y.; Kan, Y.-H.; Li, R.-Q.; Hu, H.-Y. Structural, spectral and magnetic studies of two Co(II)-N-heterocyclic diphosphonates based on multinuclear units. *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, *153*, 171 – 177.
- [41] Ma, Y.-S.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zheng, L.-M. Tetranuclear clusters containing a Cr^{III}-Doped Mn^{III}4O₂ core: Syntheses, structures, and magnetic properties. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4536–4544.
- [42] Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. Syntheses, crystal structures, thermal stabilities, luminescence and magnetism of two 3D pillared metal phosphonates. *Dalton Trans.* **2009**, 9843–9848.
- [43] Yucesan, G.; Yu, M. H.; Ouellette, W.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. Secondary metal–ligand cationic subunits M_Lⁿ⁺ as structural determinants in the oxovanadium/phenylphosphonate/M_Lⁿ⁺ system, where ML is a Cu²⁺/organonitrogen moiety. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 480–490.
- [44] Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Dey, A.; Sanudo, E. C. Rational assembly of soluble copper (II) phosphonates: Synthesis, structure and magnetism of molecular tetranuclear copper (II) phosphonates. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1420–1428.
- [45] Taddei, M.; Costantino, F.; Manuali, V.; Vivani, R. New Hybrid Zirconium Aminophosphonates Containing Piperidine and Bipiperidine Groups. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10835–10843.
- [46] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. Structural studies of some new lamellar magnesium, manganese and calcium phosphonates. *Solid State Ion.* **1988**, *26*, 63 – 69.
- [47] Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 291–303.

- [48] Poojary, D. M.; Zhang, B.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Brogue, S.; Clearfield, A. Synthesis and crystal structures of two metal phosphonates, $M(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$). *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 639–644.
- [49] Dines, M.; Cooksey, R.; Griffith, P.; Lane, R. H. Mixed-component layered tetravalent metal phosphonates/phosphates as precursors for microporous materials. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1003–1004.
- [50] 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.
- [51] Chen, Z.; Zhou, Y.; Weng, L.; Zhao, D. Mixed-Solvothermal Syntheses and Structures of Six New Zinc Phosphonocarboxylates with Zeolite-type and Pillar-Layered Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4045–4053.
- [52] Huo, Q.; Xu, R.; Li, S.; Ma, Z.; Thomas, J. M.; Jones, R. H.; Chippindale, A. M. Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20. *Chem. Commun.* **1992**, 875–876.
- [53] Chen, Z.; Zhou, Y.; Weng, L.; Yuan, C.; Zhao, D. A Zeolite-Like Zinc Phosphonocarboxylate Framework and Its Transformation into Two- and Three-Dimensional Structures. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1549–1554.
- [54] Chen, Z.; Ling, Y.; Yang, H.; Guo, Y.; Weng, L.; Zhou, Y. Two-step synthesis, structure and adsorption property of a dynamic zinc phosphonocarboxylate framework. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3378–3382.
- [55] Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. A.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Férey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. Structural Transformations and Adsorption of Fuel-Related Gases of a Structurally Responsive Nickel Phosphonate Metal-Organic Framework, Ni-STA-12. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967–15981.
- [56] 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.
- [57] Ma, T.-Y.; Lin, X.-Z.; Yuan, Z.-Y. Periodic mesoporous titanium phosphonate hybrid materials. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7406–7415.

- [58] Ma, T.-Y.; Zhang, X.-J.; Shao, G.-S.; Cao, J.-L.; Yuan, Z.-Y. Ordered Macroporous Titanium Phosphonate Materials: Synthesis, Photocatalytic Activity, and Heavy Metal Ion Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3090–3096.
- [59] Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. Periodic mesoporous titanium phosphonate spheres for high dispersion of CuO nanoparticles. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9570–9578.
- [60] Ren, T.-Z.; Zhu, X.-H.; Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Periodic Mesoporous Titanium Phosphonate Materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2013**, *31*, 535–548.
- [61] Zhang, X.-J.; Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. Titania–phosphonate hybrid porous materials: preparation, photocatalytic activity and heavy metal ion adsorption. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2003–2010.
- [62] Ma, T.-Y.; Lin, X.-Z.; Yuan, Z.-Y. Cubic Mesoporous Titanium Phosphonates with Multifunctionality. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8487–8494.
- [63] Plabst, M.; McCusker, L. B.; Bein, T. Exceptional Ion-Exchange Selectivity in a Flexible Open Framework Lanthanum(III)tetrakisphosphonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18112–18118.
- [64] Wu, J.; Hou, H.; Han, H.; Fan, Y. Highly Selective Ferric Ion Sorption and Exchange by Crystalline Metal Phosphonates Constructed from Tetrakisphosphonic Acids. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7960–7970.
- [65] Ma, T.-Y.; Zhang, X.-J.; Yuan, Z.-Y. Hierarchical Meso-/Macroporous Aluminum Phosphonate Hybrid Materials as Multifunctional Adsorbents. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12854–12862.
- [66] Colomban, P.; Philippe, C. *Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices*; Cambridge University Press, 1992; Vol. 2.
- [67] Sadaoka, Y.; Matsuguchi, M.; Sakai, Y.; Mitsui, S. Electrical properties of zirconium bis (monohydrogen phosphate) monohydrate and its related compounds in a humid atmosphere. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 2975–2982.
- [68] Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Montoneri, E. Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing -SO₃H groups. I. Preparation and characterization of a mixed zirconium phosphonate of composition Zr

- (O3PR) 0.73 (O3PR') 1.27 · nH₂O, with R= C₆H₄-SO₃H and R'= CH₂-OH. *Solid State Ion.* **1992**, *50*, 315–322.
- [69] Alberti, G.; Casciola, M.; Palombari, R.; Peraio, A. Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing-SO₃H groups. II. Ac conductivity of zirconium alkyl-sulphophenyl phosphonates in the range 100–200° C, in the presence or absence of water vapour. *Solid State Ion.* **1992**, *58*, 339–344.
- [70] Bazaga-García, M.; Colodrero, R. M. P.; Papadaki, M.; Garczarek, P.; Zoń, J.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Aranda, M. A. G.; Choquesillo-Lazarte, D.; Demadis, K. D.; Cabeza, A. Guest Molecule-Responsive Functional Calcium Phosphonate Frameworks for Tuned Proton Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5731–5739.
- [71] Wei, Y.-S.; Hu, X.-P.; Han, Z.; Dong, X.-Y.; Zang, S.-Q.; Mak, T. C. W. Unique Proton Dynamics in an Efficient MOF-Based Proton Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3505–3512.
- [72] Kim, S.; Dawson, K. W.; Gelfand, B. S.; Taylor, J. M.; Shimizu, G. K. H. Enhancing Proton Conduction in a Metal–Organic Framework by Isomorphous Ligand Replacement. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 963–966.
- [73] Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Gelfand, B. S.; Shimizu, G. K. H. A Water Stable Magnesium MOF That Conducts Protons over 10–2 S cm⁻¹. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7640–7643.
- [74] Wegener, J.; Kaltbeitzel, A.; Graf, R.; Klapper, M.; Müllen, K. Proton conductivity in doped aluminum phosphonate sponges. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1148–1154.
- [75] Lin, X.-Z.; Yang, Z.-Z.; He, L.-N.; Yuan, Z.-Y. Mesoporous zirconium phosphonates as efficient catalysts for chemical CO₂ fixation. *Green Chem.* **2015**, *17*, 795–798.
- [76] 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.
- [77] Ma, T. Y.; Qiao, S. Z. Acid–Base Bifunctional Periodic Mesoporous Metal Phosphonates for Synergistically and Heterogeneously Catalyzing CO₂ Conversion. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3847–3855.

- [78] Yang, Y.; Gao, C.-Y.; Tian, H.-R.; Ai, J.; Min, X.; Sun, Z.-M. A highly stable MnII phosphonate as a highly efficient catalyst for CO₂ fixation under ambient conditions. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1758–1761.
- [79] Ghosh, S.; Bhanja, P.; Salam, N.; Khatun, R.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. Porous iron-phosphonate nanomaterial as an efficient catalyst for the CO₂ fixation at atmospheric pressure and esterification of biomass-derived levulinic acid. *Catal. Today* **2018**, *309*, 253–262.
- [80] Ai, J.; Min, X.; Gao, C.-Y.; Tian, H.-R.; Dang, S.; Sun, Z.-M. A copper-phosphonate network as a high-performance heterogeneous catalyst for the CO₂ cycloaddition reactions and alcoholysis of epoxides. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6756–6761.
- [81] Li, H.; Fang, Z.; He, J.; Yang, S. Orderly Layered Zr-Benzylphosphonate Nano-hybrids for Efficient Acid–Base-Mediated Bifunctional/Cascade Catalysis. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 681–686.
- [82] Pramanik, M.; Bhaumik, A. Organic–Inorganic Hybrid Supermicroporous Iron(III) Phosphonate Nanoparticles as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Biofuels. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8507–8514.
- [83] Dutta, A.; Patra, A. K.; Uyama, H.; Bhaumik, A. Template-Free Synthesis of a Porous Organic–inorganic Hybrid Tin(IV) Phosphonate and Its High Catalytic Activity for Esterification of Free Fatty Acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9913–9917.
- [84] Borah, S.; Bhattacharyya, B.; Deka, J.; Borah, A.; Devi, A.; Deka, D.; Mishra, S.; Raidongia, K.; Gogoi, N. Enhanced catalytic activity and near room temperature gas sensing properties of SnO₂ nanoclusters@mesoporous Sn(IV) organophosphonate composite. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8664–8672.
- [85] Sen, R.; Saha, D.; Mal, D.; Brandão, P.; Rogez, G.; Lin, Z. Synthesis, Structural Aspects and Catalytic Performance of a Tetrahedral Cobalt Phosphonate Framework. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5020–5026.
- [86] Bhanja, P.; Ghosh, K.; Islam, S. S.; Patra, A. K.; Islam, S. M.; Bhaumik, A. New Hybrid Iron Phosphonate Material as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Adipic Acid in Air and Water. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 7147–7157.

- [87] Pramanik, M.; Nandi, M.; Uyama, H.; Bhaumik, A. Organic–inorganic hybrid tinphosphonate material with mesoscopic void spaces: an excellent catalyst for the radical polymerization of styrene. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 613–620.
- [88] Farrokhi, A.; Jafarpour, M.; Najafzade, R. Phosphonate-based Metal Organic Frameworks as Robust Heterogeneous Catalysts for TBHP Oxidation of Benzylic Alcohols. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1714–1721.
- [89] Armakola, E.; Colodrero, R. M. P.; Bazaga-García, M.; Salcedo, I. R.; Choquesillo-Lazarte, D.; Cabeza, A.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M.; Demadis, K. D. Three-Component Copper-Phosphonate-Auxiliary Ligand Systems: Proton Conductors and Efficient Catalysts in Mild Oxidative Functionalization of Cycloalkanes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10656–10666.
- [90] Donnadio, A.; Nocchetti, M.; Costantino, F.; Taddei, M.; Casciola, M.; da Silva Lisboa, F.; Vivani, R. A Layered Mixed Zirconium Phosphate/Phosphonate with Exposed Carboxylic and Phosphonic Groups: X-ray Powder Structure and Proton Conductivity Properties. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13220–13226.
- [91] Costantino, F.; Vivani, R.; Bastianini, M.; Ortolani, L.; Piermatti, O.; Nocchetti, M.; Vaccaro, L. Accessing stable zirconium carboxy-aminophosphonate nanosheets as support for highly active Pd nanoparticles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15990–15993.
- [92] Kozell, V.; Giannoni, T.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; Piermatti, O.; Vaccaro, L. Immobilized palladium nanoparticles on zirconium carboxy-aminophosphonates nanosheets as an efficient recoverable heterogeneous catalyst for suzuki–miyaura and heck coupling. *Catalysts* **2017**, *7*, 186.
- [93] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [94] Yoshio, M.; Noguchi, H.; Itoh, J.-i.; Okada, M.; Mouri, T. Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2000**, *90*, 176–181.

- [95] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *144*, 1188–1194.
- [96] Cheng, C.-Y.; Fu, S.-J.; Yang, C.-J.; Chen, W.-H.; Lin, K.-J.; Lee, G.-H.; Wang, Y. NCHU-3: A Crystalline Inorganic–Organic Hybrid Molecular Sieve with Extra-Large Cages. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1937–1940.
- [97] Schmidt, S.; Sheptyakov, D.; Jumas, J.-C.; Medarde, M.; Benedek, P.; Novák, P.; Sallard, S.; Villevieille, C. Lithium Iron Methylendiphosphate: A Model Material for New Organic–Inorganic Hybrid Positive Electrode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7889–7895.
- [98] Pramanik, M.; Tsujimoto, Y.; Malgras, V.; Dou, S. X.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Mesoporous Iron Phosphonate Electrodes with Crystalline Frameworks for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1082–1089.
- [99] Chowdhury, D. R.; Spiccia, L.; Amritphale, S. S.; Paul, A.; Singh, A. A robust iron oxyhydroxide water oxidation catalyst operating under near neutral and alkaline conditions. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3655–3660.
- [100] Li, J.; Cui, H.; Song, X.; Wei, N.; Tian, J. The high surface energy of NiO {110} facets incorporated into TiO₂ hollow microspheres by etching Ti plate for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 1539–1545.
- [101] Deng, X.; Tüysüz, H. Cobalt-Oxide-Based Materials as Water Oxidation Catalyst: Recent Progress and Challenges. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3701–3714.
- [102] Lee, H. J.; Back, S.; Lee, J. H.; Choi, S. H.; Jung, Y.; Choi, J. W. Mixed Transition Metal Oxide with Vacancy-Induced Lattice Distortion for Enhanced Catalytic Activity of Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7099–7108.
- [103] Saha, J.; Chowdhury, D. R.; Jash, P.; Paul, A. Cobalt Phosphonates as Pre-catalysts for Water Oxidation: Role of Pore Size in Catalysis. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 12519–12526.
- [104] Zhou, T.; Du, Y.; Wang, D.; Yin, S.; Tu, W.; Chen, Z.; Borgna, A.; Xu, R. Phosphonate-Based Metal–Organic Framework Derived Co–P–C Hybrid as an

- Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6000–6007.
- [105] El-Refaei, S. M.; Russo, P. A.; Amsalem, P.; Koch, N.; Pinna, N. The Importance of Ligand Selection on the Formation of Metal Phosphonate-Derived CoMoP and CoMoP₂ Nanoparticles for Catalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Nano Materials* **2020**, *3*, 4147–4156.
- [106] Wang, Y.; Kong, B.; Zhao, D.; Wang, H.; Selomulya, C. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting. *Nano Today* **2017**, *15*, 26–55.
- [107] Jiang, P.; Liu, Q.; Liang, Y.; Tian, J.; Asiri, A. M.; Sun, X. A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity: FeP nanowire array as the active phase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 13069–13073.
- [108] Indra, A.; Menezes, P. W.; Zaharieva, I.; Dau, H.; Driess, M. Detecting structural transformation of cobalt phosphonate to active bifunctional catalysts for electrochemical water-splitting. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2637–2643.
- [109] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the „Gold Book“). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8., [https://doi.org/10.1351/goldbook.](https://doi.org/10.1351/goldbook), aufgerufen am 20.07.2020.
- [110] Takacs, L. The mechanochemical reduction of AgCl with metals. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 81–84.
- [111] Faraday, M. The decomposition of chloride of silver by hydrogen and by zinc. *Quart J Liter Sci Arts* **1820**, *8*, 374–376.
- [112] Ling, A. R.; Baker, J. L. XCVI.—Halogen derivatives of quinone. Part III. Derivatives of quinhydrone. *J. chem. Soc. Trans.* **1893**, *63*, 1314–1327.
- [113] Methods to Reduce Friction. http://www.brainkart.com/article/Methods-to-Reduce-Friction_34523/, aufgerufen am 20.08.2020.
- [114] Heinicke, G. *Tribochemistry*; Akademie-Verlag: Berlin, 1986.

- [115] Bowden, F.; Tabor, D. *The Friction and Lubrication of Solids, Part I*, Clarendon; Oxford, 1950.
- [116] Bowden, F. P.; Yoffe, A. D. *Fast reactions in solids*; Butterworth's Scientific Publications, 1958.
- [117] Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 177.
- [118] Staudinger, H.; Dreher, E. Über hochpolymere Verbindungen, 138. Mitteil.: Über das Zerreißen von Faden-Molekülen der Cellulose beim Vermahlen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1936**, *69*, 1091–1098.
- [119] Hess, K.; Steuer, E.; Fromm, H. Influence of the Grinding Process on the Properties of High Polymers. *Kolloid Z.* **1942**, *98*, 290.
- [120] Peters, K. In *Proceedings of 1st European Symposium "Zerkleinern"*; Rumpf, H., Ed.; 1962; p pp. 79–98.
- [121] Heinicke, G.; Sigrist, K. Chemische Umsetzungen im System NiCO bei tribomechanischer Beanspruchung der festen Phase. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 148–159.
- [122] Heinicke, G.; Schober, E. Zur Tribokinetik mechanisch aktivierter Reaktionen. *Z. Chem.* **1971**, *11*, 219–226.
- [123] Thiessen, P. A.; Meyer, K.; Heinicke, G. *Grundlagen der Tribochemie: mit 24 Tab. im Text*; Akad.-Verlag, 1967.
- [124] Meyer, K.; Keutel, M. Submikroskopische Morphologie bei der mechanischen Bearbeitung von Steinsalzkristallen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *314*, 198–205.
- [125] Meyer, K.; Keutel, M. Untersuchungen über elementare Verformungsprozesse bei mechanischer Impulsbearbeitung von NaCl-Kristallen. *physica status solidi (b)* **1963**, *3*, 392–398.
- [126] Meyer, K.; Gragert, E. Deformations- und Ribstrukturen in NaCl-Kristallen bei der Stoßbearbeitung. *physica status solidi (b)* **1964**, *6*, 803–815.
- [127] Thiessen, K. P.; Sieber, K. Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1979**, *2600*, 417–422.

- [128] Heinicke, G. *Tribochemistry*; C. Hanser, 1984.
- [129] Balaz, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571–7637.
- [130] Karolus, M.; Jartych, E.; Oleszak, D. Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Mo alloys prepared by mechanosynthesis. *Acta Phys. Pol. A* **2002**, *2*, 253–258.
- [131] Kim, K.; Sumiyama, K.; Suzuki, K. Ferromagnetic α -Mn type Mn-Al alloys produced by mechanochemical methods. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140-144*, 49 – 50, International Conference on Magnetism.
- [132] Olikar, V.; Sirovatka, V.; Gridasova, T. Y.; Timofeeva, I.; Bykov, A. Mechanochemical synthesis and structure of Ti-Al-B-based alloys. *Powder Metall. Met. Ceram.* **2008**, *47*, 546–556.
- [133] Mushove, T.; Chikwanda, H. K.; Machio, C.; Ndlovu, S. Ti-Mg Alloy Powder Synthesis via Mechanochemical Reduction of TiO₂ by Elemental Magnesium. Light Metals Technology 2009. 2009; pp 517–520.
- [134] Farahbakhsh, I.; Tabaian, S. H.; Vahdati, J. Production of Nano Leaded Brass Alloy by Oxide Materials. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2010; pp 36–40.
- [135] Čeliković, A.; Kandić, L.; Zdujić, M.; Uskokovic, D. P. Synthesis of ZnO and ZrO₂ powders by mechanochemical processing. *Materials science forum*. 2007; pp 279–284.
- [136] Tsuzuki, T.; McCormick, P. Synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles by mechanochemical processing. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 2795–2801.
- [137] Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. Mechanochemical synthesis of niobium pentoxide nanoparticles. *Mater. Trans.* **2001**, *42*, 1623–1628.
- [138] Calka, A. Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1568–1569.
- [139] Tsuchida, T.; Azuma, Y. Synthesis of niobium carbide and nitride in air from mechanically activated Nb–C powder mixtures. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2265–2268.

- [140] Kano, J.; Jenfeng, L.; Kang, I.-C.; Tongamp, W.; Kobayashi, E.; Saito, F. Preparation of GaN powder by mechanochemical treatment of gallium under ammonia gas environment. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 900–901.
- [141] Chen, Y.; Gerald, J.; Williams, J.; Willis, P. Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials 1998*. 1999; pp 173–178.
- [142] Kano, J.; Kobayashi, E.; Tongamp, W.; Saito, F. Preparation of GaN powder by mechanochemical reaction between Ga₂O₃ and Li₃N. *J. Alloys Compd.* **2008**, *464*, 337–339.
- [143] Culligan, S. D.; Langmi, H. W.; Reddy, V. B.; McGrady, G. S. Mechanochemically assisted preparation of lithium nitridometallates. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 540–542.
- [144] Dutková, E.; Baláž, P.; Pourghahramani, P.; Nguyen, A. V.; Šepelák, V.; Feldhoff, A.; Kováč, J.; Šatka, A. Mechanochemical solid state synthesis and characterization of Cd_xZn_{1-x}S nanocrystals. *Solid State Ion.* **2008**, *179*, 1242–1245.
- [145] Jiang, J.; Larsen, R.; Lin, R.; Mørup, S.; Chorkendorff, I.; Nielsen, K.; Hansen, K.; West, K. Mechanochemical synthesis of Fe–S materials. *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 114–125.
- [146] Gocheva, I. D.; Nishijima, M.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-i.; Nishida, T. Mechanochemical synthesis of NaMF₃ (M= Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 247–252.
- [147] Pawelke, R. H.; Felderhoff, M.; Weidenthaler, C.; Bogdanovic, B.; Schueth, F. Mechanochemical synthesis of ternary potassium transition metal chlorides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 265–270.
- [148] Manivannan, V.; Parhi, P.; Kramer, J. W. Metathesis synthesis and characterization of complex metal fluoride, KMF₃ (M= Mg, Zn, Mn, Ni, Cu and Co) using mechanochemical activation. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 987–993.
- [149] Karki, S.; Friščić, T.; Fábián, L.; Laity, P. R.; Day, G. M.; Jones, W. Improving mechanical properties of crystalline solids by cocrystal formation: new compressible forms of paracetamol. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3905–3909.

- [150] McNamara, D. P.; Childs, S. L.; Giordano, J.; Iarriccio, A.; Cassidy, J.; Shet, M. S.; Mannion, R.; O'Donnell, E.; Park, A. Use of a glutaric acid co-crystal to improve oral bioavailability of a low solubility API. *Pharm. Res.* **2006**, *23*, 1888–1897.
- [151] Good, D. J.; Rodriguez-Hornedo, N. Solubility advantage of pharmaceutical co-crystals. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2252–2264.
- [152] Medina, C.; Daurio, D.; Nagapudi, K.; Alvarez-Nunez, F. Manufacture of pharmaceutical co-crystals using twin screw extrusion: A solvent-less and scalable process. *J. Pharm. Sci.* **2010**, *99*, 1693–1696.
- [153] Kaupp, G.; Naimi-Jamal, M. R.; Schmeyers, J. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753–3760.
- [154] Declerck, V.; Nun, P.; Martinez, J.; Lamaty, F. Solvent-free synthesis of peptides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9318–9321.
- [155] Fulmer, D. A.; Shearouse, W. C.; Medonza, S. T.; Mack, J. Solvent-free Sonogashira coupling reaction via high speed ball milling. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1821–1825.
- [156] Thorwirth, R.; Stolle, A.; Ondruschka, B. Fast copper-, ligand- and solvent-free Sonogashira coupling in a ball mill. *Green Chem.* **2010**, *12*, 985–991.
- [157] Nielsen, S. F.; Peters, D.; Axelsson, O. The Suzuki reaction under solvent-free conditions. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 3501–3509.
- [158] Torborg, C.; Beller, M. Recent applications of palladium-catalyzed coupling reactions in the pharmaceutical, agrochemical, and fine chemical industries. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027–3043.
- [159] Bernhardt, F.; Trotzki, R.; Szuppa, T.; Stolle, A.; Ondruschka, B. Solvent-free and time-efficient Suzuki–Miyaura reaction in a ball mill: the solid reagent system KF–Al₂O₃ under inspection. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 7.
- [160] Tullberg, E.; Peters, D.; Frejd, T. The Heck reaction under ball-milling conditions. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3778–3781.

- [161] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: A critical overview. Part 1: The Heck reaction. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771–11835.
- [162] Hohn, F.; Billetter, H.; Pantenburg, I.; Ruschewitz, U. Ni (C₂ (COO)²⁻)(H₂O)₄ · 2 H₂O und Ni (C₂ (COO)²⁻)(H₂O)₂: zwei Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Dianion/Ni (C₂ (COO)²⁻)(H₂O)₄ · 2 H₂O and Ni (C₂ (COO)²⁻)(H₂O)₂: Two Co-ordination Polymers of the Acetylenedicarboxylate Dianion. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2002**, *57*, 1375–1381.
- [163] Stein, I.; Ruschewitz, U. Mechanochemical Synthesis of New Coordination Polymers with Acetylenedicarboxylate as Bridging Ligand. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 400–404.
- [164] Yoshida, J.; Nishikiori, S.-i.; Kuroda, R. Formation of 1 D and 3 D Coordination Polymers in the Solid State Induced by Mechanochemical and Annealing Treatments: Bis (3-cyano-pentane-2, 4-dionato) Metal Complexes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10570–10578.
- [165] Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211–214.
- [166] Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5216–5221.
- [167] Wang, Q. M.; Shen, D.; Bülow, M.; Lau, M. L.; Deng, S.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217–230.
- [168] Yuan, W.; Frišćić, T.; Apperley, D.; James, S. L. High reactivity of metal–organic frameworks under grinding conditions: parallels with organic molecular materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3916–3919.
- [169] How a synchrotron works. http://digital.scaa.sk.ca/gallery/uofs_buildings/webpage_graphics_sites/cls_5.htm, aufgerufen am 30.09.2020.

- [170] Riesemeier, H.; Ecker, K.; Görner, W.; Müller, B.; Radtke, M.; Krumrey, M. Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II. *X-Ray Spectrom.* **2005**, *34*, 160–163.
- [171] Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–41.
- [172] Halasz, I.; Kimber, S. A. J.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Honkimaäki, V.; Nightingale, R. C.; Dinnebier, R. E.; Frišćić, T. In situ and real-time monitoring of mechanochemical milling reactions using synchrotron X-ray diffraction. *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1718–1729.
- [173] Lin, H.-L.; Zhang, G.-C.; Hsu, P.-C.; Lin, S.-Y. A portable fiber-optic Raman analyzer for fast real-time screening and identifying cocrystal formation of drug-coformer via grinding process. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 15–20.
- [174] Gracin, D.; Štrukil, V.; Frišćić, T.; Halasz, I.; Užarević, K. Laboratory Real-Time and In Situ Monitoring of Mechanochemical Milling Reactions by Raman Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6193–6197.
- [175] Batzdorf, L.; Fischer, F.; Wilke, M.; Wenzel, K. J.; Emmerling, F. Direct In Situ Investigation of Milling Reactions Using Combined X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1799–1802.
- [176] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
- [177] Kwon, Y.-S.; Gerasimov, K. B.; Yoon, S.-K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. *J. Alloys Compd.* **2002**, *346*, 276–281.
- [178] Hutchings, B. P.; Crawford, D. E.; Gao, L.; Hu, P.; James, S. L. Feedback Kinetics in Mechanochemistry: The Importance of Cohesive States. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15252–15256.
- [179] Julien, P. A.; Malvestiti, I.; Frišćić, T. The effect of milling frequency on a mechanochemical organic reaction monitored by in situ Raman spectroscopy. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2160–2168.

- [180] Friščić, T.; Halasz, I.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Kimber, S. A.; Honkimäki, V.; Dinnebier, R. E. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 66–73.
- [181] Halasz, I.; Puškarić, A.; Kimber, S. A.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Honkimäki, V.; Dinnebier, R. E.; Patel, B.; Jones, W.; Štrukil, V.; Friščić, T. Real-Time In Situ Powder X-ray Diffraction Monitoring of Mechanochemical Synthesis of Pharmaceutical Cocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11538–11541.
- [182] Ban, V.; Sadikin, Y.; Lange, M.; Tumanov, N.; Filinchuk, Y.; Černý, R.; Casati, N. Innovative in Situ Ball Mill for X-ray Diffraction. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 13176–13181.
- [183] Fischer, F.; Wenzel, K.-J.; Rademann, K.; Emmerling, F. Quantitative determination of activation energies in mechanochemical reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 23320–23325.
- [184] Užarević, K.; Štrukil, V.; Mottillo, C.; Julien, P. A.; Puškarić, A.; Friščić, T.; Halasz, I. Exploring the Effect of Temperature on a Mechanochemical Reaction by in Situ Synchrotron Powder X-ray Diffraction. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2342–2347.
- [185] Schmidt, R.; Martin Scholze, H.; Stolle, A. Temperature progression in a mixer ball mill. *Int. J. Ind. Chem.* **2016**, *7*, 181–186.
- [186] Takacs, L.; McHenry, J. S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 5246–5249.
- [187] Fischer, F.; Scholz, G.; Batzdorf, L.; Wilke, M.; Emmerling, F. Synthesis, structure determination, and formation of a theobromine::oxalic acid 2::1 cocrystal. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 824–829.
- [188] Akhmetova, I.; Schutjajew, K.; Wilke, M.; Buzanich, A.; Rademann, K.; Roth, C.; Emmerling, F. Synthesis, characterization and in situ monitoring of the mechanochemical reaction process of two manganese(II)-phosphonates with N-containing ligands. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 13390–13399.

- [189] Glyphosine - CAS 2439-99-8 - Calbiochem. Merck KGaA, D. G. https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Glyphosine-CAS-2439-99-8-Calbiochem,EMD_BIO-356790, aufgerufen am 23.12.2020.
- [190] Wilke, M.; Batzdorf, L.; Fischer, F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Cadmium phenylphosphonates: preparation, characterisation and in situ investigation. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 36011–36019.
- [191] Langford, J. I.; Louër, D. Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 131–234.
- [192] Coelho, A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 86–95.
- [193] (2017), B. A. *TOPAS V6*; User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland., 2.
- [194] David, W. I. F.; Shankland, K.; van de Streek, J.; Pidcock, E.; Motherwell, W. D. S.; Cole, J. C. DASH: a program for crystal structure determination from powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 910–915.
- [195] Cao, G.; Lynch, V. M.; Yacullo, L. N. Synthesis, structural characterization, and intercalation chemistry of two layered cadmium organophosphonates. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1000–1006.
- [196] Martin, K. J.; Squattrito, P. J.; Clearfield, A. The crystal and molecular structure of zinc phenylphosphonate. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 7–9.
- [197] Bhardwaj, C.; Hu, H.; Clearfield, A. Synthesis and crystal structures of three zinc (chloromethyl)phosphonates. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4294–4299.
- [198] Taylor, J.; Mahmoudkhani, A.; Shimizu, G. A Tetrahedral Organophosphonate as a Linker for a Microporous Copper Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795–798.
- [199] Perez, O.; Bloyet, C.; Rueff, J.-M.; Barrier, N.; Caignaert, V.; Jaffrès, P.-A.; Raveau, B. Topochemical Route from Supramolecular to Hybrid Materials: Tetraphenylmethane-Based Tectons and Lanthanum Phosphonate Derivative. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6781–6789.

- [200] Manivannan, M.; Rajendran, S. Corrosion Inhibition of Carbon steel by Succinic acid–Zn²⁺ system. *Research Journal of Chemical Sciences* **2011**, *2231*, 606X.
- [201] Florence, G.; Anthony, A. N.; Sahayaraj, J. W.; Amalraj, A. J.; Rajendran, S. Corrosion inhibition of carbon steel by adipic acid–Zn²⁺ system. **2005**,
- [202] Gonzalez, Y.; Lafont, M. C.; Pebere, N.; Moran, F. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 1259–1265.
- [203] Rajendran B, S.; Palaniswamy, N. Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid and Zn²⁺ on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment. *Anti-Corros. Methods Mater.* **1999**, *46*, 23–28.
- [204] Demadis, K. D.; Katarachia, S. D.; Koutmos, M. Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 254–258.
- [205] Demadis, K. D.; Barouda, E.; Zhao, H.; Raptis, R. G. Structural architectures of charge-assisted, hydrogen-bonded, 2D layered amine-tetraphosphonate and zinc-tetraphosphonate ionic materials. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3361–3367.
- [206] Cabeza, A.; Ouyang, X.; Krishnamohan Sharma, C. V.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Clearfield, A. Complexes Formed between Nitrilotris(methylenephosphonic acid) and M²⁺ Transition Metals: Isostructural Organic-Inorganic Hybrids. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2325–2333.
- [207] Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. Syntheses, structures, thermal stabilities and luminescence of two new 3D zinc phosphonates. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 159–163.
- [208] Guan, L.; Wang, Y. Hydrothermal synthesis, crystal structure and properties of a novel chain coordination polymer constructed by tetrafunctional phosphonate anions and cobalt ions. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 9–13.
- [209] Song, J.-L.; Prosvirin, A. V.; Zhao, H.-H.; Mao, J.-G. Syntheses and Crystal Structures of Two Cobalt Carboxylate-Phosphonates with 4,4'-Bipyridine as a Secondary Metal Linker. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3706–3711.

- [210] Fan, Y.; Li, G.; Shi, Z.; Zhang, D.; Xu, J.; Song, T.; Feng, S. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic property of a three-dimensional inorganic–organic hybrid material: $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]$. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4346–4350.
- [211] Shi, F.-N.; Almeida Paz, F. A.; Girginova, P.; Rocha, J.; Amaral, V. S.; Klinowski, J.; Trindade, T. One-dimensional coordination polymer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with iron(II). *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 200–208.
- [212] Zheng, M.-J.; Zhu, Y.-Y.; Sun, Z.-G.; Zhu, J.; Jiao, C.-Q.; Chu, W.; Sun, S.-H.; Tian, H. Synthesis, crystal structures, and surface photovoltage properties of four new metal diphosphonates based on the mixed ligands. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1445–1453.
- [213] Xiang, J.-f.; Li, M.; Wu, S.-m.; Yuan, L.-j.; Sun, J.-t. Rheological phase synthesis, characterization and magnetic property of a cobalt(II)diphosphonate. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 1867–1875.
- [214] Franz, R. G. Comparisons of pKa and log P values of some carboxylic and phosphonic acids: Synthesis and measurement. *AAPS PharmSci* **2001**, *3*, 1.
- [215] Ma, X.; Yuan, W.; Bell, S. E. J.; James, S. L. Better understanding of mechanochemical reactions: Raman monitoring reveals surprisingly simple ‘pseudo-fluid’ model for a ball milling reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1585–1587.

Anhang

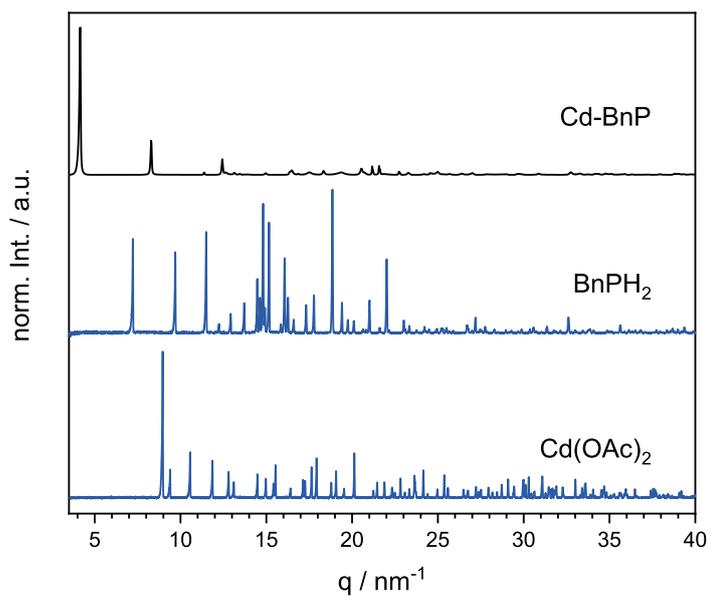


Abbildung A.1: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ und BnPH_2 sowie des Produktes CdBnP .

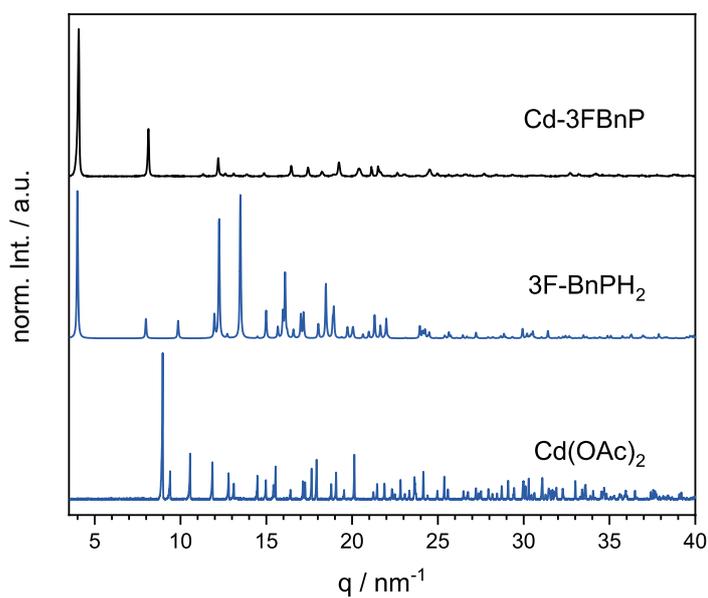


Abbildung A.2: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ und 3F-BnPH_2 sowie des Produktes Cd-3FBnP .

Tabelle A.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Cd(O₃PC₇H₆F) (Cd-BnP).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Cd1 -O1	1,9380(4)	O3-Cd1-O4	167,411(1)
-O3	1,9607(3)	O3-Cd1-O2	81,567(1)
-O2	2,2405(4)		95,968(1)
-O2	2,4850(4)	O3-Cd1-O1	95,946(1)
-O1	2,5686(4)	O2-Cd1-O4	86,383(1)
-O4	2,5693(3)		96,253(1)
		O2-Cd1-O2	149,267(1)
		O2-Cd1-O1	60,682(1)
			88,970(1)
		O1-Cd1-O4	87,428(1)
			93,688(1)
		O1-Cd1-O3	85,750(2)
		O1-Cd1-O2	104,006(2)
			106,357(1)
		O1-Cd1-O1	167,019(1)
P1 -O2	1,4570(4)	O2-P1-O3	100,545(2)
-O1	1,5893(4)	O2-P1-O1	106,766(2)
-O3	1,5931(3)	O1-P1-O3	99,393(2)

Tabelle A.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Cd(O₃PC₇H₆F) (Cd-F3BnP).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Cd1 -O1	2,1553(8)	O1-Cd1-O2	103,857(3)
-O2	2,1783(8)	O1-Cd1-O3	85,954(3)
-O3	2,2356(8)	O1-Cd1-O1	94,109(3)
-O1	2,2364(8)	O1-Cd1-O4	94,838(3)
-O4	2,2416(7)	O1-Cd1-O2	156,059(3)
-O2	2,6850(8)	O2-Cd1-O3	102,064(3)
		O2-Cd1-O1	160,534(3)
		O2-Cd1-O4	82,893(3)
		O2-Cd1-O2	99,673(3)
		O3-Cd1-O1	86,419(3)
		O3-Cd1-O4	174,659(3)
		O3-Cd1-O2	84,884(3)
		O1-Cd1-O4	88,256(3)
		O1-Cd1-O2	63,287(3)
		O4-Cd1-O2	92,362(3)
P1 -O3	1,4895(6)	O3-P1-O2	114,219(4)
-O2	1,5852(8)	O3-P1-O1	111,491(4)
-O1	1,5945(9)	O1-P1-O1	110,319(4)

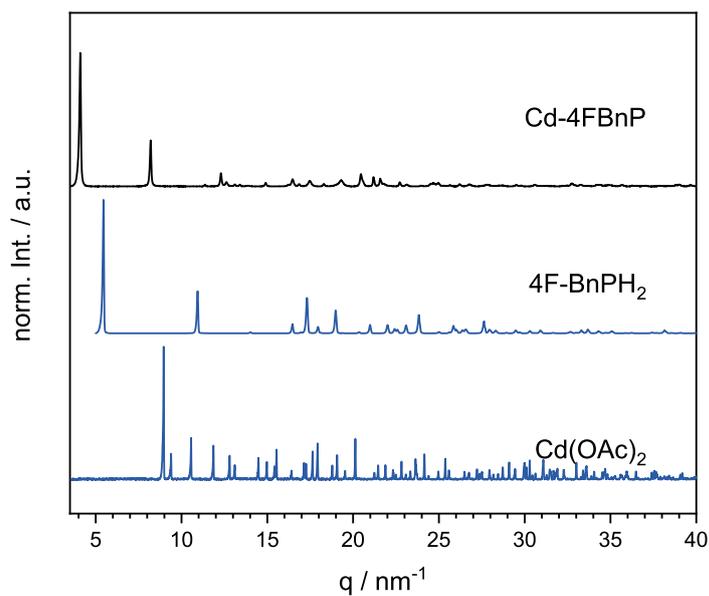


Abbildung A.3: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ und 4F-BnPH_2 sowie des Produktes Cd-4FBnP .

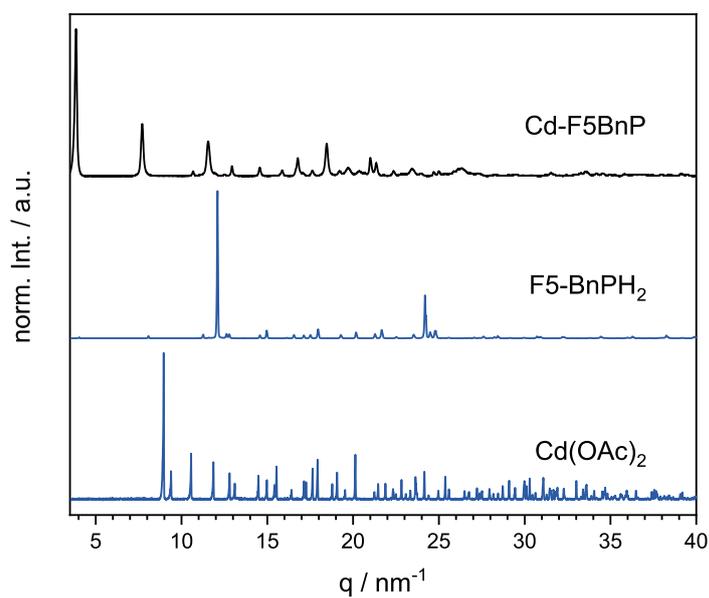


Abbildung A.4: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ und $\text{F}_5\text{-BnPH}_2$ sowie des Produktes $\text{Cd-F}_5\text{BnP}$.

Tabelle A.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Cd(O₃PC₇H₆F) (Cd-F4BnP).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Cd1 -O4	1,9496(8)	O4-Cd1-O3	94,373(4)
-O3	2,0166(1)	O4-Cd1-O2	172,529(3)
-O2	2,2724(9)	O4-Cd1-O1	91,445(4)
-O1	2,2789(1)		81,932(3)
-O1	2,3263(1)	O4-Cd1-O3	101,262(3)
-O3	2,5878(1)	O3-Cd1-O2	92,663(4)
		O3-Cd1-O1	161,640(4)
			100,211(4)
		O3-Cd1-O3	97,407(4)
		O2-Cd1-O1	82,608(4)
			94,357(4)
		O2-Cd1-O3	80,282(3)
		O1-Cd1-O1	97,839(4)
		O1-Cd1-O3	64,347(4)
			161,810(3)
P1 -O1	1,5518(1)	O1-P1-O3	112,431(5)
-O3	1,5821(1)	O1-P1-O2	115,561(5)
-O2	1,6558(8)	O3-P1-O2	109,511(5)

Tabelle A.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PC}_7\text{H}_2\text{F}_5)$ (Cd-F5BnP).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Cd1 -O3	2,1315(6)	O3-Cd1-O2	110,383(2)
-O2	2,1828(6)	O3-Cd1-O3	148,357(3)
-O3	2,2047(7)	O3-Cd1-O1	90,778(3)
-O1	2,2459(9)	O3-Cd1-O4	90,692(2)
-O4	2,3987(6)	O3-Cd1-O2	86,029(2)
-O3	2,5988(6)	O2-Cd1-O3	101,040(2)
		O2-Cd1-O1	93,826(3)
		O2-Cd1-O4	90,258(2)
		O2-Cd1-O2	163,584(2)
		O3-Cd1-O1	90,765(3)
		O3-Cd1-O4	85,417(2)
		O3-Cd1-O2	62,614(2)
		O1-Cd1-O4	174,880(2)
		O1-Cd1-O2	85,336(2)
		O4-Cd1-O2	89,874(2)
P1 -O2	1,4673(6)	O2-P1-O1	117,135(4)
-O1	1,5713(6)	O2-P1-O3	109,554(4)
-O3	1,6126(7)	O1-P1-O3	108,498(4)

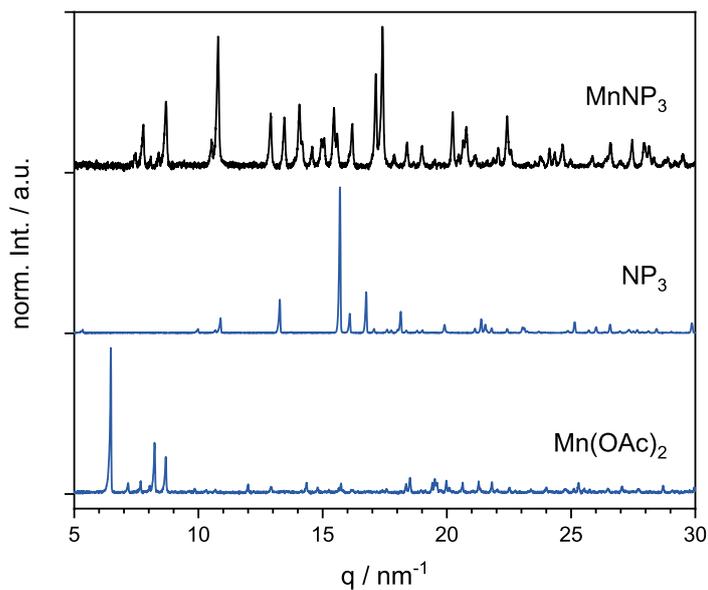


Abbildung A.5: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe Mn(OAc)₂ und NP₃ sowie des Produktes MnNP₃.

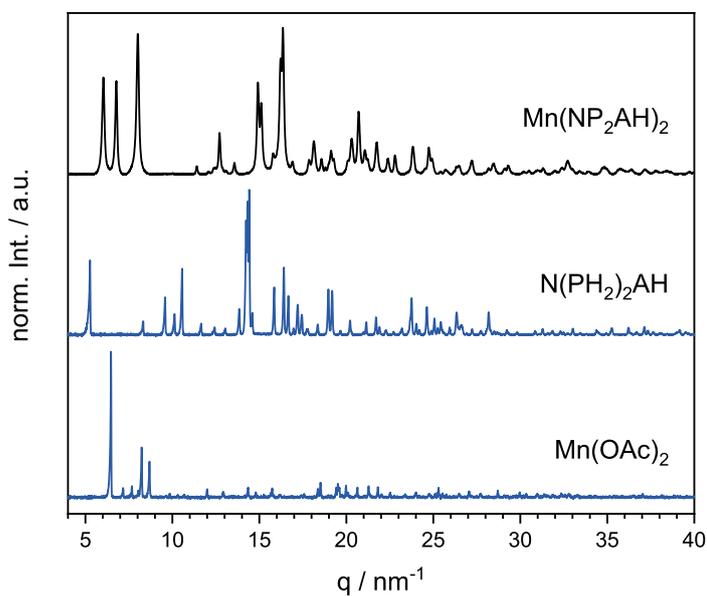


Abbildung A.6: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe Mn(OAc)₂ und N(PH₂)₂AH sowie des Produktes Mn(NP₂AH)₂.

Tabelle A.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{Mn}(\text{NP}_2\text{AH})_2$.

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Mn1 -O3	$2 \times 2,1712(3)$	O3-Mn1-O1	90,609(1)
-O1	2,1766(3)		89,391(1)
-O4	2,1971(2)	O3-Mn1-O4	94,045(1)
-O4	2,1974(2)		85,955(1)
		O1-Mn1-O4	91,860(1)
			88,14(1)
P1 -O3	1,4933(3)	O3-P1-O1	116,525(2)
-O1	1,5050(3)	O3-P1-O2	113,342(2)
-O3	1,5604(28)	O1-P1-O2	107,743(2)
P2 -O4	1,4915(3)	O4-P2-O5	116,582(2)
-O5	1,4988(4)	O4-P2-O6	107,293(2)
-O6	1,5781(2)	O4-P2-O6	111,398(2)
C4 -O8	1,2327(3)	O8-C4-O7	125,472(2)
-O7	1,2641(3)		

Tabelle A.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{Co}(\text{H}_2\text{pmida})$.

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Co1 -O9	1,9691(3)	O9-Co1-O1	86,638(2)
-O1	2,0518(4)	O9-Co1-O4	169,506(2)
-O4	2,1479(5)	O9-Co1-O8	91,161(2)
-O8	2,1497(5)	O9-Co1-N1	101,821(2)
-N1	2,2350(3)	O9-Co1-O2	92,505(1)
-O2	2,2366(3)	O1-Co1-O4	83,380(2)
		O1-Co1-O8	96,390(2)
		O1-Co1-N1	91,957(2)
		O1-Co1-O2	178,839(2)
		O4-Co1-O8	93,156(1)
		O4-Co1-N1	75,368(1)
		O4-Co1-O2	97,430(2)
		O8-Co1-N1	164,966(2)
		O8-Co1-O2	84,406(1)
		N1-Co1-O2	87,450(1)
P1 -O3	1,5024(3)	O3-P1-O1	115,065(2)
-O1	1,5182(4)	O3-P1-O2	110,171(2)
-O2	1,5616(3)	O1-P1-O2	108,818(2)
C3 -O5	1,2563(5)	O5-C3-O4	122,731(3)
-O4	1,2683(4)		
C5 -O6	1,2074(4)	O6-C5-O7	123,192(2)
-O7	1,3316(3)		

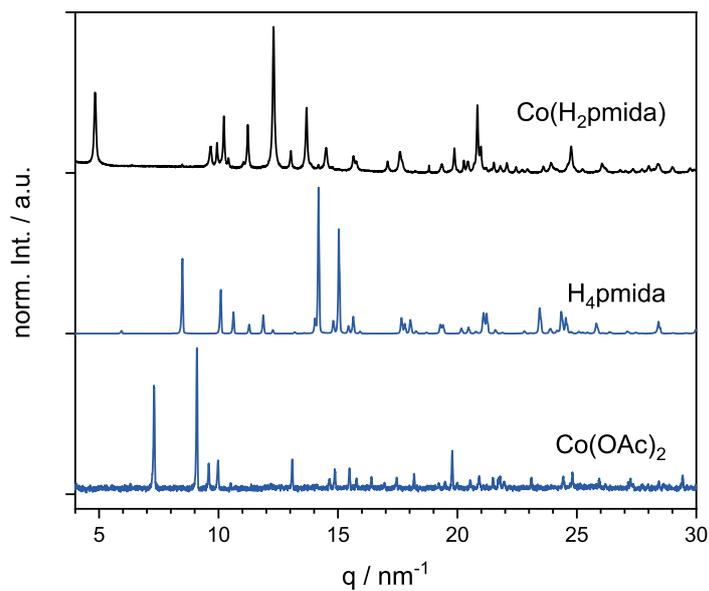


Abbildung A.7: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe Co(OAc)₂ und H₄pmida sowie des Produktes Co(H₂pmida).

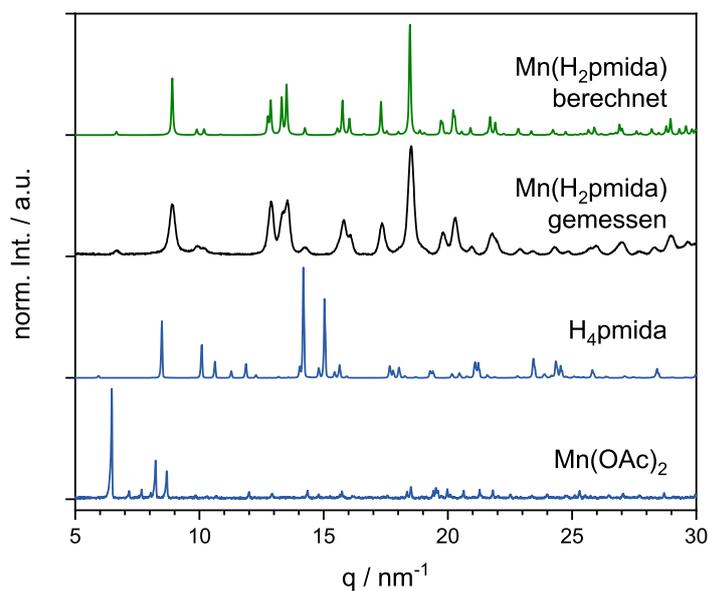


Abbildung A.8: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe Mn(OAc)₂, H₄pmida, des Produktes Mn(H₂pmida) sowie das berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm.

Tabelle A.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Co(H₂pmida).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Mn1 -O9	2,1215	O9-Mn1-O9	88,430
-O9	2,1219	O9-Mn1-O2	100,045
-O2	2,1327	O9-Mn1-O3	168,656
-O3	2,1538	O9-Mn1-O4	90,968
-O4	2,2608	O9-Mn1-O2	90,276
-O2	2,3176		84,806
		O9-Mn1-O3	83,735
		O9-Mn1-O4	97,691
		O9-Mn1-O2	173,606
		O2-Mn1-O3	87,434
		O2-Mn1-O4	168,788
		O2-Mn1-O2	89,257
		O3-Mn1-O4	81,999
		O3-Mn1-O2	98,395
		O4-Mn1-O2	88,590
P1 -O4	1,4890	O4-P1-O2	117,715
-O2	1,5043	O4-P1-O3	109,362
-O3	1,5724	O2-P1-O3	107,550
P6 -O9	1,4898	O9-P6-O10	114,883
-O10	1,4931	O9-P6-O11	110,289
-O11	1,5570	O10-P6-O11	108,834

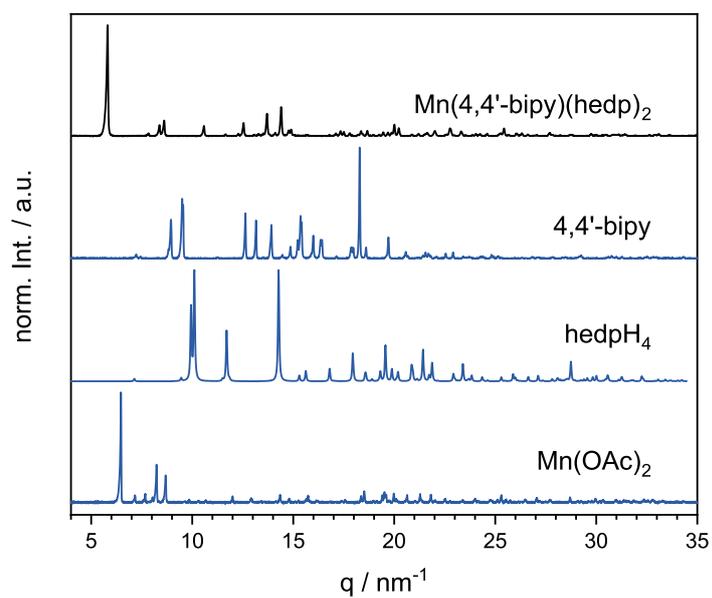


Abbildung A.9: Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, $4,4'$ -bipy und hedpH_4 sowie des Produktes $\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{hedpH}_4)$.

Publikationsliste

- 1. Mechanochemical synthesis of cerium(IV)-phosphonates**
M. Wilke, I. Akhmetova, K. Rademann, F. Emmerling
J. Mater. Sci. **2018**, *53*, 13733–13741.
- 2. *In situ* investigations of mechanochemical one-pot syntheses**
I. Akhmetova[‡], H. Kulla[‡], S. Haferkamp[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, K. Rademann, F. Emmerling
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 5930–5933.
- 3. Synthesis, characterization and in situ monitoring of the mechanochemical reaction process of two manganese(II)-phosphonates with N-containing ligands**
I. Akhmetova, K. Schutjajew, M. Wilke, A. Buzanich, K. Rademann, C. Roth, F. Emmerling
J. Mater. Sci. **2018**, *53*, 13390–13399.
- 4. Cadmium benzylphosphonates - the close relationship between structure and properties**
I. Akhmetova, S. Beyer, K. Schutjajew, T. Tichter, M. Wilke, C. Prinz, I. C. B. Martins, D. Al-Sabbagh, C. Roth, F. Emmerling
CrystEngComm. **2019**, *21*, 5958–5964.
- 5. Mechanochemical and solution syntheses of two novel cocrystals of orcinol with two N,N0-Dipyridines: Structural diversity with varying ligand flexibility**
M. Rautenberg, B. Bhattacharya, I. Akhmetova, F. Emmerling

J. Mol. Struct. **2020**, *1217*, 128303.

6. It's all about the mixing: A facile route for the synthesis of metal phosphonates with ancillary ligands

I. Akhmetova, M. Gernhardt, M. Rautenberg, C. Roth, F. Emmerling

Manuskript in Arbeit.

‡ Diese Autoren haben einen gleichen Beitrag zu dieser Arbeit.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 42/2018 am 11.07.2018 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 25. März 2022

Irina Akhmetova