

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Vielseitiges Koordinationsverhalten bioaktiver Phosphonate

von

Mara Johanna Andrea Egenhöfer

aus

Fürth, Deutschland

2022

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff betreut.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20.08.2022

-----

Mara J. A. Egenhöfer

Dissertation eingereicht am: 22.08.2022

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 26.09.2022

LEICHT IST DAS LEBEN FÜR KEINEN VON UNS .

DOCH WAS NÜTZT DAS , MAN MUSS AUSDAUER HABEN UND VOR ALLEM ZUTRAUEN  
ZU SICH SELBST .

MAN MUSS DARAN GLAUBEN , FÜR EINE BESTIMMTE SACHE BEGABT ZU SEIN  
UND DIESE SACHE MUSS MAN ERREICHEN , KOSTE ES WAS ES WOLLE .

MARIE CURIE (1867-1934)

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff** für die faszinierende Themenstellung, die vielen netten und hilfreichen Gespräche, und die Betreuung meiner Promotion. Herzlichen Dank für die Anregungen und Hilfestellungen bei allen meinen Fragen und die großartige Unterstützung.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn **Prof. Dr. Thomas M. Klapötke** für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn **Prof. Dr. Carl-Hermann Hempen** möchte ich mich für die unterhaltsamen Gespräche und seinen Erfahrungsschatz als Mentor bedanken.

Ich danke auch den weiteren Mitgliedern meiner Prüfungskommission, **Prof. Dr. Silvja Markic, Prof. Dr. Andreas Kornath** und **Prof. Dr. Ernst Wagner** für das Lesen und die Korrektur meiner Dissertation und die Teilnahme an meiner Verteidigung.

Danke an Herrn Dr. **Burkhardt Krumm** und Herrn Dr. **Jörg Stierstorfer** für die nette Hilfe und Unterstützung bei Fragen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau **Irene Scheckenbach** für ihr Verständnis und ihre nie endende Geduld über alle administrativen Belange hinausgehend.

Vielen Dank an **Alexander Gisnapp** und **Jonathan Tietze** für die Unterstützung in und außerhalb des Labors, für die Gespräche und Diskussionen, die mich immer weitergebracht haben.

Herzlichen Dank für ihre Arbeit an meine Masteranden, F-Praktikanten, italienischen Gaststudenten (**Claudia Iannuli, Gustav Wulff, Maria Cristina diBari, Peter Stahl, Gerrit Stöbener, Sara Barile, Pasquale Mastropierro**) und alle AC3-Studenten.

**Consti, Eva, Lilli, Lina, Lars, Mateja, Meike, Michael, Nadi, Nils, Savan, Selma, Steffi H., Veri**, danke für ALLES, eure offenen Ohren, fürs Rückenstärken, den BC-Support und die Marburg-Tour, für Sonnenschein und gute Laune, die Unmengen an (bosnischem) Kaffee, fürs hohes C, für Speis und Trank und Sonntagsbrunch ;), die Trainings-WG und glutenfreien Pizzen, die Histo-Seminare und großartigste BC/Physio-study-buddy-Zeit, London-Nachrichten, das Trainings-Sharing...

**Mama, Papa**, danke für eure unermüdliche, fantastische und liebevolle Unterstützung und eure niemals endenden Ratschläge. Danke für das Aufheitern, das Rückenstärken und -freihalten.

*Danke, dass ihr mir Wurzeln gegeben und Flügel geschenkt habt und mich fliegen lasst!*

# INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS .....	I
ABBKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	IV
FARBCODIERUNG IN DEN KRISTALLSTRUKTUREN .....	V
1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG .....	1
1.1 PHOSPHONSÄUREN.....	1
1.2 NICHT ZIVILE ANWENDUNGEN VON PHOSPHONSÄUREN UND IHREN SALZEN .....	3
1.3 ZIVILE ANWENDUNGEN VON PHOSPHONSÄUREN UND IHREN SALZEN.....	4
1.4 (SPUREN)ELEMENTE IM MENSCHLICHEN ORGANISMUS .....	5
1.5 MOTIVATION UND ZIELE .....	6
2 SYNTHESESTRATEGIEN DER KOMPLEXE .....	8
2.1 SYNTHESE <i>VIA</i> VERSEIFUNG .....	9
2.2 SYNTHESE <i>VIA</i> KATIONENTAUSSCHER .....	9
2.3 SYNTHESE <i>VIA</i> SALZMETATHESE .....	9
2.4 EINFLUSS UND WAHL DES LÖSEMITTELS .....	9
2.5 EINFLUSS DES pH-WERTS .....	9
2.6 EINFLUSS UND WAHL DES ANIONS .....	10
2.7 EINFLUSS UND WAHL EINER HILFSBASE.....	11
2.8 EINFLUSS UND WAHL EINES HILFSLIGANDEN .....	11
2.9 KRISTALLISATION .....	11
2.10 KRISTALLISATION <i>VIA</i> DAMPFDIFFUSION .....	12
2.11 KRISTALLISATION <i>VIA</i> VERDUNSTUNG.....	14
2.12 KRISTALLISATION <i>VIA</i> KRISTALLISATIONSHILFE.....	14
2.13 BETRACHTUNG DER <i>HIRSHFELD</i> -OBERFLÄCHEN .....	15
3 PHOSPHONOAMEISENSÄURE .....	19
3.1 ALLGEMEINES .....	19
3.2 ÜBERSICHT ÜBER DEN STAND DER FORSCHUNG .....	20
3.3 MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUREN .....	21
3.3.1 $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1) .....	21
3.3.2 $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_2(\text{OH})]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) .....	26
3.3.3 $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (3) .....	31
3.3.4 $\text{K}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (4) .....	36
3.3.5 $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (5) .....	41
3.3.6 $\text{Na}_5\text{Cu}([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{NO}_3])_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (6) .....	45
3.3.7 $\text{NaZn}(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (7) .....	51

3.3.8 $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (8) .....	55
3.4 ZUSAMMENFASSUNG .....	61
4 AMINOPHOSPHONSÄUREN .....	64
4.1 ALLGEMEINES .....	64
4.2 ÜBERSICHT ÜBER DEN STAND DER FORSCHUNG .....	65
4.3 SYNTHESE DER KOMPLEXE <i>VIA</i> ANIONENMETATHESE .....	65
4.3.1 Allgemeines zur Darstellung von $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure-Komplexen .....	65
4.3.2 Molekül- und Kristallstrukturen der $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure-Komplexe .....	66
4.3.2.1 $\text{NH}_4[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]$ (9) .....	69
4.3.2.2 $\text{Li}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10) .....	72
4.3.2.3 $\text{Na}_2[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (11) .....	75
4.3.2.4 $\text{K}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12) .....	79
4.3.2.5 $\text{Mg}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (13) .....	83
4.3.2.6 $\text{Ca}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (14) .....	87
4.3.2.7 $\text{Ba}([\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3][\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})])\text{ClO}_4$ (15) .....	91
4.3.2.8 $\text{Mn}([\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})][\text{ClO}_4])_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (16) .....	96
4.3.2.9 $\text{Co}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (17) .....	100
4.3.2.10 $\text{Ni}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2 (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18) .....	104
4.3.2.11 $\text{Cu}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2$ (19) .....	107
4.3.2.12 $\text{Zn}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (20) .....	111
4.3.2.13 $\text{Ag}_3[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2\text{ClO}_4$ (21) .....	114
4.4 ZUSAMMENFASSUNG .....	119
5 PHOSPHONSÄUREN UND DAS SARS-COV-2-VIRUS .....	120
5.1 ALLGEMEINES .....	120
5.2 ÜBERBLICK ÜBER DEN STAND DER FORSCHUNG .....	121
5.3 HERANGEHENSWEISE UND ERGEBNISSE .....	121
6 (AMINO)BISPHOSPHONSÄUREN .....	122
6.1 ALLGEMEINES .....	122
6.2 STAND DER TECHNIK .....	123
6.2.1 Allgemein .....	124
6.2.1.1 Synthese von $\text{Ni}([\text{C}_4\text{H}_8(\text{PO}_2(\text{OH}))_2][\text{H}_2\text{O}]_4)$ (22) .....	124
6.2.1.2 Synthese von $\text{Ba}([\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{P}][\text{H}_2\text{O}]_2)$ (23) .....	126
7 ZUSAMMENFASSUNG .....	129
8 EXPERIMENTELLER TEIL .....	134
8.1 CHEMIKALIEN .....	134
8.2 CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN .....	134
8.2.1 Elementaranalyse .....	134
8.2.2 DSC .....	134

8.2.3 DTA.....	134
8.2.4 NMR.....	134
8.2.5 Schwingungsspektroskopie (Infrarotspektroskopie) .....	134
8.2.6 Röntgenbeugung an Einkristallen .....	134
8.2.6.1 Allgemeines.....	135
8.2.6.2 Datensammlung und Lösen der Strukturen .....	135
8.3 EXPERIMENTE .....	135
8.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	135
8.3.1.1 Darstellung des Trialkylphosphonoameisensäureesters .....	135
8.3.2 Synthese <i>via</i> Verseifung.....	135
8.3.2.1 Darstellung des Kaliumphosphonoformiats (4) .....	135
8.3.3 Synthese <i>via</i> Kationentauscher .....	135
8.3.3.1 Darstellung von Trinatriumphosphonoformiat Dodecahydrat (3).....	135
8.3.4 Synthese <i>via</i> Salzmetathese.....	135
8.3.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift .....	135
8.3.4.2 Einwaagen .....	136
8.3.4.3 Elementaranalyse.....	136
8.3.4.4 Infrarotspektroskopie.....	137
8.3.4.5 Thermogravimetrische Untersuchungen .....	137
8.3.5 Synthese der Metall-Aminomethylphosphonsäure-Komplexe .....	138
8.3.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift .....	138
8.3.5.2 Einwaagen .....	139
8.3.5.3 Elementaranalyse.....	139
8.3.5.4 Infrarotspektroskopie.....	139
8.3.6 Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2)$ (22).....	140
8.3.6.1 Elementaranalyse.....	140
8.3.7 Synthese von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_8\text{P})$ (23).....	140
8.3.7.1 Infrarotspektroskopie.....	140
9 KRISTALLPARAMETER DER VERBINDUNGEN .....	142
A1 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	147
A2 TABELLENVERZEICHNIS .....	155
A3 LITERATURVERZEICHNIS.....	157

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
°	Grad
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
g	Gramm
h	Stunde
K	Kelvin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
mmol	Millimol
meq	Milliequivalent
mL	Milliliter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
r.t.	Raumtemperatur
AMPA	α-Aminomethylphosphonsäure
s	stark (IR)
m	mittel (IR)
w	schwach (IR)
AEPA	α-Aminoethylphosphonsäure
OAA	Oxalessigsäure
bspw.	beispielsweise
min	Minute
eq	Äquivalent
T	Temperatur
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
bzw.	beziehungsweise
z.B.	zum Beispiel

## Farbcodierung in den Kristallstrukturen

Ag	
Ba	
Ca	
Co	
K	
Mg	
Cu	
Mn	
Na	
O	
N	
Li	
C	
P	
H	

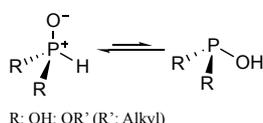
# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Phosphonsäuren

In den letzten Jahren sind Phosphonsäuren wegen ihres enorm breiten und gleichzeitig zwiespältigen Anwendungsspektrums und den damit verbundenen, sowohl positiven als auch negativen Effekten auf den menschlichen Organismus immer mehr in den Fokus der Wissenschaft, Industrie und Politik gerückt.

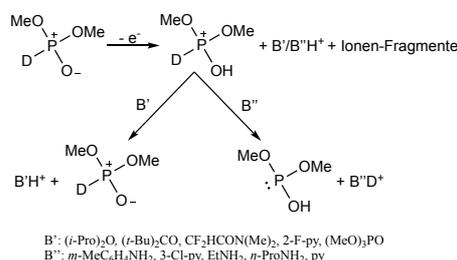
Phosphonsäure lässt sich durch die sogenannte dyadische Tautomerie in phosphorige Säure umwandeln. In diesem Fall liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der Phosphonsäure.<sup>[1]</sup> An Luft wandelt sich Phosphonsäure langsam in Phosphorsäure um.<sup>[1a,2]</sup>

Phosphonsäuren, ihre Salze – Phosphonate – und ihre Derivate zeigen eine enorme Bandbreite an Strukturmotiven und Substrukturen.<sup>[3]</sup> Neben der Phosphonsäure zeigen zum Beispiel auch Dialkylphosphonate denselben dyadischen Tautomerie-Mechanismus. Hier liegt das Gleichgewicht auf der Seite des tetrakoordinierten Phosphors, der dem dreifach koordinierten Phosphan-Phosphor zu bevorzugen ist (**Abbildung 1**).<sup>[4]</sup>



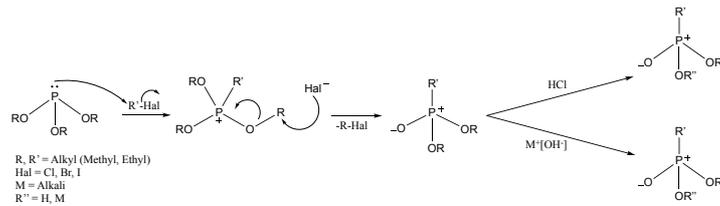
**Abbildung 1: Tautomerie der Phosphonsäure und Dialkyl-Derivate.**<sup>[1a,4]</sup>

Die in **Abbildung 2** zusammengefassten massenspektrometrisch-kinetischen Untersuchungen von *Pietro* und *Hehre* zeigen, dass, unter bestimmten Reaktionsbedingungen, das dreifach koordinierte Phosphorzentrum dennoch dem tetrakoordinierten Phosphorzentrum gegenüber präferiert wird.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 2: Ergebnisse der massenspektrometrisch-kinetischen Untersuchungen nach *Pietro* und *Hehre*.**<sup>[5]</sup>

Phosphonsäure lässt sich über die Hydrolyse von PCl<sub>3</sub> gewinnen.<sup>[1a,6]</sup> Die Synthese der Phosphonate und ihrer Derivate, besonders der Dialkylphosphonate, erfolgt über die, von *August Michaelis* im Jahr 1898 entdeckt und schließlich von *Aleksandr Arbusov* weiterentwickelte, *Michaelis-Arbusov-Reaktion*.<sup>[7]</sup> Hier wird zunächst aus der Umsetzung eines aliphatischen Alkohols mit Phosphortrichlorid das entsprechende Trialkylphosphit hergestellt. Aus diesem nucleophilen Trialkylphosphit wird anschließend mit dem jeweiligen – gewünschten – elektrophilen Alkyl-Halogenid der entsprechende Phosphonsäureester gewonnen, wie in **Abbildung 3** gezeigt. Dieser kann mit HCl anschließend in die entsprechende, freie Phosphonsäure oder über die Verseifung mit einem Metallhydroxid in ein Phosphonat überführt werden. Abhängig vom Alkyl-Halogenid kann entweder ein S<sub>N</sub>2 oder ein S<sub>N</sub>1 Mechanismus beobachtet werden.<sup>[7c]</sup> Der Mechanismus zeigt, dass zunächst der dreiwertige Phosphor durch Alkylierung zum quartären Phosphoniumsalz umgesetzt wird. Dieses quartäre Phosphoniumsalz wird durch den Angriff des nukleophilen Gegenions an einer der Alkoxygruppen in die stabilere fünfwertige Phosphorverbindung umgewandelt.<sup>[8]</sup> Für die Reaktion werden hochsiedende Lösemittel wie Toluol oder Xylol benötigt.<sup>[7c]</sup>

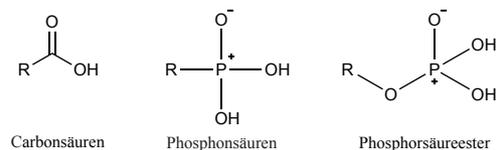


**Abbildung 3: Reaktionsschema der Michaelis-Arbuzov-Reaktion mit möglichen Aufarbeitungswegen.<sup>[7c]</sup>**

Des Weiteren können sowohl Phosphinate als auch Phosphanoxide, abhängig von den verwendeten Edukten, ebenfalls über die *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion synthetisiert werden. Über die Zeit hinweg wurde die Reaktion überarbeitet und weiterentwickelt, sodass mittlerweile auch für alle übrigen Funktionalisierungen der Reste der Phosphonsäure geeignete Synthesemöglichkeiten vorhanden sind.<sup>[7c,9]</sup> (Organo)Phosphonsäuren zeigen eine strukturelle Verwandtschaft zum omnipräsenten Phosphatrest.<sup>[10]</sup> Diese funktionelle Gruppe spielt zum Beispiel eine immense Rolle bei diversen Stoffwechselwegen und zellulären Funktionen.<sup>[11]</sup>

(Organo)Phosphonate werden neben ihrer C-P-Bindung auch durch ihre Phosphonatgruppe definiert. Diese zeigt durch die vielfältigen Substitutions- und Koordinationsmöglichkeiten an ihren drei O-Atomen ein breites sterisches und funktionelles Spektrum. (Organo)Phosphonate können daraus resultierend eine Vielzahl an (biologischen) Zwischenprodukten im Übergangszustand und primären Stoffwechselprodukten imitieren.<sup>[12]</sup> (Organo)Phosphonsäuren sind so nicht nur strukturell, sondern auch durch ihre Bioaktivität mit dem omnipräsenten Phosphatrest verwandt.<sup>[10a-c,13]</sup> Der entscheidende Unterschied zwischen Phosphonsäuren und dem dazu analogen Phosphatrest ist, dass im Gegensatz zu der P-O-Bindung die P-C-Bindung eine geringere Anfälligkeit für die Hydrolyse durch Phosphodiesterasen oder Phosphatasen aufweist.<sup>[1a,14]</sup> Dennoch gibt es in der Natur einige Beispiele für bakterielle Enzyme, die in der Lage sind, eine C-P-Bindung zu spalten. So repräsentieren (Organo)Phosphonate in einigen Meereslebewesen die gängigste Phosphorquelle.<sup>[14b-d,15]</sup>

Neben der strukturellen Ähnlichkeit zu den Phosphaten zeigen Phosphonate, wie in **Abbildung 4** dargestellt, dieselbe Ähnlichkeit zu Carbonsäuren. Auch dieser Zusammenhang und die daraus resultierende Analogie in den biologischen Eigenschaften können mit Hilfe des Bioisosteriekonzeptes erklärt werden.<sup>[16]</sup>



**Abbildung 4: Bioisostere Carbon- und Phosphonsäuren sowie Phosphorsäureestern.<sup>[16]</sup>**

Es gibt unterschiedliche Ansätze und Definitionen dieses Konzepts, das von *James Noir* aufgestellt und von *Hans August Georg Grimm* und *Irving Langmuir* weiterentwickelt wurde. Aber die Definition, die das Konzept insgesamt am besten und weitreichendsten beschreibt, wurde 1970 von *A. Burger* aufgestellt und 1991 wie folgt beschrieben. So kann sie auf verschiedene funktionelle Gruppen angewendet werden.<sup>[17]</sup>

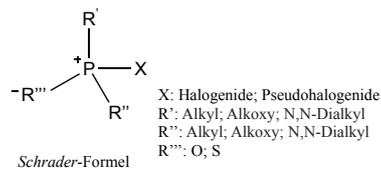
(BIO)ISOSTERE VERBINDUNGEN BESITZEN

- FAST DIE IDENTISCHEN MOLEKÜLFORMEN UND VOLUMINA
- UMGEFÄHR DIE GLEICHE VERTEILUNG DER ELEKTRONEN
- ÄHNLICHE PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN (Z. B. HYDROPHOBIZITÄT)

Sie beeinflussen dieselben biochemischen Systeme als Antagonisten / Agonisten und rufen dadurch miteinander verbundene, biologische Eigenschaften hervor. Aufgrund ihrer massiven biologischen Aktivitäten lassen sich der zivile und nicht zivile Einsatz von Phosphonsäuren bzw. Phosphonaten als zwei große, allgemeine Anwendungsbereiche differenzieren.

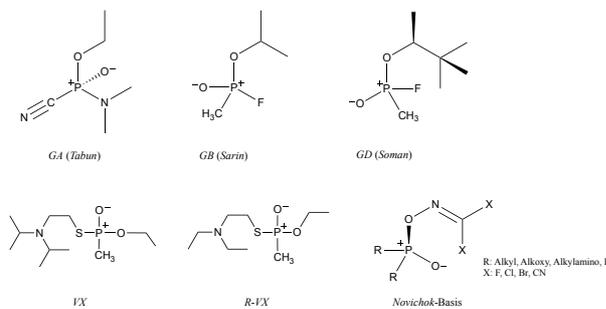
## 1.2 Nicht zivile Anwendungen von Phosphonsäuren und ihren Salzen

Organische Phosphonsäureester, die wegen ihrer schwerwiegenden Wirkung auf den menschlichen Organismus, als sehr potente, chemische Nervenkampfstoffe in der Kriegsführung eingesetzt werden, lassen sich in die drei großen *G*-, *V*- und *A*- Reihen einteilen.<sup>[18]</sup> Der Hauptunterschied zwischen den ersten beiden Gruppen und der letzten Gruppe ist das ursprüngliche Anwendungsgebiet. Während die *G*- und die *V*-Reihe bei der Suche nach neuen, effizienten Pflanzenschutzmitteln entwickelt wurden, wurde die *A*-Reihe bewusst für die chemische Kriegsführung geplant und realisiert. Die *G*-Reihe wurde 1937 von *Gerhard Schrader* synthetisiert. Dabei entdeckte er die extrem neurotoxische Wirkung dieser Verbindungen. Basierend auf seinen Erkenntnissen stellte er ein grundsätzliches Strukturmotiv für (Organo)Phosphonsäureester, die als Nervenkampfstoffe eingesetzt werden können auf. Die sogenannte *Schrader-Formel* ist in der folgenden **Abbildung 5** gezeigt.<sup>[19]</sup>



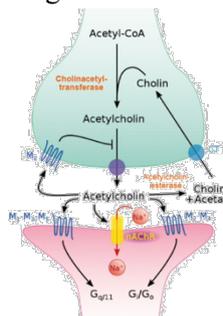
**Abbildung 5:** Darstellung der chemischen Grundstruktur von (Organo)Phosphonsäureester nach der *Schrader-Formel*.<sup>[19]</sup>

Die ersten Verbindungen der *V*-Reihe wurden in den 50iger Jahren hergestellt.<sup>[20]</sup> Bekannte Mitglieder der *G*- und der *V*-Reihen sind in **Abbildung 6** gezeigt.



**Abbildung 6:** Mitglieder der *G*-Reihe (*Tabun*, *Sarin*, *Soman*), der *V*-Reihe (*VX*, *R-VX*) und das Grundgerüst der *Novichok-Reihe*.<sup>[20b,21]</sup>

Besonders die *A*-Reihe, auch bekannt als *Novichok-Reihe*, zählt seit den Anschlägen auf den russischen Oppositionspolitiker *Alexei Nawalny* im Jahr 2020 oder auf *Sergej Skripal* und seiner Tochter *Yulia* im Jahr 2018, mit zu den bekanntesten phosphorhaltigen Nervenkampfstoffen. Die vollständigen Strukturen der in den 1970igern von der Sowjetunion entwickelten Reihe werden bis heute unter Verschluss gehalten.<sup>[21-22]</sup> Zwar variieren die Strukturen sowohl innerhalb als auch zwischen den Reihen. Dennoch beinhalten alle Substanzen der drei Gruppen denselben chemischen Grundbaustein, denselben pathologischen Wirkungsmechanismus und die damit verbundene, extreme Neurotoxizität. Sehr vereinfacht dargestellt, wie in **Abbildung 7** gezeigt, läuft beim Menschen die Reizweiterleitung an Synapsen unter anderem über die Ausschüttung des Neurotransmitters *Acetylcholin*. Dieser wird nach seiner Ausschüttung in den synaptischen Spalt durch das Enzym *Acetylcholinesterase* zu *Cholin* und *Acetat* abgebaut.

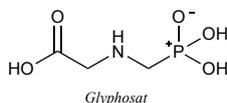


**Abbildung 7:** Übertragung an einer cholinergen Synapse durch *Acetylcholin*.<sup>[23]</sup>

Die Verbindungen der *G*-, *V*- und *A*-Reihe zählen zu den sogenannten *Acetylcholinesterase*-Hemmern. Die Aufnahme von Verbindungen dieser Reihen führt also zu der Inhibition des Enzyms *Acetylcholinesterase* und damit zur Hemmung des katalytischen Abbaus von *Acetylcholin*. Als Folge akkumuliert sich *Acetylcholin* in sämtlichen Synapsen, in denen es auftritt. Aus der Ansammlung des Neurotransmitters resultiert eine Überstimulation und die sogenannte *cholinerge Krise*. Daraus folgt das nahezu vollständige Versagen des gesamten Nervensystems, was wiederum bis zum Tod führen kann.<sup>[24]</sup> Dieser hohe Level der Wirksamkeit wird durch die Tatsache unterstrichen, dass es kaum Antidots (zum Beispiel *Atropin*) gibt, die die *Acetylcholinesterase* reaktivieren können.<sup>[23,25]</sup>

### 1.3 Zivile Anwendungen von Phosphonsäuren und ihren Salzen

Der Löwenanteil der Anwendungsmöglichkeiten für Phosphonsäuren und Phosphonate findet sich jedoch glücklicherweise im zivilen Bereich. Die Anwendungen von Phosphonaten hier sind sehr breit gefächert. Die Einsatzgebiete sind vor allem vom jeweiligen Derivat und seinen Eigenschaften abhängig. Dadurch können sie entscheidend variieren.<sup>[10a-c]</sup> Phosphonate sind wegen ihrer Sauerstoffatome gute Komplexbildner und agieren meist als Chelatliganden für harte (nach dem *HSAB*-Konzept, *hard and soft acids and bases*) Kationen.<sup>[26]</sup> Aufgrund dessen finden sie zum Beispiel Anwendung in Waschmitteln als Wasserenthärter oder als Bleichmittelstabilisatoren.<sup>[27]</sup> In der chemischen Industrie werden Phosphonsäuren unter anderem als Vorläufer für basisches Bleiphosphit eingesetzt, das wiederum als Additiv zur Stabilisierung und Schutz chlorhaltiger Kunststoffe gegen Licht und Hitze genutzt wird.<sup>[6b]</sup> Weitere Anwendungsbeispiele von Phosphonaten sind die Cellulose-Depolymerisation, die Entwicklung wasserlöslicher Katalysatoren, das Verhindern von Korrosion, analytische Anwendungen oder als Oberflächenmodifikationen für transparente, leitfähige Oxide in optoelektronischen Geräten.<sup>[21-25]</sup> In der Agrarwirtschaft wird besonders *N*-(Phosphonomethyl)*glycin*, besser bekannt als *Glyphosat*, als sogenanntes unspezifisches Breitband- bzw. Totalherbizid eingesetzt. Das in **Abbildung 8** dargestellte substituierte  $\alpha$ -Aminophosphonat wurde in den 70igern von *Monsanto* unter dem Namen *Roundup*<sup>®</sup> auf den Markt gebracht und wird mittlerweile von über 40 Herstellern weltweit vertrieben.<sup>[28]</sup>



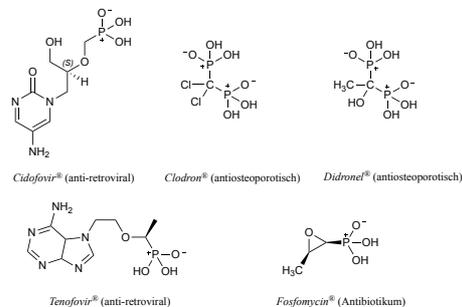
**Abbildung 8:** Darstellung der Struktur von *N*-(Phosphonomethyl)*glycin*, *Glyphosat*.

*Glyphosat* hat in den letzten Jahren große mediale Aufmerksamkeit generiert und kontroverse Diskussionen ausgelöst, bedingt durch das Insektensterben und den negativen Nebenwirkungen auf den menschlichen Organismus, die im Zusammenhang mit dem Einsatz von *Glyphosat* stehen.<sup>[29]</sup>

Wie bereits gezeigt, sind Phosphonsäuren beliebte Verbindungen sowohl in der chemischen Industrie als auch in der Wissenschaft und Forschung. Darüber hinaus haben sie ein ganz natürliches Vorkommen.<sup>[30]</sup> Die Verbindungen lassen sich in natürlich auftretende (Enzyme) und nicht natürlich auftretende Phosphonsäuren bzw. Phosphonate (Antibiotika) differenzieren.<sup>[31]</sup> Außerdem spielen sie eine lebenswichtige Rolle im marinen mikrobiellen P-Zyklus und anderen biochemischen Prozessen. So machen sie zwischen 20 bis 30 % der organischen Phosphorverbindungen in den Ozeanen aus.<sup>[14c]</sup> Die Fertilität der marinen Systeme ist sehr stark von diesen Molekülen abhängig.<sup>[15,32]</sup> Diese enge Verwandtschaft zwischen Phosphaten und Phosphonaten hebt den enormen Einfluss bioaktiver, phosphorhaltiger Verbindungen hervor.<sup>[33]</sup> Es gibt sogar Forschungsansätze, die Phosphonsäuren mit einer möglichen präbiotischen Funktion in Verbindung bringen.<sup>[34]</sup>

Das bereits erwähnte Konzept der Bioisosterie ist von enormer Bedeutung für das *fine tuning*, also die Feinabstimmung und Optimierung, von Wirkstoffen in der medizinischen Chemie, ohne dabei ihre biologischen Schlüsseleigenschaften zu verlieren.<sup>[17a]</sup> Die Folge davon ist, dass Phosphonate in der Lage sind als (irreversible) kompetitive Inhibitoren von Enzymen zu dienen.<sup>[35]</sup> So kann beispielsweise Tuberkulose basierend auf diesem Mechanismus mit diphosphonsäurehaltigen Medikamenten

behandelt werden. Diese binden statt des eigentlichen Substrats, *Adenosintriphosphat (ATP)*, in das aktive Zentrum der *Glutamin-Synthase* des *Mycobacterium tuberculosis* und inhibieren diese.<sup>[36]</sup> Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind antiretrovirale (*Cidofovir*<sup>®</sup>, *Tenofovir*<sup>®</sup>) und antihypertensive Wirkstoffe oder als Antimalaria-Medikamente.<sup>[9a,37]</sup> Darüber hinaus werden sie als *Tyrosinphosphatase*-Inhibitoren oder antiosteoporotische Medikamente (*Clodron*<sup>®</sup>, *Didronel*<sup>®</sup>) eingesetzt.<sup>[38]</sup> Die korrespondierenden Wirkstoffstrukturen zeigen unterschiedliche Stufen an Komplexität (**Abbildung 9**).

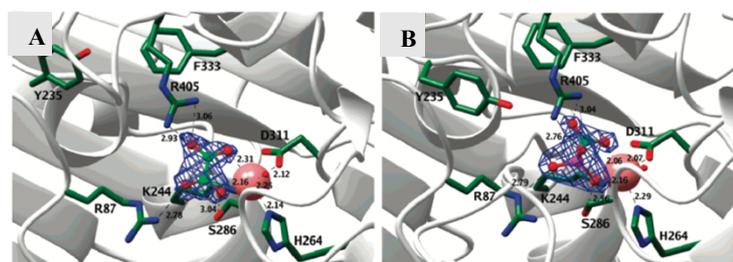


**Abbildung 9: Chemische Strukturen der Phosphonsäuren von Cidofovir<sup>®</sup>, Clodron<sup>®</sup>, Didronel<sup>®</sup>, Tenofovir<sup>®</sup> und Fosfomycin<sup>®</sup>.**<sup>[30,39]</sup>

In der Krebstherapie kommt Phosphonaten eine weitere wichtige Rolle zu. So koordiniert beispielsweise Ethylendiamintetramethylphosphonsäure (*EDTMP*) im Radiopharmazeutikum *Samarium-153-lexidronam (Quadramet*<sup>®</sup>) an das Radioisotop <sup>153</sup>Sm von Samarium. Dieses wird unter anderem zur Behandlung von osteoblastische Knochenmetastasen und Osteosarkomen eingesetzt.<sup>[40]</sup> Aktueller Forschungsgegenstand sind weitere Radiopharmazeutika mit Phosphonatliganden wie beispielsweise fac-99mTc/Re-Tricarbonyl-Komplexe. Diese sollen als bildgebende Mittel in der Single-Photo-Emissions-Computertomographie (*SPECT*) und der Positronen-Emissions-Tomographie (*PET*) Anwendung finden.<sup>[41]</sup>

## 1.4 (Spuren)Elemente im menschlichen Organismus

Biologisch aktive Phosphonate können, wie bereits erwähnt, in aktive Zentren von Enzymen binden. So zeigten *Stiffin et al.* 2008, dass unter anderem das Oxalat- und das Phosphonoformiatanion als reversible, kompetitive Inhibitoren der *cytosolischen Phosphoenolpyruvatcarboxykinase (cPEPCK; Gluconeogenese)* die Bindungsgeometrie der Oxalessigsäure (*OAA*) imitieren.<sup>[42]</sup> Dadurch koordinieren sie direkt an das Mangankation des aktiven Zentrums. *Stiffin et al.* konnten in diesem Zusammenhang zeigen, wie in **Abbildung 10** dargestellt, dass diese koordinativen Bindungen des Oxalat- und des Phosphonoformiatanions eine Größenordnung stabiler sind im Vergleich zu Molekülen, wie 3-Phosphonopropionat, welche die Bindungsgeometrie von *Phosphoenolpyruvat (PEP)* imitieren.<sup>[42]</sup>



**Abbildung 10: Darstellung der Inhibitorbindung an die cPEPCK einer Ratte. (A) PEPCK-Mn<sup>2+</sup>-Oxalat, (B) PEPCK-Mn<sup>2+</sup>-Phosphonoformiat.** Abbildung nach *Stiffin et al.*<sup>[42]</sup>

Die dort befindlichen Metallkationen, wie beispielsweise das oben erwähnte Mangankation der *cPEPCK*, sind als Cofaktoren für die intakte, biochemische Funktion der Enzyme essentiell. Durch die Komplexation dieses Kations, das auf viele verschiedene Arten vom gebundenen Phosphonat koordiniert werden kann, wird zum einen die Struktur und das chemische Verhalten dessen

beeinflusst. Zum anderen können diese essentiellen Kationen chelatisiert und damit unzugänglich gemacht werden, sodass das Enzym seine ursprüngliche Aufgabe nicht mehr erfüllen kann. Daraus kann am Ende ein Einfluss auf den menschlichen Organismus, ebenso wie auf das Wirkungsverhalten des Wirkstoffes resultieren.

*Bowen* legte zwei Kriterien fest, die ein bestimmtes Element erfüllen muss, um für einen Organismus essentiell zu sein. So kann erstens ein Organismus ohne dieses Element weder wachsen noch überleben und zweitens ist das Element in biochemische Stoffwechselwege involviert.<sup>[43]</sup>

Die Elemente des menschlichen Organismus lassen sich grob in *bulk*-Elemente, also die am häufigsten auftretenden Elemente, und Spurenelemente unterteilen. Zu diesen *bulk*-Elementen zählen diejenigen, die kovalente Bindungen bilden und so die Hauptbestandteile von Geweben und Körperflüssigkeiten (O, C, H, N, S) darstellen. Zusätzlich gehören zu dieser Gruppe noch die sogenannten Makromineralien (Ca, K, Na, Mg, P, Cl). Sie treten meist im ionischen Zustand auf und sind so an strukturellen oder regulatorischen Funktionen des Skeletts und der Weichteile, wie der neuromuskulären Reizübertragung, der Blutgerinnung, des Sauerstofftransports, enzymatischen Aktivitäten oder dem Aufrechterhalten des osmotischen Drucks und des Membranpotentials beteiligt.<sup>[44]</sup>

Diese 11 Elemente stellen 99,9 % aller Elemente des menschlichen Organismus dar. Die übrigen 0,1 % bilden die Spurenelemente. Primär dienen sie als Katalysatoren in enzymatischen Systemen, Cofaktoren in essentiellen Enzymen oder Vitaminen, Stabilisatoren in Membranen, Strukturelemente im Bindegewebe und als essentielle Elemente für hormonelle Funktionen.<sup>[44c,45]</sup>

Ähnlich wie bei Aminosäuren kann auch bei Spurenelementen zwischen (vermutlich) essentiell, und nicht-essentiell unterschieden werden. Heute kennt man etwa 15 Spurenelemente, von denen man weiß oder annimmt, dass sie für ein normales Wachstum und physiologische Funktionen im lebenden Organismus lebensnotwendig sind. Dazu zählen Fe, Zn, Cu, Se, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Si, F, I und vermutlich V, As und Sn. Bei den letzteren nimmt man an, dass sie essentiell sind, kennt aber ihren exakten Wirkungsmechanismus bisher nicht. Weitere Spurenelemente, die im menschlichen Körper nachgewiesen wurden, aber bisher keiner Gruppe zugeordnet werden können oder deren Wirkungsmechanismus man nicht kennt, sind Sb, Sc, Cs, Br, B, Hg, Al, Cd und Pb.<sup>[44a,45f]</sup>

Die größte Konsequenz von Spurenelementmangel ist die eingeschränkte Aktivität der betroffenen Enzyme. Jedes einzelne Spurenelement ist mit zahlreichen Enzymen verknüpft, sodass der Mangel eines einzigen Elements eine Vielzahl verschiedener Symptome hervorruft. So führt beispielsweise ein diätisch bedingter Iodmangel zu einem endemischen Kropf oder Eisenmangel zu Anämien; auch gibt es Experimente, die zeigen, dass der Entzug von Zink die menschliche und auch die tierische Immunkompetenz verändert.<sup>[44a,44b,45f,45h,45j,46]</sup>

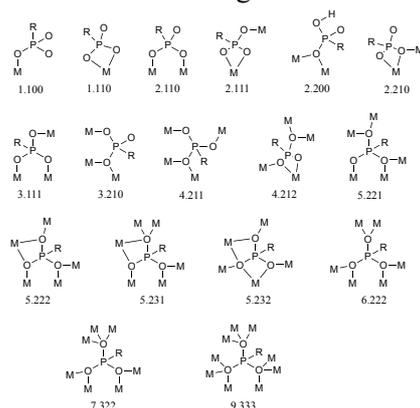
Alle Spurenelemente sind bei Überdosierung über einen ausreichenden Zeitraum giftig. Die Balance zwischen toxischer und optimaler Aufnahmedosis trifft auf den elementabhängigen, physiologischen Bedarf. Geschätzt liegt der tägliche Bedarf essentieller Spurenelemente, der zum Teil auch alters- und geschlechtsabhängig ist, zwischen 50 pg und 18 mg.<sup>[44a,44b,45f]</sup>

Auch spielt die Oxidationsstufe bei der Wirkung und der Toxizität eine Rolle. So zeigt Fluor eine signifikante Toxizität gegenüber nahezu allen Spezies, während Fluorid humanen Zahnkaries vermeidet. Ein ebenso kontroverses Verhalten zeigt Chrom. Chrom<sup>VI</sup> ist ein humanes Carcinogen, während Cr<sup>III</sup> als Regulator des menschlichen Glucose-Stoffwechsels dient.<sup>[47]</sup>

## 1.5 Motivation und Ziele

Phosphonsäuren haben, wie bereits dargestellt, ein extrem vielfältiges Anwendungsspektrum. Als Wirkstoffe werden sie in der Regel in Form von Metallkomplexen appliziert. Ebenso besitzen Metallkationen, wie oben gezeigt, in allen biochemischen Prozessen des menschlichen Körpers eine essentielle Rolle. Deshalb ist das Interesse an Metallphosphonaten in den letzten Jahren gestiegen. Trotzdem sind viele Phosphonate in Bezug auf ihre Struktur und ihr Koordinationsverhalten noch unerforscht.

Die grundsätzlichen Koordinationsmöglichkeiten eines Metallkations durch ein Phosphonat sind zur Verdeutlichung in **Abbildung 11** dargestellt. Diese lassen sich zusätzlich durch die sogenannte *Harris-Notation* angeben.<sup>[48]</sup> Die allgemeine Schreibweise lautet X.YYY, wobei X für die Gesamtzahl der – durch Liganden gebundenen – Metallatome und Y für die Anzahl der, an unterschiedlich gebundene Donor-Atome gebundenen, Metallatome steht.<sup>[48]</sup> Geht man davon aus, dass R ein ausschließlich kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist, so zeigt dieser keine Beteiligung an der Koordination des Metalls und das Modell ist somit vollständig. In Bezug auf die in der Dissertation betrachteten Phosphonocarbonsäuren und Aminophosphonsäuren ist diese Darstellung jedoch unvollständig. Bezieht man nämlich zusätzlich in die Betrachtung des Koordinationsverhaltens die Carboxylgruppe bzw. die Aminogruppe der Phosphonocarbonsäuren bzw. der Aminophosphonsäuren mit ein, so ergeben sich zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten.



**Abbildung 11: Mögliche Koordinationsmodi und Notation nach *Harris* für Phosphonat-Liganden. Die Bindungswinkel und Bindungsabstände sind nicht repräsentativ.<sup>[48]</sup>**

So wurde das Koordinationsverhalten des Phosphonoformiatanions, dem Anion der Phosphonoameisensäure, hinsichtlich der möglichen Koordinationsmodi untersucht. Die Phosphonoameisensäure ist der kleinste Vertreter der Phosphonocarbonsäuren; das bedeutet, dass die Phosphonatgruppe direkt an eine Carbonsäuregruppe gebunden ist. Durch Bioisosterie zu Oxalat und Pyrophosphat, also zu zwei biologisch essentiellen Verbindungen, ist das Anion durch seine biologische Aktivität besonders spannend. So wird es, auch bekannt unter dem Trivialnamen *Foscarnet*, als Tri-Natriumphosphonoformiat (*Triapten*<sup>®</sup>, *Foscavir*<sup>®</sup>) bereits als antiviraler Wirkstoff eingesetzt.

Betrachtet man die bereits diskutierte Bioisosterie zwischen  $\alpha$ -Aminosäuren und  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren sollte beachtet werden, dass beide Verbindungen in Abhängigkeit von den Umgebungsparametern bei der Bildung von Metallkomplexen als zweizählige Chelatliganden agieren können, wie zum Beispiel in bereits beschriebenen Ca-2-Aminoethylphosphonsäure (*AEPA*)-Komplexen ( $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und 2-Amino-4-Phosphonobuttersäure ( $\gamma$ -P-Glutaminsäure,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{CO}_2$ ) ( $\text{Cu}^{\text{II}}(\gamma\text{-P-Glu})_2$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\gamma\text{-P-Glu})$ ).<sup>[49]</sup> In Kombination mit der ebenfalls bereits erwähnten Bioaktivität werden  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren zu extrem spannenden Liganden in Bezug auf bioaktive Metallkomplexe.<sup>[50]</sup> *AMPA* war als einfachster Vertreter der  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren bereits Bestandteil von Untersuchungen bezüglich metallhaltiger Verbindungen. Bisher sind Metallkomplexe von *AMPA* mit folgenden Metallen dargestellt worden: Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Pb, Zn.<sup>[51]</sup> Bei den Anfang der 1980iger veröffentlichten Kupfer- und Cobalt-Verbindungen handelt es sich um polymere Komplexe, die vor allem im Zusammenhang mit einer möglichen Verwendung in *metal-organic-frameworks* (*MOFs*) intensiv untersucht wurden.<sup>[52]</sup>

Generell ist nur wenig über die Wechselwirkungen zwischen bioaktiven Metall-Phosphonaten, wie zum Beispiel *Foscarnet* und biologisch relevanten Metallkationen bekannt, sodass den daraus resultierenden Konsequenzen und neuen entstehenden, einfachen (molekularen) Metall-Phosphonat-

Komplexen bisher wenig Aufmerksamkeit zuteil wurde.<sup>[52]</sup> Im menschlichen Organismus treffen genau diese beiden Komponenten, also die applizierten Wirkstoffe und die essentiellen Metallkationen aufeinander. Es ist folglich mit Wechselwirkungen zu rechnen, welche das im Einzelnen ganz genau sind, ist nicht klar.

Es stellt sich also die Frage, was passiert, wenn ein Phosphonat auf die Metallkationen innerhalb einer Zelle bzw. allgemein im menschlichen Organismus trifft.

Motivation und Ziel der Arbeit war es, das Koordinationsverhalten und die jeweiligen Wechselwirkungen von bioaktiven Phosphonsäuren mit biologisch essentiellen Metallen zu untersuchen. Die dabei betrachteten Parameter waren unter anderem Art der Koordination, die Metall-Ligand-Wechselwirkungen und der Existenzbereich des jeweiligen Komplexes.

Es wurden verschiedene, reproduzierbare Synthesestrategien der Metall-Phosphonat-Komplexe untersucht.<sup>[53]</sup> Gleichzeitig sollte eine möglichst universelle und gleichzeitig günstige, einfache, schnelle Strategie gefunden werden, die sowohl die Alkali-, als auch die Erdalkali-, ebenso wie die relevanten Übergangsmetalle und so den Großteil der (Spuren)Elemente des menschlichen Körpers, abdeckt. Faktoren, die bei diesen Überlegungen berücksichtigt werden müssen, sind beispielsweise die Art des Gegenions, die Konzentration der Reaktionskomponenten, die Reaktionszeiten, der pH-Wert des Reaktionsmediums, die Hilfsbasen und ihre Konzentrationen ebenso wie die Hilfsliganden und ihren entsprechenden Konzentrationen.<sup>[54]</sup> Zusätzlich spielte die Kristallisation und ihre Durchführung eine enorme Rolle. Die Auswirkungen dieser Faktoren auf Art und Struktur der gebildeten Komplexe wurden durch Ermittlung der Molekül- und Kristallstruktur und deren Analytik untersucht. Einige dieser Komplexe wurden nicht vollständig dargestellt und charakterisiert oder die Analytikdaten, wie Kristallstrukturen, sind zum Teil bereits über 30 Jahre alt, weswegen diese Komplexe erneut dargestellt und charakterisiert wurden. Die Vorhersage und das Verständnis der biochemischen Eigenschaften der Verbindungen ebenso wie die Korrelation der gewonnenen Ergebnisse und der bereits bekannten Metall-Phosphonat-Komplexe mit ihrer Bindung in aktiven Zentren von Enzymen sind die Grundvoraussetzung für weiterführende (biochemische/medizinische) Untersuchungen und Weiterentwicklung der Verbindungen.

Die entstandenen Verbindungen weisen zum Teil andere physikalische Eigenschaften auf wie die eingesetzten Edukte wie beispielsweise schwerere Löslichkeit. Diese neuen physikalischen Eigenschaften könnten, nach entsprechenden Tests, als mögliche Darreichungsform im Sinne einer Retardfunktion bzw. Depotform in Betracht gezogen werden und Anwendung finden.

Die Kenntnis der antiviralen Wirkung von Phosphonaten und den gewonnenen Erkenntnissen gaben im Zusammenhang mit Beginn der SARS-CoV-2-Pandemie im Winter 2019 den Anstoß für weiterführende und disziplinübergreifende Forschung. So wurde sich, in Kooperation mit den Arbeitsgruppen der Drs. Sabine Schneider und Andreas Roidl, mit der Frage auseinandergesetzt, ob Phosphonate wirksam gegen Corona eingesetzt werden könnten.

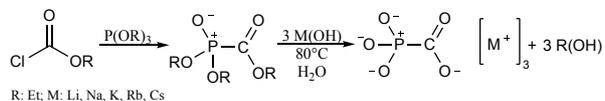
## 2 Synthesestrategien der Komplexe

Es gibt (bisher) keine einheitliche Synthesestrategie für Metall-Phosphonat-Komplexe, die Zugang zu Phosphonsäuren bzw. Phosphonaten und relevanten Metallkationen in verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten eröffnet. Somit stellt jede Metall-Phosphonsäure-Kombination und daraus resultierende Komplexe eine einzigartige Synthese-Herausforderung dar. Schnell wurde deutlich, dass extrem viele Faktoren die Bildung der Komplexe beeinflussen oder im schlimmsten Fall verhindern können. Diese Faktoren, wie die Wahl des Lösemittels, des Metallsalzanions, einer Hilfsbase oder die Verwendung eines Hilfsliganden sind im Folgenden kurz beschrieben. Es wurden viele verschiedene Herangehensweisen versucht und innerhalb dieser an vielen Stellschrauben gedreht. So wurde nach einem Syntheseweg gesucht, über den sowohl Zugang zu möglichst vielen

Phosphonocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren und (Organo)Bisphosphonsäuren erhalten, als auch ein möglichst breites Spektrum der ausgewählten Metallkationen abgedeckt wird.

## 2.1 Synthese *via* Verseifung

In den 80igern ließ sich die *Hoechst AG* das Verfahren *Darstellung von Alkali-Phosphonoformiaten* patentieren. Die Offenlegungsschrift wurde als Grundlage der Synthesen (**Abbildung 12**) genutzt.<sup>[55]</sup>

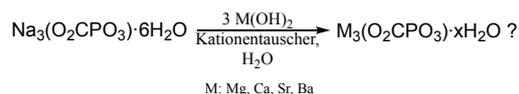


**Abbildung 12: Allgemeine Synthese von Alkali-Phosphonoformiaten nach der *Hoechst AG*.**<sup>[55]</sup>

So wurde zunächst der Phosphonoameisensäuretriethylester aus der Reaktion von Triethylphosphit mit Chlorameisensäure gewonnen und anschließend mit dem jeweiligen Alkalihydroxid umgesetzt. Dafür wurde die Reaktionslösung 24–96 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde *via* NMR-Spektroskopie kontrolliert.

## 2.2 Synthese *via* Kationentauscher

Aufgrund der sehr langen Reaktionszeiten (s.o.) und nur mäßigen Ausbeuten, die bei der Verseifung der Alkalisalze auftraten, wurde eine andere Herangehensweise in Betracht gezogen. Als ökonomisch und ökologisch besonders praktikable Variante wurde das Umsalzen über einen Kationentauscher (**Abbildung 13**) gewählt. Die Säule wurde mit den Hydroxiden der Metallsalze beladen.



**Abbildung 13: Zusammenfassung der Phosphonat-Synthese *via* Kationentauscher.**

## 2.3 Synthese *via* Salzmetathese

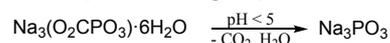
Nachdem die beiden oben genannten Synthesewege nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt haben, wurde nach einer neuen Strategie gesucht. Aus bereits erfolgten Versuchen ging hervor, dass das Umsetzen einer Phosphonsäure oder eines leicht zugänglichen Metallphosphonats mit einem Metallsalz die vielversprechendste Methode ist, Metall-Phosphonat-Komplexe darzustellen. Jedoch zeigte sich schnell, dass großer Bedarf an Feinjustierungen in verschiedenen Bereichen bestand.

## 2.4 Einfluss und Wahl des Lösemittels

Wasser wurde wegen der guten Löslichkeit von *AMPA* und vielen Metallsalzen als geeignetes Lösemittel ausgewählt. Darüber hinaus kann sich Wasser über das Sauerstoffatom an der Koordination des Metallzentrums beteiligen und so zur Stabilisation des Komplexes und dem strukturierten Kristallwachstum beitragen.<sup>[56]</sup> Einkristalline Produkte sind wiederum entscheidend für einige der gewählten Analytikmethoden.<sup>[57]</sup> Bei der Dampfdiffusion (*vapour diffusion*) bietet Wasser als Lösemittel zusätzlich einen breiteren Zugang zu Konterlösemitteln wie zum Beispiel Methanol und Dioxan.<sup>[58]</sup>

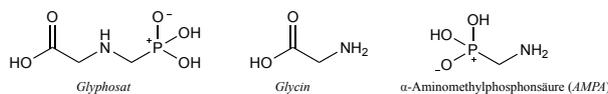
## 2.5 Einfluss des pH-Werts

Die Komplex-Synthese über eine Salzmetathese-Reaktion gestaltete sich grundsätzlich in Bezug auf den pH-Wert als herausfordernd: Wird beispielsweise im Fall des Phosphonoformiat die Reaktionslösung stark angesäuert, erfolgt die Protonierung zur Phosphonoameisensäure. Da diese unter Normalbedingungen nicht stabil ist, zerfällt sie unter Decarboxylierung zu Phosphonsäure und kristallisiert als Natriumphosphonat aus (**Abbildung 14**).



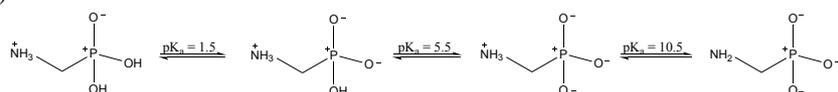
**Abbildung 14: Einfluss des pH-Werts auf die Stabilität des *Foscarnets*.**

Anhand des strukturellen Vergleiches von *Glycin* und aliphatischen Aminophosphonsäuren, am Beispiel von *AMPA*, der in **Abbildung 15** gezeigt ist, wird deutlich, dass der einzige, aber relevante Unterschied die unterschiedliche Säuregruppe ist, die sich auf Größe, Form, Basizität und Ladung des Moleküls auswirkt.



**Abbildung 15: Struktureller Vergleich von *Glyphosat*, *Glycin* und *AMPA*.**<sup>[59]</sup>

*AMPA* besitzt verschiedene, pH-Wert abhängige Protonierungszustände und liegt zwitterionisch vor (**Abbildung 16**).<sup>[49c,60]</sup>



**Abbildung 16: Protonierungszustände der  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure in Abhängigkeit des pH-Werts.**<sup>[60]</sup>

Damit Aminophosphonsäuren über die Aminogruppe als Chelatligand agieren können, muss diese nicht protoniert als Aminogruppe,  $-\text{NH}_2$ , vorliegen, da das Stickstoffatom dann die Möglichkeit hat mit seinem freien Elektronenpaar, an der Koordination teilzunehmen. Es liegt also nahe, dass das Koordinationsverhalten stark vom pH-Wert abhängig ist. Bei einem (zu) niedrigen pH-Wert ist die Aminofunktion protoniert und steht nicht für die Koordination zur Verfügung. Bei einem (zu) hohen pH-Wert liegt die Aminogruppe deprotoniert vor und kann so an der Koordination des Metallzentrums teilnehmen. Um Zugang zu der deprotonierten Aminogruppe zu erhalten, muss *AMPA* also mit einer Base behandelt werden. Jedoch steht dieser im (stark) basisch liegenden pH-Wert im Gegensatz dazu, so dass viele Metalle vor allem die, die zu den Übergangsmetallen gehören, im Basischen als schwer lösliche Hydroxide ausfallen.<sup>[61]</sup> Beispiele dafür sind Kupfer(II)-Hydroxid und Nickel(II)-Hydroxid, die ab einem pH-Wert von 5.1 und 8.1 ausfallen.<sup>[61]</sup> Die Metallhydroxide erschweren oder verhindern die Bildung der Metallkomplexe zusätzlich, so dass entschieden wurde für die Synthesen erst einmal Rahmenbedingungen zu wählen, bei denen die Aminogruppe protoniert vorliegt. Diese Entscheidung wurde dadurch gestützt, dass die übrigen drei Sauerstoffatome, also die der Phosphonatgruppe, in dem Fall immer noch in der Lage waren, als Chelatliganden für Metallkationen zu agieren. Als ideal erwiesen sich pH-Werte zwischen 4 und 7. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass der pH-Wert auch innerhalb dieses Rahmens unter anderem die Stöchiometrie der Produkte beeinflussen kann.

## 2.6 Einfluss und Wahl des Anions

Zu Beginn wurden Metall-Chloride und -Nitrate, aufgrund ihrer Verfügbarkeit und ihrer guten Wasserlöslichkeit eingesetzt. Schnell stellte sich jedoch heraus, dass in diesem Fall unerwünschte Nebenreaktionen auftraten. So kristallisierte bei den Versuchen mit *Foscarinet* oft nur NaCl oder  $\text{NaNO}_3$  statt der gewünschten Komplexe. Im Hinblick auf die Salzmetathese der Aminophosphonsäuren wurde deshalb eine andere Strategie verfolgt und stattdessen auf schwach koordinierende Anionen gesetzt. Diese Art von Anionen stabilisiert ihre negative Ladung so sehr, dass weder kovalente noch dative Wechselwirkungen mit dem Kation existieren.<sup>[62]</sup> Dadurch entsteht für andere Anionen die Möglichkeit, den Platz schwach-koordinierender Anionen, durch das Ausbilden von stärkeren Metall-Anion-Wechselwirkungen, einzunehmen. Bekannte Beispiele dafür sind Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ) und Perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ). Letzten Endes wurden die Metall-Perchlorate, da sie für viele Metalle verfügbar waren, ihrer einfachen Zugänglichkeit, ihrer guten Wasserlöslichkeit und ihrer Stabilität gegen Hydrolyse, ausgewählt. Zur Sicherheit wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt, umso ungewünschte, oxidierende Reaktionen des Perchloratanions zu vermeiden.

## 2.7 Einfluss und Wahl einer Hilfsbase

Hilfsbasen werden eingesetzt, um das Koordinationsvermögen eines Anions durch dessen Deprotonierung zu verstärken. Ein Nachteil hierbei ist die Erhöhung des pH-Werts in der Reaktionslösung. Während die Alkalihydroxide an sich selbst starke Basen sind, war ihre Verwendung bei Übergangsmetallen aufgrund der bereits vorher angesprochenen Problematik (s.o.) nicht möglich. Die sonst häufig eingesetzten Basen wie Pyridine oder Pyrazol tendieren dazu, selbst als Liganden zu agieren und sich an der Koordination des Metallzentrums zu beteiligen. Aufgrund seiner bekannten schlechten Koordinationseigenschaften fiel die Wahl auf Triethylamin als nicht-nucleophile Base. Auch wenn *N,N*-Diisopropylethylamin aufgrund seiner strukturellen und chemischen Eigenschaften interessant gewesen wäre, wurde sich wegen der schlechten Wasserlöslichkeit gegen die Verwendung entschieden.

## 2.8 Einfluss und Wahl eines Hilfsliganden

Hilfsliganden können auch als Hilfsbasen betrachtet werden. In den hier gezeigten Konzepten wurden sie aufgrund ihres Verwendungszwecks jedoch als eigene Gruppe behandelt. Einige Phosphonsäuren, wie beispielsweise die Aminomethylphosphonsäure bilden sehr schnell mehrdimensionale Koordinationspolymere. Als Konsequenz daraus fiel der entstandene Komplex sofort als unlöslicher, amorpher Niederschlag aus, wie zum Beispiel bei Cobalt und Kupfer. Die Bildung und das Wachstum von Einkristallen wurden dadurch unmöglich. Daraus entstand die Überlegung mögliche Koordinationsstellen an den Metallzentren so zu blockieren, dass die Bildung mehrdimensionaler Koordinationspolymere unterbunden wird. Damit wurde die Idee der Bildung molekularer Metallphosphonate – abgeschlossener Cluster – unter Zuhilfenahme von Hilfsliganden verfolgt.

Die Aufgabe eines Hilfsliganden besteht in erster Linie darin, Koordinationsstellen des Metalls zu blockieren und so statistisch gesehen die Wahrscheinlichkeit der Bildung nulldimensionaler Komplexe zu erhöhen.<sup>[54c]</sup> Die meisten der eingesetzten Hilfsliganden sind neutrale *N*-Donor-Liganden. Auch wenn ihre Hauptaufgabe die gezielte Einschränkung von Koordinationsstellen am Metallzentrum ist, erweisen sich Hilfsliganden als nützlich in Bezug auf die Löslichkeit der Komplexe und im Zusammenhang damit auf die Kristallisation der Metall-Phosphonate. Häufig werden verschiedene Pyridinderivate wie zum Beispiel 1.10-Phenanthrolin oder 2.2'-Bipyridin verwendet.

## 2.9 Kristallisation

Thermodynamisch betrachtet, beschreibt Kristallisation den Phasenübergang von Stoffen aus der flüssigen oder gasförmigen Phase in die kristalline – feste – Phase.

Wie sich anhand des Phasendiagramms von Wasser, siehe **Abbildung 17**, erkennen lässt, bedeutet Kristallisation also, dass die jeweilige Gleichgewichtskurve zwischen zwei Phasen – hier von  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}}$  (Wasser) und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solid}}$  (Eis) – überschritten werden muss.<sup>[63]</sup>

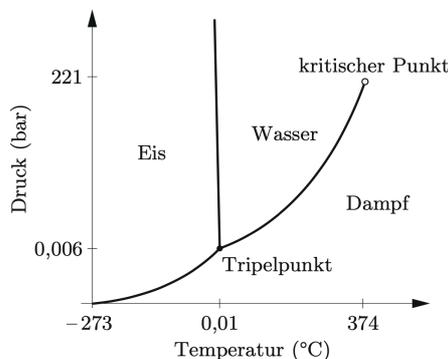


Abbildung 17: Phasendiagramm von Wasser.<sup>[64]</sup>

Aus kinetischer Sicht ist die Grundvoraussetzung für eine Keimbildung und das anschließende Kristallwachstum folglich eine Übersättigung oder Unterkühlung einer Reaktionslösung. Beim

Überschreiten der Gleichgewichtskurve erfolgt eine Zustandsänderung und die Neubildung einer Phase. Hierbei lagern sich lokal in einem sehr kleinen Bereich wenige Atome zusammen. Dieser Prozess wird als Keimbildung bezeichnet. Aus diesen Keimen wachsen unter Energieaufwand Kristalle. Die Energie wird benötigt, da zwischen den festen Keimen und der flüssigen Reaktionslösung eine neue Oberfläche, also eine Grenzfläche, entsteht. Nach *Gibbs* bedeutet die spontane Keimbildung, bei gegebenem Druck und Temperatur, eine Abnahme der freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{Keim}}$  (**Gleichung 1**).<sup>[63b]</sup>  $\Delta G_{\text{Volumen}}$  ist ein negativer Beitrag zu  $\Delta G_{\text{Keim}}$ , der proportional zum Volumen  $V$  beziehungsweise der Stoffmenge  $n$  des entstehenden Keims ist. Die Bildung der neuen Oberfläche des Kristalls, also einer neuen Phasengrenze, trägt als  $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$  positiv zu der freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{Keim}}$  bei. Da der Keim während seiner Bildung möglichen elastischen Kräften des umgebenden Lösemittels ausgesetzt sein kann, werden diese als  $\Delta G_{\text{Elastisch}}$  auch berücksichtigt. So ergibt sich als vollständige Gleichung:<sup>[63b]</sup>

$$\Delta G_{\text{Keim}} = \Delta G_{\text{Volumen}} + \Delta G_{\text{Oberfläche}} + \Delta G_{\text{Elastisch}} \quad (1)$$

Es kann zwischen zwei Arten der Keimbildung unterschieden werden.<sup>[63a,65]</sup> Wachsen Kristalle spontan aufgrund einer kritischen Übersättigung oder Unterkühlung der Reaktionslösung, also der Ausgangsphase, so spricht man von homogener Keimbildung. Daneben gibt es die heterogene Keimbildung, bei der Fremdkeime, auch Impfkristalle genannt, am Kristallwachstum beteiligt sind. Als Impfkristalle dienen feste Partikel wie Schmutz, Staub, Gefäßwände und bereits vorhandene (Fremd)Kristalle. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass sie von der neu zu bildenden Phase benetzt werden. Spontanes Kristallwachstum, wie es bei der homogenen Keimbildung auftritt, kann durch das bewusste Einsetzen von Substraten, Kristallisationshilfen, (heterogene Keimbildung) verhindert oder zumindest reduziert werden.<sup>[65-66]</sup>

## 2.10 Kristallisation *via* Dampfdiffusion

Diffusion ist der passiv ablaufende Ausgleich von Konzentrationsgradienten. Basierend auf der *Brown*'schen Molekularbewegung, führt eine ungerichtete Zufallsbewegung zum vollständigen Vermischen von mindestens zwei Stoffen. Statistisch gesehen, bewegen sich bei ungleichmäßiger Verteilung mehr Teilchen – wegen ihrer thermischen Energie – von hohen Konzentrationen zu niedrigen Konzentrationen, also entlang des Konzentrationsgradienten. Die Zufallsbewegung steht in Abhängigkeit zur Zeit, während das Vermischen auf der gleichmäßigen Verteilung von beweglichen Teilchen beruht. Die Teilchen können zum Beispiel Atome, Moleküle oder Ladungsträger sein. Diffusion findet in der Regel zwischen Gasen oder Flüssigkeiten statt. Darüber hinaus können aber auch Feststoffe und Plasmen ineinander diffundieren. Diffusion bezeichnet also sowohl den makroskopischen Nettotransport als auch den zugrundeliegenden mikroskopischen Prozess.<sup>[67]</sup> Es gibt drei Arten an Diffusion: Eigendiffusion, Fremddiffusion und Thermodiffusion.<sup>[79]</sup>

Da in dieser Arbeit ausschließlich die Fremd-, auch Gegendiffusion genannt, eine Rolle spielt, wird im Folgenden nur dieser Prozess betrachtet. Grundsätzlich beeinflussen verschiedene Faktoren den Diffusionsprozess. Entscheidend sind hierbei die Größe des Konzentrationsgradienten, die Diffusionsstrecke, ebenso wie die Größe und Art der Teilchen. Auch die Viskosität der Lösemittel oder mechanische Hindernisse, wie zum Beispiel eine semipermeable Membran (Zellmembran)<sup>[67]</sup>, haben Einfluss auf den Diffusionsprozess.

Physikalisch lassen sich Diffusionsprozesse mithilfe der zwei *Fick*'schen Diffusionsgesetze beschreiben. Hier wird im Folgenden das erste *Fick*'sche Gesetz (**Gleichung 2**) behandelt:<sup>[67-68]</sup>

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Das erste Gesetz beschreibt die Geschwindigkeit eines Diffusionsvorgangs in  $x$ -Richtung, wobei  $D$ , der Diffusionskoeffizient – auch Diffusivität genannt – abhängig von der Temperatur ist. Betrachtet man die Diffusion gelöster Teilchen bei festem Druck und fester Temperatur, verläuft sie entlang des

chemischen Potentials  $\mu$  als Konzentrationsgradient und treibende Kraft dieses Prozesses (siehe **Gleichung 3**).<sup>[67-68]</sup>

$$J = -K \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3)$$

Zusätzlich verändert sich der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Art des Mediums, in dem die Diffusion stattfindet. Grundsätzlich beschreibt der Diffusionskoeffizient die Beweglichkeit der Teilchen und lässt sich über die *Einstein-Smoluchowski*-Gleichung ausdrücken, also dem durchschnittlichen Quadrat des zurückgelegten Weges  $\langle x^2 \rangle$  und der Zeit  $t$  (**Gleichung 4**).

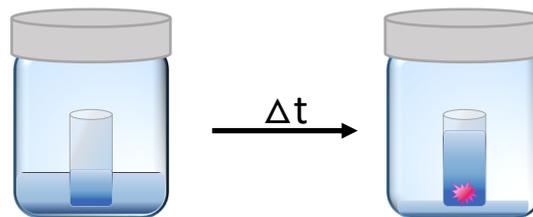
$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{t} \quad (4)$$

Bei der Betrachtung von Diffusion in Gasen ist der Diffusionskoeffizient neben der Temperatur auch noch vom Druck abhängig. So führt eine Verdopplung des Drucks in etwa zu einer Halbierung des Diffusionskoeffizienten. Der Diffusionskoeffizient für die Diffusion in Flüssigkeiten lässt sich durch die *Stokes-Einstein*-Gleichung ausdrücken (vergleiche **Gleichung 5**).<sup>[50]</sup>

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_0} \quad (5)$$

Das zweite *Fick*'sche Gesetz, die zweite Ableitung des ersten *Fick*'schen Gesetzes, wird auch als Diffusionsgleichung bezeichnet. Sie gilt allerdings nur für den eindimensionalen Fall. Hierbei wird ein Zusammenhang zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsgradienten hergestellt. So kann instationäre Diffusion dargestellt werden. Diese steht jedoch in starker Abhängigkeit zu den Start- und Randbedingungen. Im Gegensatz dazu steht das erste *Fick*'sche Gesetz, das nur die zeitlich konstante Diffusion beschreibt.<sup>[52]</sup>

Der experimentelle Aufbau ist in **Abbildung 18** dargestellt. Er besteht aus einem kleinen inneren Glasgefäß, das die Reaktionslösung enthält. Dieses kleine Gefäß steht in einem größeren, äußeren Glasgefäß (Rollrandgläschen), das ebenfalls Lösemittel, das sogenannte Konter- oder auch Antilösemittel, enthält. Dieses Konterlösemittel ist leichter flüchtig als das ursprüngliche Lösemittel. Es besitzt also einen höheren Dampfdruck bzw. einen niedrigeren Siedepunkt als das ursprüngliche Reaktionslösemittel. Das Rollrandgläschen wird mit einem Plastikschnappdeckel verschlossen. Das Konterlösemittel kann so in das ursprüngliche Reaktionslösemittel diffundieren. Beide Glasgefäße teilen sich folglich eine gemeinsame Gasphase.<sup>[57-58]</sup>



**Abbildung 18:** Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation *via* Dampfdiffusion (*vapour diffusion*).

Als Konterlösemittel wurden Lösemittel mit einem geringeren Siedepunkt als das Lösemittel der Reaktion verwendet. *Spingler et al.* zeigten in ihrer Arbeit, dass auch die umgekehrte Variante funktioniert.<sup>[58]</sup> Zusätzlich wurden Lösemittel ausgewählt, die für das Reaktionsprodukt eine geringe Löslichkeit zeigten. Nach dem Verschließen des äußeren Gläschens, stellt sich zwischen den beiden Flüssigkeiten und der Gasphase *via* Dampfdiffusion (*vapour diffusion*) ein Gleichgewicht ein und die Keimbildung und das Kristallwachstum beginnt.

Der innere Behälter wurde nicht zusätzlich abgedeckt, auch wenn in früheren Forschungsarbeiten festgestellt wurde, dass das Abdecken des inneren Behälters (mit durchlöcherter Parafilm oder Alufolie) die Diffusionsgeschwindigkeit heruntersetzt und dadurch positive Effekte auf die Kristallbildung hat. Bildeten sich im inneren Behälter erkennbar keine Kristalle, sondern zum Beispiel ölige oder amorphe Phasen, so wurde der Diffusionsansatz mit einem anderen Konterlösemittel wiederholt.

## 2.11 Kristallisation *via* Verdunstung

In diesem Fall wurden die Rollrandgläschen ohne Schnappdeckel an einem staubfreien Ort bei Raumtemperatur deponiert. Um die Gläschen vor Staub- und Schmutzpartikeln zu schützen, wurden sie mit einem Stück Parafilm, das vorher mit einer Kanüle durchstochen wurde, abgedeckt. Anschließend wurden die Gläschen stehen gelassen, bis das Lösemittel verdampft war und Kristalle erhalten wurden, siehe **Abbildung 19**.

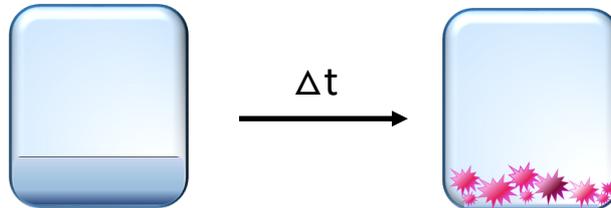


Abbildung 19: Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation *via* Verdunstung.

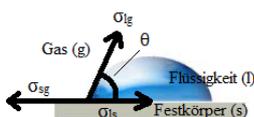
Physikalisch betrachtet, bedeutet Verdunstung den Übergang eines Stoffes vom flüssigen in den gasförmigen Zustand unterhalb des Siedepunktes, dass Flüssigkeit von einer freien Oberfläche in eine offene Umgebung, in diesem Fall also die Atmosphäre, wegtransportiert wird. Verdunstung findet unterhalb des Siedepunktes der jeweiligen Lösemittel (Methanol, Ethanol, H<sub>2</sub>O) statt.<sup>[63c,64]</sup> Dieser Vorgang ist möglich, da in der Regel der Wasserdampf-partialdruck in der Luft unter dem Gleichgewichtsdampfdruck bei Raumtemperatur liegt. In einem geschlossenen Gefäß würde sich das sogenannte Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht einstellen. In diesem Fall wäre somit die Temperatur gleich der Siedetemperatur und der Druck gleich dem Sättigungsdampfdruck.<sup>[69]</sup> In einem offenen System, in dem ein ständiger Austausch mit der Umgebung möglich ist, wie hier zwischen den Rollrandgläschen und der umgebenden Luft, kann sich folglich kein Gleichgewicht einstellen. Energetisch betrachtet, ist für die Verdunstung nur temperaturänderungs-unabhängige – latente – Wärme notwendig. Das lässt sich darauf zurückführen, dass das zu verdunstende Lösemittel bereits Raumtemperatur besitzt. Diese latente Wärme wird in Form der sogenannten Verdunstungskälte dem jeweiligen Lösemittel entzogen, so dass sich dieses abkühlt. Der Verdunstungsprozess läuft so lange ab, bis der Sättigungszustand der Umgebungsatmosphäre erreicht wird oder die Lösemittel vollständig verdunstet sind. Es lässt sich also feststellen, dass bei diesem Prozess praktisch keine Energie zu- oder abgeführt und sich somit eine Zustandsänderung bei konstanter Enthalpie ergibt, bis der Sättigungsdampfdruck erreicht ist. Ein Beispiel aus dem Alltag, bei dem die Verdunstung und die Verdunstungskälte eine Rolle spielen, ist das Schwitzen vieler lebender Organismen zur Regulation ihrer Körpertemperatur. Darüber hinaus ist Verdunstung essentiell für den Wasserkreislauf der Erde.<sup>[63c]</sup>

## 2.12 Kristallisation *via* Kristallisationshilfe

Nachdem bei vielen Kristallisationsansätzen *via* Verdunstung oder Lösemitteldiffusion nur amorphe oder polykristalline Niederschläge entstanden, wurden andere Herangehensweisen in Betracht gezogen. Ganz grundsätzlich lassen sich die beiden oben beschriebenen Wege dem Prinzip homogener Keimbildung zuordnen. Deswegen wurde als nächstes die, ebenfalls bereits oben beschriebene, heterogene Keimbildung in Betracht gezogen.

Hierbei spielt auch die Benetzbarkeit der Kristallisationshilfe eine entscheidende Rolle. Je besser diese ist, desto größer ist der Einfluss der Kristallisationshilfe aus den Kristallisationsprozess. Vereinfacht lässt sich die Kristallbildung an einer Kristallisationshilfe mit Hilfe der *Young*'schen Randwinkel-Gleichung erklären. In diesem Fall wird die Benetzung eines Partikels, also einer festen Oberfläche, mit der Reaktionslösung als Dreiphasenkontakt betrachtet. So kann die Benetzungsspannung nach der *Young*-Gleichung (siehe **Gleichung 6**) über ein Kräfteparallelogramm

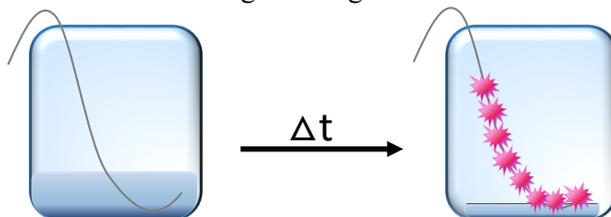
als Differenz zwischen der Oberflächen- und der Grenzspannung der festen Phase beschrieben werden (**Abbildung 20**).<sup>[63a]</sup>



**Abbildung 20:** Darstellung der *Young-Gleichung* als Kräfteparallelogramm.<sup>[63a]</sup>

$$\sigma_{sg} = \sigma_{ls} + \sigma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (6)$$

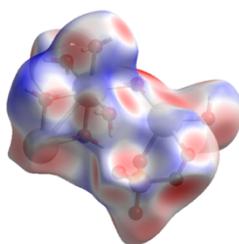
Bildet sich ein dünner Film und die Oberfläche wird vollständig benetzt, so ist  $\theta = 0^\circ$ . Bei einem Winkel  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  kommt es wie im oberen Versuch zu einer partiellen Benetzung (negative Benetzungsspannung). Ist  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , so kann die Oberfläche, wie beim Lotuseffekt, nicht benetzt werden und die Flüssigkeit bildet einen kugelförmigen Tropfen auf der Oberfläche (vollständige Unbenetzbarkeit).<sup>[63a]</sup> Der Einfluss der Benetzbarkeit und der damit verbundene Effekt auf die Keimbildung wird noch verstärkt, wenn die Oberfläche nicht vollständig glatt ist. So begünstigen Einkerbungen oder Vertiefungen einer rauen Oberfläche die Keimbildung und können damit die Energie, die für die Keimbildung aufgewendet werden müsste, deutlich herabsetzen. Deswegen wurde ein Bindfaden, wie in **Abbildung 21**, als Kristallisationshilfe eingesetzt, da dieser sich zusätzlich noch mit der Reaktionslösung vollsaugt.



**Abbildung 21:** Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation mit Kristallisationshilfe.

## 2.13 Betrachtung der *Hirshfeld-Oberflächen*

Für Aussagen im Hinblick auf das Koordinationsverhalten von Verbindungen und ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften (bspw. Löslichkeit) müssen die intermolekularen Wechselwirkungen, die für diese Eigenschaften mitverantwortlich sind, dieser Verbindungen betrachtet werden. Diese können durch die sogenannten *Hirshfeld-Oberflächen*, mit Hilfe der Computersoftware *CrystalExplorer*<sup>®</sup> dargestellt werden. Für die Untersuchung der *Hirshfeld-Oberflächen* wird immer ein Molekül in einem Kristall betrachtet. Bei der Konstruktion der *Hirshfeld-Oberfläche* (**Abbildung 2222**) wird der Raum innerhalb des betrachteten Kristalls in Regionen unterteilt. In diesen Regionen dominiert die Elektronenverteilung der Summe sphärischer Atome des Moleküls über die korrespondierende Summe des Kristalls.<sup>[70]</sup>



**Abbildung 22:** *CrystalExplorer*<sup>®</sup> Darstellung (topologisch) der *Hirshfeld-Oberfläche* von *Foscarnet*.

Die Form der Oberfläche beruht sowohl auf den inter- als auch den intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Kristalls. Die Oberflächen umschließen nahezu vollständig den, um die Moleküle, vorhandenen Raum, wodurch intermolekulare Lücken, die dort entstehen, wo mehr als zwei Moleküle signifikant zu der gesamten lokalen Elektronendichte beitragen, typischerweise weniger als 5 % des Einheitszell-Volumens betragen. Daraus resultiert die Pseudospiegelachse der Plots entlang der  $d_c$ -  $d_i$ -Diagonalen.  $d_c$  ist der Abstand der *Hirshfeld-Oberfläche* zum nächstgelegenen

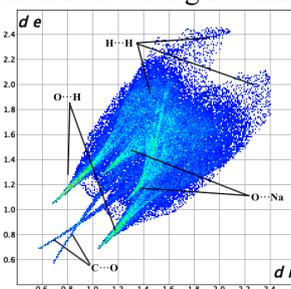
Kern außerhalb der Oberfläche.  $d_i$  ist, korrespondierend dazu, der Abstand nächstgelegenen Kern innerhalb der Oberfläche.  $d_i$  kann nur in Verbindung mit  $d_e$  abgebildet werden. Die Reichweite von  $d_e$  und  $d_i$  variiert über die *Hirshfeld-Oberfläche* in Abhängigkeit von den Atomen des Moleküls und der Art der intermolekularen Wechselwirkungen (Größen- und Wechselwirkungsabhängigkeit) beträchtlich.<sup>[70]</sup>

$d_{norm}$  (genormter Abstand) ist die Summe der beiden genormten Größen  $d_i$  und  $d_e$ .  $d_i$  wird durch den *Van-der-Waals-Radius* des beteiligten Atoms genormt,  $d_e$  wird ähnlich genormt. Daraus resultieren die unterschiedlichen Farben der *Hirshfeld-Oberfläche* mit  $d_{norm}$

- intermolekulare Abstände < Summe ihrer *Van-der-Waals-Radien*: rot;
- intermolekulare Abstände > Summe ihrer *Van-der-Waals-Radien*: blau;
- intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe ihrer *Van-der-Waals-Radien*: weiß.<sup>[70]</sup>

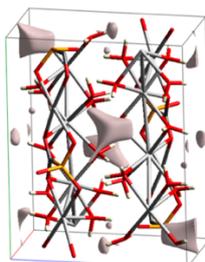
Die Oberflächeneigenschaften spiegeln auf sehr subtile Weise Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Atomgrößen, intermolekularen Kontakten und somit intermolekulare Wechselwirkungen wider.

Von diesen *Hirshfeld-Oberflächen* können sogenannte *2D-fingerprint Plots* (**Abbildung 23**), also zweidimensionale Fingerabdruckdarstellungen, abgeleitet werden. Diese Plots repräsentieren eine neue Methode, die komplexe Informationen und Zusammenhänge einer molekularen Kristallstruktur in einer einzelnen und farbigen graphischen Darstellung zusammenzufassen.



**Abbildung 23:** *CrystalExplorer*® Darstellung des *2D-fingerprint Plots* von *Foscarnet*.

Diese Darstellungen stellen also den einzigartigen Fingerabdruck der intermolekularen Wechselwirkungen in einem Kristall dar. Außerdem bieten sie eine visuelle Zusammenfassung der Häufigkeit jeder, über die Oberfläche eines Moleküls verteilten,  $d_e$  und  $d_i$ -Kombination. Sie indizieren also nicht nur welche intermolekularen Wechselwirkungen präsent sind, sondern auch die mit jeder Art an Wechselwirkung korrespondierende relative Fläche der Oberfläche. Zusätzlich wurden die "leeren" Bereiche, also die Lücken der Kristallstrukturen dargestellt. In diesem Zusammenhang wurde das Volumen, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität berechnet. Die Oberfläche dieser Lücken ist als Isooberfläche der *procrystal* (ideales Referenzsystem) Elektronendichte definiert und wird für die gesamte Einheitszelle berechnet (Standard-Isowert:  $0.002\text{eau}^{-3}$ ).<sup>[70]</sup> Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen (**Abbildung 24**) wurde als topologisches Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.



**Abbildung 24:** *CrystalExplorer*® Darstellung der Lücken in der Kristallstruktur von *Foscarnet*.

In **Abbildung 25** ist das oben beschriebene Synthesekonzept mit seinen wichtigsten Komponenten dargestellt.

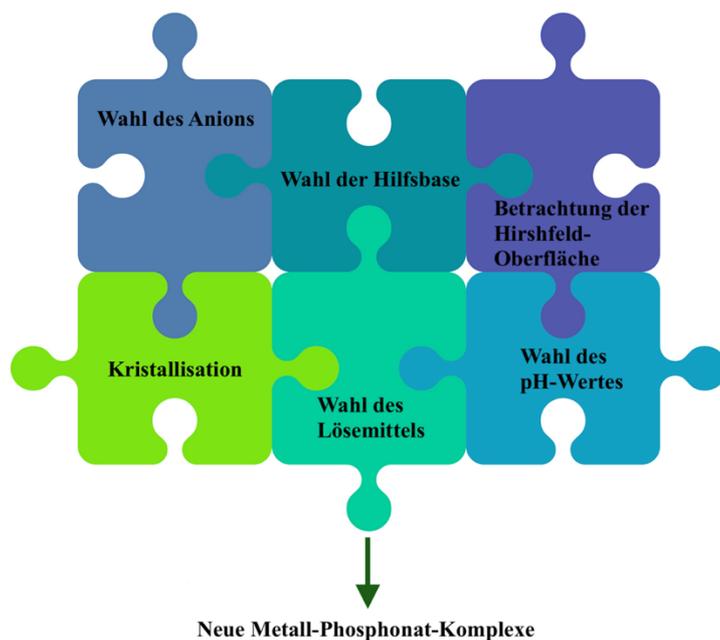
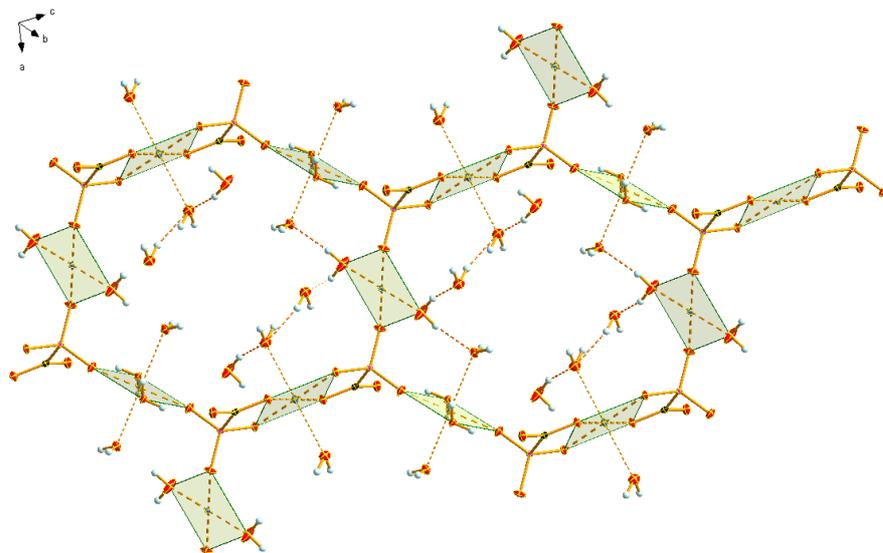


Abbildung 25: Zusammenfassende Darstellung des Synthesekonzepts.<sup>[71]</sup>

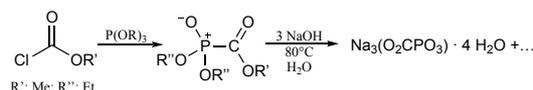
# Phosphonoameisensäure



## 3 Phosphonoameisensäure

### 3.1 Allgemeines

Phosphonate als Schlüsselemente der medizinischen Chemie haben, wie bereits erwähnt, ein breitgefächertes Anwendungsgebiet, zum Beispiel als antivirales Medikament. Ein bereits eingesetzter Wirkstoff, der unter dem Trivialnamen *Foscarnet* bekannt ist, ist das Hexahydrat des Trinatrium-Salzes der Phosphonoameisensäure. *Foscarnet* lässt sich, nach einem Patent der *Hoechst AG*, über die basische Verseifung (**Abbildung 26**) des Trialkylesters der Phosphonoameisensäure darstellen.<sup>[55]</sup>



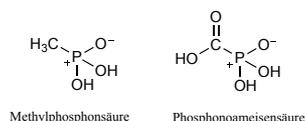
**Abbildung 26:** Allgemeine Synthesereaktion des Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrats, *Foscarnet*, nach dem Patent der *Hoechst AG*.<sup>[55]</sup>

Dieser Wirkstoff wird als Creme oder Infusionslösungen unter den Namen *Triapten*<sup>®</sup> in Deutschland und unter *Foscavir*<sup>®</sup> in der Schweiz vertrieben (**Abbildung 27**).



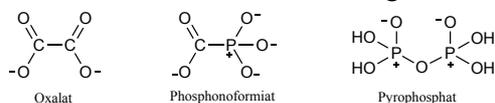
**Abbildung 27:** *Triapten*<sup>®</sup> Antiviralcreme von *Abanta Pharma GmbH* und *Foscavir*<sup>®</sup>-Generikum als Injektionslösung von *Fresenius Kabi USA*.<sup>[72]</sup>

Strukturell lässt sich Phosphonoameisensäure von der Methylphosphonsäure ableiten, wobei hier die Methylgruppe durch eine Carboxylgruppe ersetzt wurde (**Abbildung 28**).



**Abbildung 28:** Struktur der Methylphosphonsäure und der Phosphonoameisensäure.

Durch die direkte Bindung zwischen der Phosphonsäurefunktion und der Carbonsäurefunktion ist Phosphonoameisensäure somit auch der strukturell einfachste und kleinste Vertreter der Phosphonocarbonsäuren-Reihe. Betrachtet man die Struktur unter dem Gesichtspunkt der Bioisosterie, gelangt man zu gleich mehreren verwandten Strukturen. So erhält man durch Austausch der Phosphonsäuregruppe durch eine weitere Carbonsäuregruppe das Oxalatanion. Wird hingegen die Carbonsäuregruppe durch eine Phosphorsäuregruppe ersetzt, gelangt man zum Pyrophosphatanion (**Abbildung 29**). Sowohl Oxalsäure, in Form von Oxalat, als auch Pyrophosphat sind für die Stoffwechselwege des Menschen lebensbedeutende Verbindungen.



**Abbildung 29:** Die bioisostere Anionen Oxalat, Phosphonoformiat und Pyrophosphat.

Durch die Bioisosterie lassen sich auch die biologischen und pharmakologischen Eigenschaften der Phosphonoameisensäure erklären. So kann *Foscarnet* als Pyrophosphat-Analogon an die Pyrophosphat-Bindungsstelle der *DNA-Polymerase* und der *reversen Transkriptase* binden. Dies führt zur (irreversiblen) Inhibition dieser und damit auch zur Inhibition der viralen Enzyme.<sup>[73]</sup> Wie bereits kurz angesprochen, resultiert daraus die antivirale Wirksamkeit der Phosphonoameisensäure. So wird *Foscarnet* als Wirkstoff in verschreibungspflichtigen Virostatika gegen Herpesviren, wie zum Beispiel *Herpes-Simplex-Virus Typ I* und *II* aber auch gegen das *Varizella-Zoster*-, *Epstein-Barr*- oder *Cytomegalie*-Virus angewendet. Es wird vor allem zur Behandlung bei *AIDS*-Patienten mit viralen Erkrankungen, die eine *Acyclovir*<sup>®</sup>-Resistenz aufweisen, eingesetzt. Neben den antiviralen

Eigenschaften weist *Foscarnet* aber gravierende Nebenwirkungen auf. So werden unter anderem *Hypocalcämie* oder schwere Leberschäden berichtet. Einige der Mechanismen, weshalb und wie diese Nebenwirkungen und ihre gravierenden Folgen entstehen, sind bisher noch nicht vollständig aufgeklärt.<sup>[74]</sup>

### 3.2 Übersicht über den Stand der Forschung

Phosphonoameisensäure und ihre Derivate sind und waren bereits Bestandteil vieler verschiedenster Untersuchungen. Einige Gruppen wie *Moss et al.* haben sich zum Beispiel auf die Untersuchung von Phosphonoformiatdiestern (Phenoxycarbonylmethylphosphonat, Diphenylphosphonoformiat) und der Komplexbildung von Zr, Hf und Th als *Foscarnet*-Vorläufer (*prodrugs*) fokussiert.<sup>[75]</sup> Strukturell ist über das Anion wenig bekannt. Ebenso sind weitere Salze, bis auf die Struktur des Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrats und die Strukturen der Magnesium-, Mangan- und Kupferphosphonoformiat-Verbindungen ( $\text{NaMg}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaMn}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_{0.5}\text{Na}_{1.5}(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), die bereits von *Jörn Martens et al.* veröffentlicht wurden, in der Literatur nicht beschrieben.<sup>[76]</sup> Und das obwohl *Khalili et al.* bereits im Jahr 2014 mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen das Koordinationsverhalten des Phosphonoformiatanions für eine mögliche Optimierung als antiviralem Wirkstoff untersucht haben.<sup>[77]</sup> So setzten sie sich mit der quantenchemischen Berechnung der Metallkation-Komplexierung, der dadurch veränderten Gasphasen-Acidität der Phosphonoformiat-Verbindungen, dem Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallkationen auf diese Acidität und den Bindungsenergien des, durch verschiedene Alkali- und Erdalkalimetallkationen, koordinierten Phosphonoformiatanions auseinander.<sup>[77]</sup> So konnte gezeigt werden, dass die Metallkationen eine bidentale Komplexierung präferieren, wobei die koordinativen Wechselwirkungen elektrostatische Wechselwirkungen sind.<sup>[77]</sup> Darüber hinaus wurden, wie bereits in **Kapitel 1.4** erwähnt, von *Stiffin et al.* Untersuchungen durchgeführt, bei denen gezeigt werden konnte, dass sowohl Oxalat wie auch Phosphonoformiat in derselben Enzymtasche gebunden werden kann.<sup>[42]</sup> Trotz der bereits stattfindenden Anwendung als Medikament und gerade wegen der massiven Nebenwirkungen ist es in diesem Fall verwunderlich, dass bislang keinerlei systematische Untersuchungen des Koordinationsverhaltens sowie der pharmakologischen Eigenschaften dieses strukturell einfachen Moleküls unternommen und beschrieben wurden.

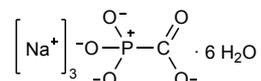
Die im Folgenden gezeigten Verbindungen sind alle, bis auf das bereits 1971 veröffentlichte Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrat, neu und bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen und die Charakterisierung der jeweiligen, neuen Strukturen von Trinatriumphosphonoformiatdihydrogenphosphonoformiat Monohydrat (**2**), Trinatriumphosphonoformiat Dodecahydrat (**3**), Trikaliumphosphonoformiat Tetrahydrat (**4**), Trimagnesiumphosphonoformiat Dekatesserahydrat (**5**), Pentanatrium-Kupfer-diphosphonoformiat Octahydrat (**6**), Natrium-Zink-Phosphonoformiat Pentahydrat (**7**) und Trikupferphosphonoformiat Octahydrat (**8**) erstmalig gezeigt und diskutiert. Wie sich zeigt, konnte das Synthesekonzept der Salzmetathese erfolgreich angewendet werden. Aufgrund des sehr kleinen Spielraums bezüglich der Reaktionsbedingungen, wurde in der Regel ein Gemisch aus gewünschtem, kristallinem Produkt, den Edukten, kristallinen Nebenprodukten oder amorphen Niederschlägen erhalten. Auch die Kristallisation auf klassische Art und Weise wie zum Beispiel durch Erhöhung der Konzentration bzw. Verschieben des Reaktionsgleichgewichts funktionierte nicht. Der Erhalt messbarer Einkristalle war nur in einem sehr engmaschigen Kristallisationsfenster möglich. Die Kristallisation erfolgte deshalb durch Dampfdiffusion (Konterlösemittel: Dioxan) und durch Verdunstung des Lösemittels, hierbei wurde zusätzlich ein Bindfaden als Kristallisationshilfe verwendet. Für die Strukturanalyse war ein einzelner Einkristall der Verbindung ausreichend. Darüber hinaus gestaltete sich die Charakterisierung der Verbindungen, bedingt durch die erwähnten Nebenprodukte, als herausfordernd und zum Teil

nicht umsetzbar. So wurde abgesehen von Röntgen-Einkristall-Analyse bei Verbindungen, bei denen es möglich war, weitere Analytik (Elementar-Analytik, IR-Spektroskopie) durchgeführt.

### 3.3 Molekül- und Kristallstrukturen

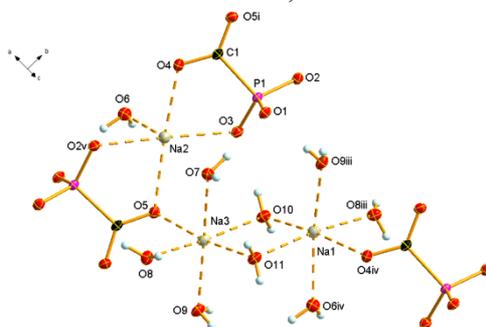
#### 3.3.1 $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Die Struktur des Natriumsalzes des Phosphonoformiatanions (**Abbildung 30**) wurde bereits im Jahr 1971 von *Naqvi, Wheatley* und *Foresti-Serantoni* veröffentlicht.<sup>[76]</sup>

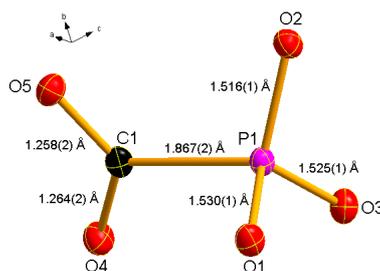


**Abbildung 30:** Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrat (1).

Diese Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Zudem waren die Angaben der Kristallparameter (fehlende Winkel) unvollständig. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den weiter unten gezeigten Phosphonoformiat-Strukturen zu erreichen und aufgrund der verbesserten Messtechnik, wurde die Molekül- und Kristallstruktur von *Foscarnet* bei 123 K ( $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erneut bestimmt. Die dadurch erhaltene Struktur (**Abbildung 31**) ist hier gezeigt und beschrieben.<sup>[76]</sup> *Foscarnet* kristallisiert als farblose, parallelogrammförmige Blöcke in der monoklinen Raumgruppe ( $P2_1/n$ ). Die wasserlöslichen Kristalle können beispielsweise aus der basischen Verseifung des Triethylesters des Phosphonoformiatanions mit NaOH, wie in **Abbildung 26** gezeigt, erhalten werden.



**Abbildung 31:** DIAMOND -Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 1. Die thermischen Ellipsoide der liegen bei 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (ii)  $-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ ; (v)  $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ .



**Abbildung 32:** Molekülstruktur des Phosphonoformiat-Anions in 1 im Kristall; Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die P-C-Bindung des Anions (**Abbildung 32**) beträgt  $1.867(2) \text{ \AA}$  und liegt verglichen mit den Literaturwerten einer – unter Berücksichtigung einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung – P-C-Einfachbindung wie beispielsweise in der *Foscarnet*-Struktur von 1971 ( $1.872(4) \text{ \AA}$ ) oder in Ca-Methylphosphonat ( $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; P-C:  $1.786(3) \text{ \AA}$ ) im selben Bereich.<sup>[76,78]</sup>

Vergleicht man die P-O- (O1:  $1.530(1) \text{ \AA}$ ; O2:  $1.516(1) \text{ \AA}$ ; O3:  $1.525(1) \text{ \AA}$ ) und die C-O- (O4:  $1.264(2) \text{ \AA}$ ; O5:  $1.258(2) \text{ \AA}$ ) Bindungslängen im Phosphonoformiatanion mit den P-O- und C-O-Einfachbindungen der *Foscarnet*-Struktur von 1971 (P-O:  $1.524(3) \text{ \AA}$ – $1.534(4) \text{ \AA}$ ; C-O:  $1.259(5) \text{ \AA}$ – $1.264(5) \text{ \AA}$ ) oder mit den Werten der P-O-Einfachbindungen in Ca-Methylphosphonat ( $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; P1-O3:  $1.544(2) \text{ \AA}$ ), so lässt sich auch hier feststellen, dass die Bindungslängen im selben Bereich liegen.<sup>[76,78]</sup> Das Phosphonoformiatanion besitzt eine nicht-kristallographische

Spiegelebene durch die Atome C1, P1, und O1, welche die Winkel O4-C-O5 und O3-P-O2 halbiert. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von den drei Sauerstoffatomen und dem Kohlenstoffatom umgeben, was sich anhand der drei O-P-O und der drei C-P-O-Winkel erkennen lässt. Die drei O-P-O-Winkel liegen im Bereich von 111.8(1)° bis 113.4(1)° und sind damit größer als ein regulärer Tetraeder-Winkel (109.5°), während die drei C-P-O Winkel in einem Bereich von 103.3(1)° bis 107.9(1)° liegen und damit kleiner sind. Mit 126.0(1)° ist der O-C-O Winkel der größte des Anions.<sup>[76]</sup> Da sich die Bindungswinkel und -längen des Phosphonoformiats (**Abbildung 32**) innerhalb der hier gezeigten Komplexe nur wenig oder überhaupt nicht unterscheiden, wird vorab einmal das Phosphonoformiat für alle nachfolgenden Strukturen beschrieben.

Die Struktur enthält drei kristallographisch unabhängige Natriumkationen, die von einer unterschiedlichen Zahl an Sauerstoffatomen koordiniert sind.

Zwei der drei Natriumkationen (Na1, Na3) sind jeweils von 6 Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben. Hier stammen jeweils 5 Sauerstoffatome (O7, O8, O9, O10, O11) von Wassermolekülen, während das sechste Sauerstoffatom (O5 bzw. O4<sup>iv</sup>) zur Carboxylgruppe eines Phosphonoformiatanions gehört. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen und den Natriumkationen liegt in einem Bereich von 2.341(1) Å bis 2.527(1) Å. Vergleicht man diese Na-O-Bindungslängen mit denen der *Foscarnet*-Struktur von 1971 (2.360 Å–3.152 Å) und denen in Na<sub>2</sub>[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH] · 1.5 H<sub>2</sub>O (2.336(5) Å–2.903(6) Å) zeigt sich, dass die Na-O-Abstände im Wesentlichen übereinstimmen.<sup>[76,79]</sup>

Die wichtigsten Na-O-Abstände sind in **Tabelle 1** dargestellt.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 1 in [Å].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Na1-O4 <sup>iv</sup>	2.527(1)	Na2-O2 <sup>v</sup>	2.353(1)	Na3-O5	2.412(1)
Na1-O6 <sup>iv</sup>	2.425(1)	Na2-O3	2.366(1)	Na3-O7	2.389(1)
Na1-O8 <sup>iii</sup>	2.341(1)	Na2-O4	2.384(1)	Na3-O8	2.392(1)
Na1-O9 <sup>iii</sup>	2.441(1)	Na2-O5	2.395(1)	Na3-O9	2.367(1)
Na1-O10	2.45(31)	Na2-O6	2.402(1)	Na3-O10	2.390(1)
Na1-O11	2.353(1)	C1-O5	1.258(2)	Na3-O11	2.437(1)
P1-O2	1.515(1)	C1-O4	1.264(2)	P1-O1	1.530(1)
P1-O3	1.525(1)	-	-	P1-C1	1.867(1)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) -0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (iii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -1+x, y, z; (v) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) 1+x, y, z.

Die Na-O-Winkel von Verbindung 1 liegen in einem Bereich von 78.4(1)° bis 174.7(1)° und sind mit den Winkeln in Natriumformiat-Dihydrat, (NaHCO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) (117.3(2)°–177.5(1)°) ebenso wie mit den Winkeln in Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (81.5(3)°–166.3(3)°) vergleichbar.<sup>[80]</sup> Die **Tabelle 2** enthält die zur vollständigen Beschreibung der Symmetrie erforderlichen Winkel.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 1 in [°].

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O6 <sup>iv</sup> -Na1-O4 <sup>iv</sup>	84.9(1)	O3-Na2-O5	100.3(1)	O7-Na3-O8	86.7(1)
O8 <sup>iii</sup> -Na1-O11	172.8(1)	O2 <sup>v</sup> -Na2-O4	102.4(1)	O9-Na3-O8	86.7(1)
O8 <sup>iii</sup> -Na1-O6 <sup>iv</sup>	94.2(1)	O2 <sup>v</sup> -Na2-O3	174.7(1)	O9-Na3-O7	171.4(1)
O11-Na1-O6 <sup>iv</sup>	78.9(1)	O3-Na2-O4	78.4(1)	O10-Na3-O8	172.6(1)
O8 <sup>iii</sup> -Na1-O9 <sup>iii</sup>	86.2(1)	O2 <sup>v</sup> -Na2-O6	79.5(1)	O7-Na3-O11	79.7(1)
O11-Na1-O9 <sup>iii</sup>	100.3(1)	O3-Na2-O6	105.8(1)	O9-Na3-O10	99.9(1)
O6 <sup>iv</sup> -Na1-O9 <sup>iii</sup>	169.2(1)	O4-Na2-O6	88.6(1)	O7-Na3-O5	92.1(1)
O8 <sup>iii</sup> -Na1-O10	94.2(1)	O5-Na2-O6	99.6(1)	O10-Na3-O5	91.4(1)
O11-Na1-O10	87.5(1)	C1-O5-Na2	116.0(1)	O10-Na3-O11	87.1(1)
O6 <sup>iv</sup> -Na1-O10	88.4(1)	O2-P1-O3	113.4(1)	O3-P1-C1	107.8(1)
O8 <sup>iii</sup> -Na1-O4 <sup>iv</sup>	84.1(1)	O2-P1-O1	111.8(1)	O1-P1-C1	103.3(1)
O11-Na1-O4 <sup>iv</sup>	93.4(1)	O3-P1-O1	112.1(1)	O5-C1-O4	126.0(1)
O9 <sup>iii</sup> -Na1-O4 <sup>iv</sup>	84.4(1)	O2-P1-C1	107.9(1)	O5-C1-P1	117.4(1)
O4-C1-P1	116.5(1)	P1-O3-Na2	108.0(1)	C1-O5-Na2	116.0(1)
C1-O4-Na2	116.0(1)	P1-O2-Na2	110.3(1)	C1-O5-Na3	113.0(1)
C1-O4-Na1	122.9(1)	P1-C1-Na3	132.7(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) -0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (iii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -1+x, y, z; (v) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) 1+x, y, z.

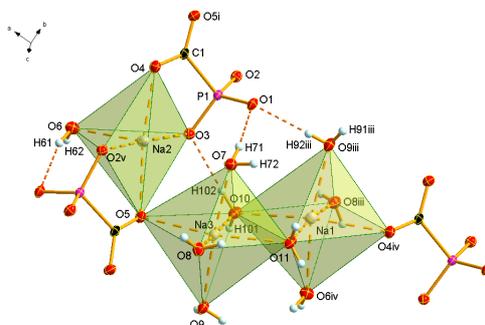


Abbildung 33: DIAMOND-Darstellung der Koordinationspolyeder der drei Na-Kationen mit Wasserstoffbrückenbindungen. Die thermischen Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) -0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (iii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -1+x, y, z; (v) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) 1+x, y, z.

Die beiden NaO<sub>6</sub>-Oktaeder (von Na1 und Na3; **Abbildung 33**) sind über die verbrückenden Sauerstoffatome O10 und O11 kantenverknüpft.

Das dritte Natrium Kation (Na2) wird nur von 5 Sauerstoff-Atomen quadratisch-pyramidal umgeben. Vier davon stammen von zwei Phosphonoformiatanionen, wobei diese Anionen hier als zweizählige Chelatliganden fungieren. Jeweils ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und ein Sauerstoffatom der Phosphonatgruppe sind an der Koordination beteiligt und bilden die Basis der quadratischen Pyramide. An der Spitze findet sich das Sauerstoffatom (O6) eines Wassermoleküls.

Betrachtet man die Koordinationsumgebung von Na2, so findet sich an der zu erwartenden sechsten Koordinationsposition erst in einem Abstand von 3.134(1) Å das Sauerstoffatom O7 eines Wassermoleküls. Dieser Abstand ist verglichen mit den übrigen Na-O Abständen deutlich größer, so dass hier bestenfalls eine sehr schwache Koordination vorliegt (siehe **Tabelle 1**). Diese schwache Koordination wurde auch in der 1971 ermittelten Struktur beobachtet, wurde dort allerdings nicht diskutiert. Sie hat allerdings entscheidende Folgen für die Beschreibung und das Verständnis des dreidimensionalen Strukturnetzwerkes aus Kationen und Anionen in **1**.<sup>[76]</sup>

Eine Sicht auf das komplexe Netzwerk aus Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von **1** in Richtung der *c*-Achse ist in **Abbildung 34** gezeigt. Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass das pentakoordinierte Natriumkation Na2 und das Phosphonoformiatanion eine alternierende Kette entlang der *b*-Achse bilden.

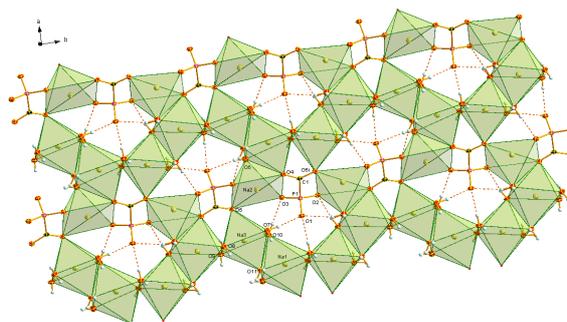


Abbildung 34: Sicht auf die Kristallstruktur von 1 entlang der  $c$ -Achse; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Jedes zweite Anion ist die Drehspiegelung des vorangegangenen Anions in dieser Kette. Das dritte Sauerstoffatom der Phosphonatgruppe zeigt somit abwechselnd entweder entlang  $a$  oder entlang  $-a$ . Dadurch, dass die Phosphonoformiatanionen an der Koordination von Na2 beteiligt sind, gilt folglich dasselbe auch für den Koordinationspolyeder des Natriumkations. Das Wassermolekül zeigt passend zum Sauerstoffatom der Phosphonylgruppe ebenfalls alternierend entlang  $a$  oder entlang  $-a$ . Daraus resultiert eine leicht gewellte Anion-Kation-Kette entlang der  $b$ -Achse. Die Natriumkationen Na1 und Na3 sind ebenfalls als Ketten entlang der  $b$ -Achse angeordnet. Die Ketten bestehen aus den beiden Oktaedern um Na1 und Na3, welche weiterhin über O10/O11 bzw. O8/O9 (kantenverknüpft) verbunden sind und eine zickzackförmige Anordnung entlang der  $b$ -Achse bilden. Die beiden Ketten sind über O4/O6 (gemeinsame Kante) bzw. O5 (gemeinsame Ecke) miteinander verbunden und ergeben Schichten orthogonal zur  $c$ -Achse.

Die Schichten sind entlang der  $c$ -Achse über ein komplexes Netzwerk aus H-Brückenbindungen (**Tabelle 3**) miteinander verbunden und ergeben die dreidimensionale Kristallstruktur (**Abbildung 35**). Die H-Brückenbindungen bestehen zwischen den drei Sauerstoffatomen O1, O2 und O3 der Phosphonatgruppe und den an den Natriumkationen koordinierten Wassermolekülen. Die Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sich in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke. Nach der Definition von *Gilli* und *Gilli* können sie dennoch als moderate Wasserstoffbrückenbindung eingeordnet werden.<sup>[81]</sup> O6-H62...O7 ist mit 2.81(2) Å die längste H-Brücke und schwächste Wasserstoffbrückenbindung und zählt deshalb eher zu den schwachen als zu den moderaten Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[81]</sup> O7-H71...O1, O7-H72...O3<sup>vii</sup> und O8-H81...O2<sup>vii</sup> sind mit 1.90(2) Å–1.92(2) Å die kürzesten und damit vergleichsweise die stärksten H-Brücken der Verbindung.<sup>[81]</sup> Die übrigen Abstände liegen in einem Bereich von 1.98(2) Å–2.16(2) Å. In **Abbildung 35** ist die Schichtverknüpfung skizziert, wegen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet worden.

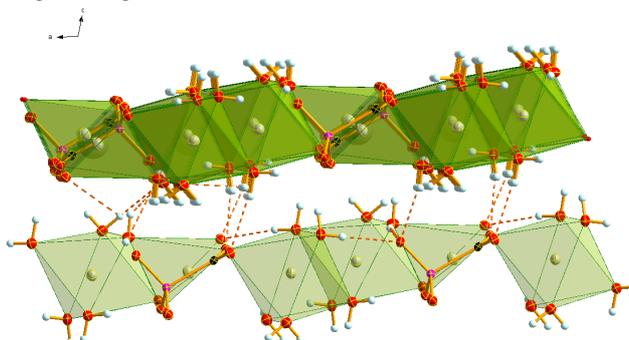


Abbildung 35: Sicht auf die Kristallstruktur von 1 entlang der  $b$ -Achse mit den H-Brücken zwischen den Schichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Tabelle 3: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen von **1** in [Å] und in [°].

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
O6-H61 $\cdots$ O1 <sup>v</sup>	0.81(2)	2.16(2)	2.944(2)	165(2)
O6-H62 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.79(2)	1.98(2)	2.750(2)	166(2)
O6-H62 $\cdots$ O7	0.79(2)	2.81(2)	3.200(2)	113(2)
O7-H71 $\cdots$ O1	0.85(2)	1.92(2)	2.764(2)	174(2)
O9 <sup>iv</sup> -H92 <sup>iv</sup> $\cdots$ O1	0.73(3)	1.99(3)	2.723(2)	177(3)
O9 <sup>iv</sup> -H91 <sup>iv</sup> $\cdots$ O5 <sup>v</sup>	0.82(3)	2.17(3)	2.989(2)	169(3)
O8-H81 $\cdots$ O2 <sup>vii</sup>	0.81(2)	1.91(2)	2.716(1)	174(2)
O8 <sup>iv</sup> -H82 <sup>iv</sup> $\cdots$ O7 <sup>iii</sup>	0.81(3)	2.05(3)	2.852(2)	170(3)
O11-H112 $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0.76(3)	1.99(4)	2.748(2)	172(3)
O11-H111 $\cdots$ O3 <sup>vii</sup>	0.83(1)	2.11(2)	2.910(2)	161(2)
O7-H72 $\cdots$ O3 <sup>vii</sup>	0.90(3)	1.90(2)	2.799(1)	170(3)
O10-H102 $\cdots$ O3	0.83(3)	2.07(3)	2.893(2)	170(3)
O10-H101 $\cdots$ O4	0.84(2)	2.05(2)	2.879(2)	171(2)

Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (ii)  $-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ ; (v)  $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **1** zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind (**Abbildung 36**). Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **1**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze C $\cdots$ O- und Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen (C $\cdots$ O: 6.7 %, Na $\cdots$ O: 15.9 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

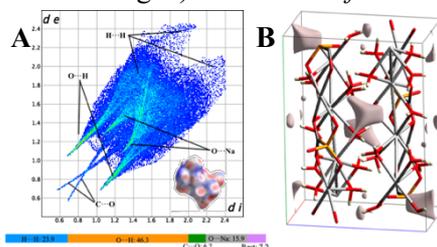


Abbildung 36: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d_i$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **1**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (O $\cdots$ H: 46.3 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen (H $\cdots$ H: 23.9 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H $\cdots$ H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O $\cdots$ H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H $\cdots$ H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 36** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ .

Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 4: Werte für  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$ ,  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$  und Porosität [%] der Lücken im Kristall von **1**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>1</b>	12.04	55.51	1071.72(9)	1.123%

### 3.3.2 $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_2(\text{OH})]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

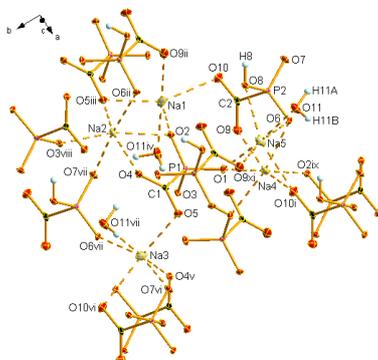


Abbildung 37: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von **2** im Kristall; DIAMOND-Darstellung; thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (v)  $0.5+x, 3-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $-0.5+x, 3-y, -0.5+z$ ; (ix)  $0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (x)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xi)  $0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ .

Einkristalle von **2**, die für eine Untersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden aus der Umsetzung von *Foscarnet* mit Triethylammoniumchlorid (**Abbildung 38**) erhalten.

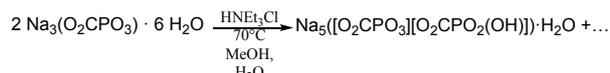


Abbildung 38: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_2(\text{OH})]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz **2** kristallisiert als farblose Blöcke nach etwa einer Woche in der monoklinen Raumgruppe  $Pn$ . Wie in **Abbildung 37** gezeigt, enthält die asymmetrische Einheit 5 Natriumkationen, ein Phosphonoformiatanion, ein mono-protoniertes Phosphonoformiatanion und ein Kristallwasser, das in der Nähe des mono-protonierten Phosphonoformiatanions lokalisiert ist. In **Abbildung 39** ist das neuartige Hydrogenphosphonoformiatanion mit dem einzigen Kristallwasser der Struktur und den drei von ihnen koordinierten Kationen (Na1, Na4, Na5) abgebildet. Im Folgenden werden die Bindungsabstände und -winkel des Hydrogenphosphonoformiatanions diskutiert. Die Diskussion des Phosphonoformiatanions erfolgte bereits bei Verbindung **1**.

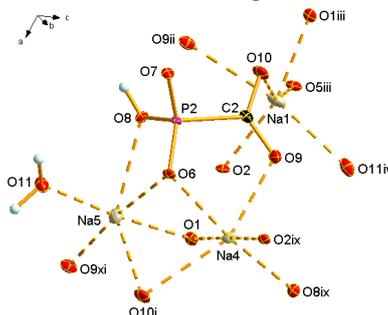
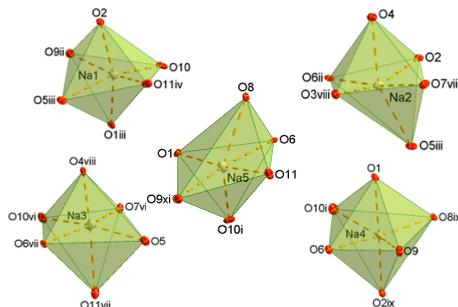


Abbildung 39: Darstellung des Hydrogenphosphonoformiatanions, der davon koordinierten Kationen und des Kristallwassers O11; DIAMOND-Darstellung; thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (v)  $0.5+x, 3-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $-0.5+x, 3-y, -0.5+z$ ; (ix)  $0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (x)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xi)  $0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ .

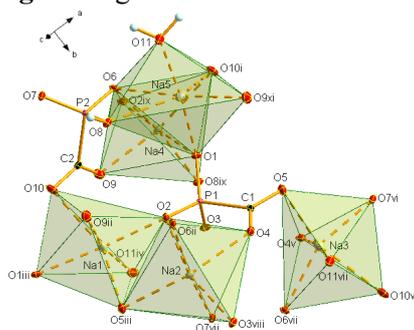
Die P2-C2-Bindung beträgt  $1.870(4) \text{ Å}$  und liegt damit im selben Bereich wie die Literaturwerte einer  $\text{sp}^2$ -hybridisierten P-C-Einfachbindung wie zum Beispiel in der *Foscarnet*-Struktur von 1971 ( $1.872(4) \text{ Å}$ ), in der oben gezeigten *Foscarnet*-Struktur **1** ( $1.867(2) \text{ Å}$ ) oder in Ca-Methylphosphonat ( $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; P-C:  $1.786(3) \text{ Å}$ ).<sup>[76,78]</sup> Auch die P2-O- (O6:  $1.509(3) \text{ Å}$ ; O7:  $1.502(3) \text{ Å}$ ; O8:

1.575(3) Å) und die C2-O- (O9: 1.255(5) Å; O10: 1.270(5) Å) Bindungslängen liegen, verglichen mit den P-O- und C-O-Einfachbindungen der *Foscarnet*-Struktur von 1971 (P-O: 1.524(3) Å–1.534(4) Å; C-O: 1.259(5) Å–1.264(5) Å) oder mit den Werten der P-O-Einfachbindungen in Ca-Methylphosphonat (Ca(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O; O1-O3: 1.544(2) Å) im selben Bereich.<sup>[76,78]</sup> Dabei ist der Abstand von P2 zu dem protonierten O8 mit 1.575(3) Å länger als die übrigen P2-O-Abstände. Das Phosphoratom ist, wie in dem bereits diskutierten Phosphonoformiatanion, verzerrt tetraedrisch von den drei Sauerstoffatomen und dem Kohlenstoffatom umgeben, was sich anhand der drei O-P-O und der drei C-P-O Winkel zeigt. Die drei O-P-O Winkel liegen im Bereich von 109.1(2)° bis 116.8(2)° und sind damit zum Teil größer als ein regulärer Tetraeder-Winkel (109.5°), während die drei C-P-O Winkel in einem Bereich von 104.4(2)° bis 108.0(2)° liegen und damit kleiner sind. Mit 125.3(4)° ist der O-C-O-Winkel der größte des Anions.<sup>[76]</sup>



**Abbildung 40:** Ansicht der der Koordinationssphären der Na-Kationen in der Kristallstruktur von **2**; DIAMOND-Darstellung. Thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (v)  $0.5+x, 3-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $-0.5+x, 3-y, -0.5+z$ ; (ix)  $0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (x)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xi)  $0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ .

In **Abbildung 37** ist die erweiterte asymmetrische Einheit dargestellt. Alle 5 Natriumkationen sind verzerrt oktaedrisch durch Sauerstoffatome umgeben (**Abbildung 40**). Im Gegensatz zu Struktur **1** beteiligen sich hier alle Sauerstoffatome der Phosphonoformiatanionen an der Koordination der Natriumkationen. Bei Verbindung **1** ist kein Sauerstoffatom (siehe **Abbildung 33**) der Phosphonatgruppe an der Koordination der Kationen beteiligt. Die Koordinationssphären der 5 Natriumkationen sind in **Abbildung 41** dargestellt.



**Abbildung 41:** Ansicht der Koordinationssphären der 5 Na-Kationen in der Kristallstruktur von **2**; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (v)  $0.5+x, 3-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $-0.5+x, 3-y, -0.5+z$ ; (ix)  $0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (x)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xi)  $0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ .

Verglichen mit den Na-O-Bindungslängen der oben gezeigten *Foscarnet*-Struktur (2.341(1) Å–2.527(1) Å), mit denen der *Foscarnet*-Struktur von 1971 (2.360 Å–3.152 Å) und denen in Na<sub>2</sub>[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH] · 1.5 H<sub>2</sub>O (2.336(5) Å–2.903(6) Å) zeigt sich, dass die Na-O-Abstände von **2** (2.246(3) Å–2.774(4) Å) im gleichen Bereich liegen.<sup>[76,79]</sup> Die Na-O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 73.2(1)° bis 178.0(1)° und sind, sowohl mit den Winkeln in Natriumformiat-Dihydrat, (NaHCO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) (117.3(2)°–177.5(1)°), als auch mit den Winkeln in Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (81.5(3)°–166.3(3)°) vergleichbar.<sup>[80]</sup> Wie aus **Abbildung 40** ersichtlich wird, weichen die Bindungswinkel zum Teil deutlich von denen eines gleichmäßigen Oktaeders ab. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der 5 Kationen sind in **Tabelle 5** und **Tabelle 6** zusammengefasst.

Die beiden koordinierenden Phosphonoformiatanionen unterscheiden sich. Das erste Phosphonoformiatanion P1 ( $[\text{O}_2\text{CPO}_3]^{3-}$ ) ist vollständig deprotoniert, das zweite Anion P2 ( $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]^{2-}$ ) hingegen, das an der Koordination von Na1, Na4 und Na5 beteiligt ist, ist an O8 einfach protoniert (H8). O8 ist trotzdem an der Koordination von Na2 beteiligt. Die Verbindung ist also aus einer Phosphonoformiat (P1) Tri-Anion- ( $[\text{O}_2\text{CPO}_3]^{3-}$ ) und einer mono-protonierten Phosphonoformiat (P2) Di-Anion-Einheit ( $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]^{2-}$ ) aufgebaut.

**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von Verbindung 2 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Na1-O2	2.246(3)	Na2-O7 <sup>vii</sup>	2.351(3)	Na3-O7 <sup>vi</sup>	2.271(3)	Na4-O2 <sup>ix</sup>	2.346(3)
Na1-O1 <sup>iii</sup>	2.328(3)	Na2-O2	2.428(3)	Na3-O4 <sup>v</sup>	2.304(4)	Na4-O6	2.363(3)
Na1-O5 <sup>iii</sup>	2.388(3)	Na2-O4	2.432(3)	Na3-O6 <sup>vii</sup>	2.366(4)	Na4-O8 <sup>ix</sup>	2.392(3)
Na1-O11 <sup>iv</sup>	2.479(4)	Na2-O3 <sup>viii</sup>	2.460(3)	Na3-O5	2.399(3)	Na4-O9	2.396(3)
Na1-O10	2.576(4)	Na2-O5 <sup>iii</sup>	2.474(3)	Na3-O10 <sup>vi</sup>	2.615(4)	Na4-O10 <sup>i</sup>	2.657(4)
Na1-O9 <sup>ii</sup>	2.729(4)	Na2-O6 <sup>ii</sup>	2.517(3)	Na3-O11 <sup>vii</sup>	2.774(4)	Na4-O1	2.395(3)
Na5-O1	2.236(3)	P1-O1	1.514(2)	P2-C2	1.869(3)	P2-O8	1.579(2)
Na5-O6	2.619(4)	P1-O2	1.510(2)	P2-O7	1.509(2)	P2-O9	1.503(2)
Na5-O11	2.241(3)	P1-O3	1.550(2)	C1-O5	1.259(3)	C2-O10	1.256(4)
Na5-O9 <sup>xi</sup>	2.378(3)	P1-C1	1.867(3)	C1-O6	1.263(3)	C2-O11	1.269(3)
Na5-O10 <sup>i</sup>	2.521(4)	Na5-O8	2.602(3)	-	-	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (v)  $0.5+x, 3-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $-0.5+x, 3-y, -0.5+z$ ; (ix)  $0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ; (x)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xi)  $0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ .

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von Verbindung 2 [°].

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O2-Na1-O1 <sup>iii</sup>	161.6(1)	O7 <sup>vii</sup> -Na2-O2	96.6(1)	O7 <sup>vi</sup> -Na3-O4 <sup>v</sup>	94.0(1)	O2 <sup>ix</sup> -Na4-O6	86.8(1)
O2-Na1-O5 <sup>iii</sup>	92.5(1)	O7 <sup>vii</sup> -Na2-O4	88.7(1)	O7 <sup>vi</sup> -Na3-O6 <sup>vii</sup>	158.6(1)	O2 <sup>ix</sup> -Na4-O8 <sup>ix</sup>	100.0(1)
O1 <sup>iii</sup> -Na1-O5 <sup>iii</sup>	80.4(1)	O2-Na2-O4	74.2(1)	O4 <sup>v</sup> -Na3-O6 <sup>vii</sup>	90.7(1)	O6-Na4-O8 <sup>ix</sup>	169.0(1)
O2-Na1-O11 <sup>iv</sup>	85.3(1)	O7 <sup>vii</sup> -Na2-O3 <sup>viii</sup>	81.6(1)	O7 <sup>vi</sup> -Na3-O5	84.6(1)	O2 <sup>ix</sup> -Na4-O1	178.0(1)
O1 <sup>iii</sup> -Na1-O11 <sup>iv</sup>	111.9(1)	O2-Na2-O3 <sup>viii</sup>	163.3(1)	O4 <sup>v</sup> -Na3-O5	103.3(1)	O6-Na4-O1	93.0(1)
O5 <sup>iii</sup> -Na1-O11 <sup>iv</sup>	93.0(1)	O4-Na2-O3 <sup>viii</sup>	89.1(1)	O6 <sup>vii</sup> -Na3-O5	114.7(1)	O8 <sup>ix</sup> -Na4-O1	80.5(1)
O2-Na1-O10	107.8(1)	O7 <sup>vii</sup> -Na2-O5 <sup>iii</sup>	81.2(1)	O7 <sup>vi</sup> -Na3-O10 <sup>vi</sup>	77.6(1)	O2 <sup>ix</sup> -Na4-O9	89.0(1)
O1 <sup>iii</sup> -Na1-O10	75.8(1)	O2-Na2-O5 <sup>iii</sup>	86.2(1)	O4 <sup>v</sup> -Na3-O10 <sup>vi</sup>	92.8(1)	O6-Na4-O9	76.7(1)
O5 <sup>iii</sup> -Na1-O10	155.0(1)	O4-Na2-O5 <sup>iii</sup>	156.8(1)	O6 <sup>vii</sup> -Na3-O10 <sup>vi</sup>	81.3(1)	O8 <sup>ix</sup> -Na4-O9	94.6(1)
O11 <sup>iv</sup> -Na1-O10	102.9(1)	O3 <sup>viii</sup> -Na2-O5 <sup>iii</sup>	109.8(1)	O5-Na3-O10 <sup>vi</sup>	156.8(1)	O1-Na4-O9	93.0(1)
O2-Na1-O9 <sup>ii</sup>	83.2(1)	O7 <sup>vii</sup> -Na2-O6 <sup>ii</sup>	173.0(1)	O7 <sup>vi</sup> -Na3-O11 <sup>vii</sup>	94.3(1)	O2 <sup>ix</sup> -Na4-O10 <sup>i</sup>	104.8(1)
O1 <sup>iii</sup> -Na1-O9 <sup>ii</sup>	79.2(1)	O2-Na2-O6 <sup>ii</sup>	81.7(1)	O4 <sup>v</sup> -Na3-O11 <sup>vii</sup>	171.6(3)	O6-Na4-O10 <sup>i</sup>	80.4(1)
O5 <sup>iii</sup> -Na1-O9 <sup>ii</sup>	84.0(1)	O4-Na2-O6 <sup>ii</sup>	84.3(1)	O6 <sup>vii</sup> -Na3-O11 <sup>vii</sup>	82.1(1)	O8 <sup>ix</sup> -Na4-O10 <sup>i</sup>	106.0(1)
O11 <sup>iv</sup> -Na1-O9 <sup>ii</sup>	168.0(1)	O3 <sup>viii</sup> -Na2-O6 <sup>ii</sup>	98.1(1)	O5-Na3-O11 <sup>vii</sup>	76.2(1)	O1-Na4-O10 <sup>i</sup>	73.2(1)
O10-Na1-O9 <sup>ii</sup>	84.1(1)	O5 <sup>iii</sup> -Na2-O6 <sup>ii</sup>	105.4(1)	O10 <sup>vi</sup> -Na3-O11 <sup>vii</sup>	90.4(1)	O9-Na4-O10 <sup>i</sup>	152.6(1)
O1-Na5-O11	174.2(2)	O9 <sup>vi</sup> -Na5-O10 <sup>i</sup>	93.0(1)	O1-Na5-O6	90.3(1)	O10-C2-O11	125.2(3)
O1-Na5-O9 <sup>vi</sup>	89.1(1)	O1-Na5-O8	92.4(1)	O11-Na5-O6	88.1(1)	O10-C2-P2	118.5(2)
O11-Na5-O9 <sup>vi</sup>	93.4(1)	O11-Na5-O8	82.0(1)	O9 <sup>vi</sup> -Na5-O6	171.3(1)	O11-C2-P2	116.3(2)
O1-Na5-O10 <sup>i</sup>	78.5(1)	O9 <sup>vi</sup> -Na5-O8	131.2(1)	O10 <sup>i</sup> -Na5-O6	78.4(1)	O10-C2-O11	125.2(3)
O11-Na5-O10 <sup>i</sup>	106.6(1)	O10 <sup>i</sup> -Na5-O8	135.1(1)	O5 <sup>iii</sup> -Na1-O9 <sup>ii</sup>	84.0(1)	O9-P2-C2	107.1(1)
O2-P1-O1	115.1(1)	O9-P2-O7	116.9(1)	O5-C1-O6	125.0(2)	O7-P2-C2	107.1(2)
O2-P1-O3	112.9(1)	O9-P2-O8	110.9(1)	O5-C1-P1	118.3(2)	O8-P2-C2	104.2(2)
O1-P1-O3	109.7(1)	O7-P2-O8	110.7(2)	O6-C1-P1	116.7(2)	P1-O1-Na4	123.9(2)
O2-P1-C1	106.7(1)	O1-P1-C1	106.7(1)	O3-P1-C1	105.0(1)	P1-O3-Na2	148.3(2)
C1-P1-Na1	70.0(12)	P1-O1-Na5	139.1(2)	P1-O2-Na1	134.9(2)	P1-C1-Na1	75.5(1)
C1-P1-Na4	95.0(1)	P1-O1-Na1	110.0(2)	P1-O2-Na4	114.7(2)	C1-O4-Na3	124.4(3)
C1-P1-Na2	70.2(1)	P1-C1-Na3	115.3(2)	P1-O2-Na2	112.7(2)	C1-O4-Na2	117.1(2)
C2-P2-Na5	110.9(1)	C2-P2-Na3	71.2(1)	C2-P2-Na4	69.6(1)	C2-P2-Na2	94.6(1)
C1-O5-Na1	111.7(3)	C1-O5-Na3	102.2(2)	C1-O5-Na2	145.0(3)	P2-O7-Na3	116.9(2)
P2-O7-Na2	128.3(2)	P2-O8-Na4	144.7(2)	P2-O8-Na5	95.6(1)	P2-C2-Na1	124.2(2)
P2-O6-Na4	113.4(2)	P2-O6-Na3	141.2(2)	P2-O6-Na2	106.8(2)	P2-O6-Na5	96.7(2)
C2-O10-Na5	146.6(3)	C2-O10-Na1	99.3(2)	C2-O10-Na3	104.3(3)	C2-O10-Na4	138.3(3)
C2-O9-Na5	115.6(3)	C2-O9-Na4	115.8(3)	C2-O9-Na1	125.3(3)	O7-P2-O6	116.8(2)
O6-P2-O8	109.1(2)	O6-P2-C2	108.0(2)	-	-	-	-

Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y, -0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.

Aus der Koordination der Natriumkationen ergibt sich, dass die Kationen Na1/Na2 und über ihre Koordinationssphären O4/O5<sup>iii</sup> kantenverknüpft. Die Kationen Na4/Na5 sind über O1, O6, O10<sup>i</sup> flächenverknüpft. Das dritte Natriumkation Na3 ist an diesen Zweiereinheiten nicht beteiligt. Die Zweiereinheiten (Na1/Na2; Na4/Na5) werden durch die Sauerstoffatome der beiden Anionen ([O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>H]<sup>2-</sup>: O6, O8, O9, O10; [O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>: O1, O2) verknüpft. Na3 wird über die Carboxylgruppe (O4, O5) des [O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Anions mit der Na1/Na2-Einheit verbrückt. Daraus resultiert ein komplexes 3D-Netzwerk. Dieses besteht aus NaO<sub>6</sub>-Schichten entlang der *b*-Achse, die wiederum entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt sind. Diese Schichten sind miteinander durch die Phosphonoformiatanionen verbunden, wobei die Verbrückung sowohl über die Phosphonat- als auch die Carboxylgruppe der Phosphonoformiatanionen erfolgt. Dadurch ergibt sich eine alternierende Abfolge von Schichten aus Phosphonoformiatanionen und NaO<sub>6</sub>-Polyedern entlang der *a*-Achse (s. **Abbildung 42**).

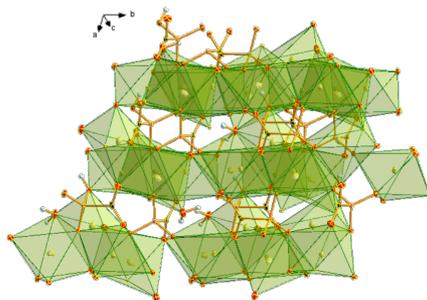


Abbildung 42: Ansicht des dreidimensionalen Strukturnetzwerks von 2 im Kristall; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Eine zusätzliche Stabilisierung dieser komplexen 3D-Struktur erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindungen. Daran sind unter anderem das protonierte O-Atom der Phosphonatgruppe (O8) des  $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]^{2-}$ -Anions, ebenso wie das Wassermolekül (O11) als Wasserstoffbrücken Donatoren beteiligt. Die Carboxyl- (O4, O5) und Phosphonatgruppen (O1, O2, O3) des vollständig deprotonierten Phosphonoformiatanionen (P1;  $[\text{O}_2\text{CPO}_3]^{3-}$ ) dienen als H-Brücken-Akzeptoren. Damit wird also eine zusätzliche Stabilisation innerhalb der einzelnen Schichten und zwischen den Schichten erzeugt. Die Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sich enorm in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke. Nach der Definition von *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich damit in schwache und moderate Wasserstoffbrückenbindungen differenzieren.<sup>[81]</sup> Schwache Wasserstoffbrückenbindungen sind O11-H11A $\cdots$ O5, O11-H11B $\cdots$ O2 und O8-H8 $\cdots$ O1 (2.63(5) Å–2.75(6) Å), während O11-H11A $\cdots$ O4, O11-H11B $\cdots$ O3 und O8-H8 $\cdots$ O3 (1.63(5) Å–1.82(5) Å) den moderaten Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden können. Besonders fällt O8-H8 $\cdots$ O3 auf, da diese H-Brücke mit 1.63(5) Å die kürzeste und damit vergleichsweise stärkste Wasserstoffbrückenbindung ist, während O11-H11B $\cdots$ O2 mit 2.75(6) Å die längste H-Brücke und schwächste Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> In **Abbildung 43** ist ein Ausschnitt der Schichtstruktur aus **Abbildung 42** mit den beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 7** zusammengefasst.

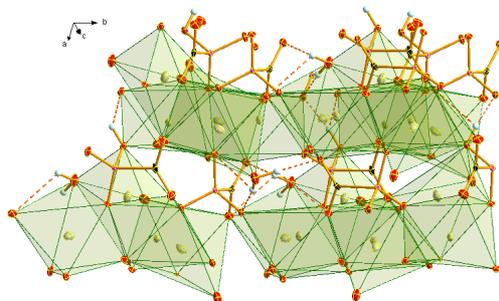


Abbildung 43: Darstellung des dreidimensionalen Strukturnetzwerks mit Wasserstoffbrückenbindungen von 2. DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

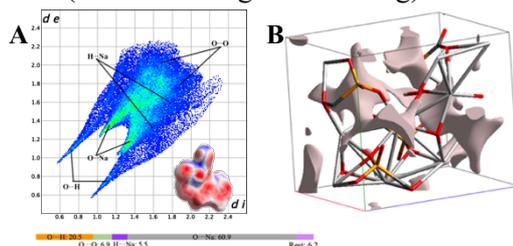
Tabelle 7: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung in [Å] und in [°].

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(D-H $\cdots$ A)
O11 <sup>iv</sup> -H11A <sup>i</sup> $\cdots$ O4 <sup>xii</sup>	0.90(5)	1.82(5)	2.712(4)	172(4)
O11-H11A $\cdots$ O5 <sup>xii</sup>	0.90(5)	2.63(5)	3.204(4)	123(4)
O11 <sup>iv</sup> -H11B <sup>v</sup> $\cdots$ O2	0.94(5)	2.75(6)	3.207(5)	111(4)
O11 <sup>iv</sup> -H11B <sup>iv</sup> $\cdots$ O3	0.94(5)	1.82(5)	2.746(5)	171(4)
O8-H8 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.88(5)	2.65(6)	3.093(4)	113(4)
O8-H8 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.88(5)	1.63(5)	2.504(4)	170(5)

Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y, -0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments für Verbindung **2** sind über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt. Es wurden nur Wechselwirkungen mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) betrachtet. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Daraus können Unterschiede in der Gesamtzahl der Wechselwirkungen und der Populationsdichte herrühren. Der 2D-*fingerprint* Plot (**Abbildung 44**) zeigt kurze Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen (Na $\cdots$ O 60.9 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden. Die Populationsdichte der Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen ist bei ihren kurzen und breiten *Spikes* besonders hoch (hellblaue-hellgrüne Färbung).



**Abbildung 44:** In A) 2D *fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von **2**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (20.5 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen (1.2 %) betrachtet. Der Anteil der H $\cdots$ H-Wechselwirkung ist mit 1.2 % so gering und wird deshalb grafisch nicht dargestellt. Durch den deutlich überwiegenden Anteil an attraktiven O $\cdots$ H-Wechselwirkungen und den marginalen Anteil an destabilisierenden Wechselwirkungen wird die Struktur sehr gut stabilisiert.

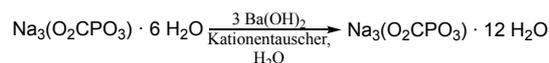
Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt. Die Lücken sind zu unförmigen, großflächigen Kanälen innerhalb der Struktur verbunden. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 8** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 8:** Werte für  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$ ,  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$  und Porosität [%] der Lücken im Kristall von **2**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>2</b>	29.34	148.48	526.52(4)	5.578%

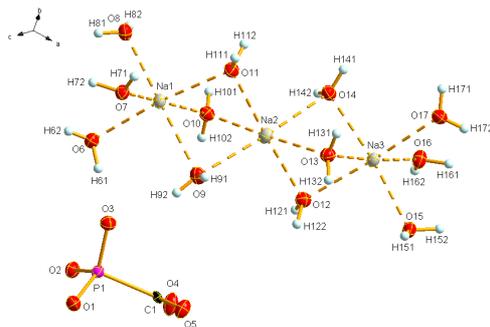
### 3.3.3 Na<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>) · 12 H<sub>2</sub>O (**3**)

Einkristalle von Verbindung **3**, geeignet für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung, wurden beim Versuch erhalten, ausgehend von *Foscarnet* durch Kationenaustausch (**Abbildung 45**) mit Erdalkalihydroxiden Erdalkalisalze des Phosphonoformiatanions herzustellen.



**Abbildung 45:** Reaktionsgleichung zur Synthese von Verbindung **3**.

Das Salz kristallisiert als farblose Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . **Abbildung 46** ist die asymmetrische Einheit der Verbindung dargestellt.

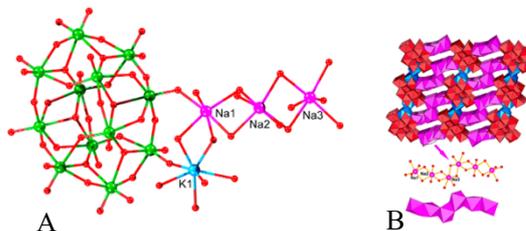


**Abbildung 46:** Ansicht der asymmetrischen Einheit von **3** im Kristall; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Im Gegensatz zu den Strukturen der Natriumsalze **1** und **2** ist das Phosphonoformiatanion in diesem Fall an keiner Koordination zu einem Natriumkationen beteiligt. Die 12 Wassermoleküle schirmen die drei Kationen durch ihre Koordination vom Anion ab.

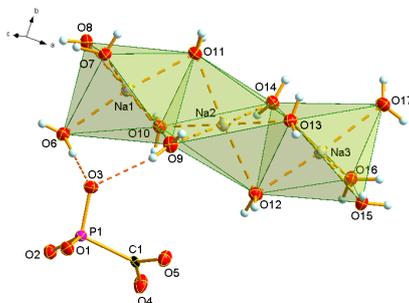
Jedes der drei Natriumkationen ist oktaedrisch von je 6 Wassermolekülen umgeben. Daraus resultiert, dass sich je zwei Kationen jeweils drei Wassermoleküle teilen. So werden Na1 und Na2 von O9, O10 und O11 bzw. Na2 und Na3 von O12, O13 und O14 verbrückt. Daraus resultiert ein  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ -Komplekkation mit der Struktur von drei flächenverknüpften  $\text{NaO}_6$ -Oktaedern. Na-Komplekkationen waren schon Bestandteil zahlreicher Veröffentlichungen. So untersuchten unter anderem *Kim et al.* 1993 die Entropien des  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ - und des  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ - Kations und *Persson et al.* beschäftigten sich 2012 mit der Hydratation der Alkalimetall-Kationen in wässrigen Lösungen.<sup>[82]</sup>

2008 beschrieben *Wang et al.* zwei neuartige Parawolframat-Verbindungen,  $\text{H}_{58}\text{K}_2\text{Na}_5\text{O}_{71.5}\text{W}_{12}$  und  $\text{H}_{64}\text{K}_2\text{Na}_6\text{O}_{72}\text{W}_{12}$ , die das Komplekkation  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  bzw.  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  enthalten.<sup>[83]</sup> Die Verknüpfung der  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Einheit ist in **Abbildung 47** dargestellt.



**Abbildung 47:** Darstellung der  $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9]_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\}^{2-}$ -Einheit nach *Wang et al.* in A. W (grün), Na (pink), K (blau), O (rot). 3D-Polyedernetzwerk der Verbindung in B. Polyeder: W (rot), K (blau) Na (pink).<sup>[83]</sup>

Auch *Mestiri et al.* beschrieben 2013 zwei neuartige Verbindungen mit den Komplekkationen  $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+}$  bzw.  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{3+}$ .<sup>[84]</sup> Auch wenn zahlreiche Natrium-Komplekkationen bereits beschrieben und untersucht wurden, handelt es sich bei dem hier gezeigten  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ -Komplekkation um ein neues, strukturell bisher nicht beschriebenes Kation (**Abbildung 48**).



**Abbildung 48:** Ansicht der asymmetrischen Einheit von **3** im Kristall mit den Koordinationspolyedern um die Natriumkationen; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Im Vergleich mit den Na-O-Bindungslängen der oben gezeigten *Foscarnet*-Struktur **1** (2.341(1) Å–2.527(1) Å) und denen in  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  (s.o., 2.26(2) Å–2.779(1) Å) zeigt sich, dass die Na-O-

Abstände von Verbindung **3** (2.333(2) Å–2.374(2) Å) im gleichen Bereich liegen, wobei die Na-O-Abstände in der Parawolframat-Verbindung ( $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ) etwas länger sind.<sup>[83]</sup> Die Na-O-Winkel für  $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (78.3(1)°–177.3(1)°) liegen im gleichen Bereich wie die der oben gezeigten *Foscarnet*-Struktur **1** (78.4(1)°–174.7(1)°), ebenso wie die von Natriumformiat-Dihydrat, ( $\text{NaHCO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) (117.3(2)°–177.5(1)°) und die Winkel in  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (81.5(3)°–166.3(3)°).<sup>[80]</sup>

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** sind in **Tabelle 9** und **Tabelle 10** zusammengefasst.

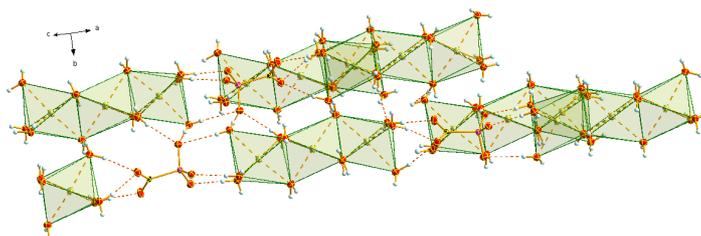
**Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 3 [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Na1-O6	2.374(2)	Na2-O9	2.428(3)	Na3-O12	2.360(2)	P1-O1	1.510(2)
Na1-O7	2.342(2)	Na2-O10	2.371(2)	Na3-O13	2.382(2)	P1-O4	1.515(2)
Na1-O8	2.348(3)	Na2-O11	2.385(2)	Na3-O14	2.339(2)	P1-O41	1.523(2)
Na1-O9	2.464(2)	Na2-O12	2.391(2)	Na3-O15	2.333(2)	P1-C1	1.857(3)
Na1-O10	2.361(2)	Na2-O13	2.398(2)	Na3-O16	2.385(2)	O51-C1	1.271(3)
Na1-O11	2.362(2)	Na2-O14	2.387(2)	Na3-O17	2.403(2)	O50-C1	1.265(3)

**Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 3 [°].**

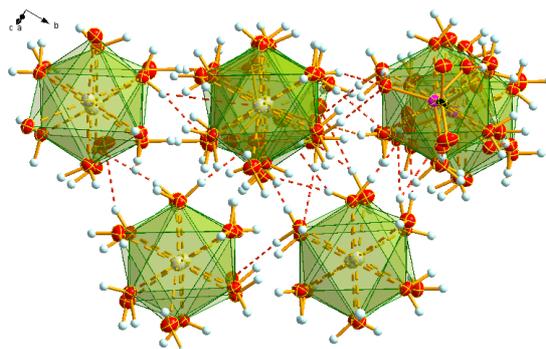
Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O7-Na1-O8	92.3(1)	O10-Na2-O12	101.5(1)	O15-Na3-O14	173.3(1)
O7-Na1-O10	171.3(1)	O10-Na2-O14	95.9(1)	O15-Na3-O12	91.8(1)
O8-Na1-O10	94.3(1)	O12-Na2-O14	81.8(1)	O14-Na3-O12	83.3(1)
O7-Na1-O11	92.1(1)	O10-Na2-O11	80.5(1)	O15-Na3-O13	92.4(1)
O8-Na1-O11	99.3(1)	O12-Na2-O11	177.3(1)	O14-Na3-O13	82.2(1)
O10-Na1-O11	81.3(1)	O14-Na2-O11	96.2(1)	O12-Na3-O13	79.1(1)
O7-Na1-O6	91.0(1)	O10-Na2-O13	176.8(1)	O15-Na3-O16	90.3(1)
O8-Na1-O6	86.2(1)	O12-Na2-O13	78.3(1)	O14-Na3-O16	95.3(1)
O10-Na1-O6	95.0(1)	O14-Na2-O13	80.9(1)	O12-Na3-O16	103.7(1)
O11-Na1-O6	173.5(1)	O11-Na2-O13	99.7(1)	O13-Na3-O16	176.0(1)
O7-Na1-O9	93.2(1)	O10-Na2-O9	80.9(1)	O15-Na3-O17	89.6(1)
O8-Na1-O9	174.3(1)	O12-Na2-O9	100.3(1)	O14-Na3-O17	94.7(1)
O10-Na1-O9	80.3(1)	O14-Na2-O9	176.5(1)	O12-Na3-O17	173.6(1)
O11-Na1-O9	81.7(1)	O11-Na2-O9	81.8(1)	O13-Na3-O17	94.7(1)
O6-Na1-O9	92.5(1)	O13-Na2-O9	102.3(1)	O16-Na3-O17	82.5(1)
O10-P10-O40	113.3(1)	O10-P10-C1	107.1(1)	O50-C1-P10	118.9(2)
O10-P10-O41	112.8(2)	O40-P10-C1	106.7(1)	O51-C1-P10	118.8(12)
O40-P10-O41	112.15(1)	O41-P10-C1	104.0(1)	O50-C1-O51	122.2(2)

Die Komplekkationen  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$  und die Phosphonoformiatanionen sind ausschließlich über H-Brückenbindungen miteinander verbunden; an einem Ende des  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ -Kations über die Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe und am anderen Ende über die O-Atome der Carboxylgruppe. Da letztere nur zwei O-Atome besitzt, koordiniert eines dieser O-Atome (O5) zu zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen (O16, O17). Die drei Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe bilden jeweils eine Wasserstoffbrücke aus. Die Phosphonoformiatanionen sitzen also immer zwischen den Na-Komplekkationen (siehe **Abbildung 49**).



**Abbildung 49: Darstellung der, via Wasserstoffbrückenbindungen, zu Ketten verknüpften  $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}^{3+}$ -Einheiten. DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.**

Die Anionen verknüpfen die Komplexkationen  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$  also miteinander, sodass alternierende, entlang der  $a$ -Achse verlaufende,  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ -Phosphonoformiat-Ketten entstehen. Anhand von **Abbildung 49** zeigt sich, dass das dritte O-Atom (O3) der Phosphonatgruppe, ebenso wie das zweite O-Atom (O5) der Carboxylgruppe, nicht nur an der Kettenbildung entlang der  $a$ -Achse beteiligt ist, sondern auch über zwei (O6-H61 $\cdots$ O3, O9-H92 $\cdots$ O3) bzw. eine (O13-H132 $\cdots$ O5) weitere Wasserstoffbrückenbindungen nebeneinander liegende Ketten miteinander verknüpft sind. Daraus entstehen Schichten, die in der  $ab$ -Ebene liegen. Der Blick entlang der  $a$ -Achse, wie in **Abbildung 50** dargestellt, verdeutlicht wie die  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ -Phosphonoformiat-Ketten in der  $ab$ -Ebene nebeneinander liegen und durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schicht verbunden werden. Zusätzlich geht aus dieser Abbildung hervor, wie die Schichten entlang der  $c$ -Achse übereinandergeschichtet und durch H-Brücken verknüpft werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen in einem Bereich von 1.81(4) Å bis 2.41(4) Å und unterscheiden sich in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich überwiegend den moderaten Wasserstoffbrückenbindungen zuordnen.<sup>[81]</sup> Als schwache Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich O8-H81 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> mit 2.41(4) Å und O6-H62 $\cdots$ O3<sup>i</sup> mit 2.31(6) Å einordnen. Mit 1.81(4) Å ist O14-H142 $\cdots$ O7<sup>viii</sup> am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während O8-H81 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> mit 2.41(4) Å die längste H-Brücke und schwächste Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> In der Abbildung sind für die Übersichtlichkeit jedoch nicht alle Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet worden. In **Tabelle 11** sind die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von **3** aufgelistet.



**Abbildung 50:** Blick entlang der  $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}^{3+}$ -Phosphonoformiat-Ketten von **3** entlang der  $a$ -Achse. Verknüpfung der Ketten durch komplexes H-Brücken-Netzwerk (dunkelorange). DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung in [Å] und in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O7-H72...O2 <sup>i</sup>	0.89(3)	1.88(3)	2.760(4)	173(2)
O7-H71...O2 <sup>v</sup>	0.75(4)	2.00(4)	2.746(3)	169(4)
O8-H81...O1 <sup>i</sup>	0.78(5)	1.99(5)	2.764(4)	170(4)
O8-H81...O4 <sup>ii</sup>	0.77(4)	2.41(4)	3.137(3)	160(4)
O9-H91...O16 <sup>vii</sup>	0.88(2)	2.06(3)	2.911(3)	161(3)
O9-H92...O3	0.77(5)	2.14(5)	2.878(4)	160(5)
O6-H61...O3	0.89(2)	1.82(2)	2.706(3)	174(3)
O6-H62...O3 <sup>i</sup>	0.73(6)	2.31(6)	3.032(4)	173(5)
O10-H101...O2 <sup>ii</sup>	0.89(2)	1.92(2)	2.803(3)	175(2)
O10-H102...O8 <sup>ii</sup>	0.77(4)	2.08(4)	2.850(4)	171(4)
O11-H111...O4 <sup>v</sup>	0.81(4)	2.08(3)	2.831(3)	153(4)
O11-H112...O6 <sup>ii</sup>	0.92(4)	1.87(4)	2.685(3)	169(4)
O12-H121...O1 <sup>vii</sup>	0.86(3)	1.86(3)	2.723(3)	178(3)
O12-H122...O17 <sup>iii</sup>	0.89(3)	1.98(3)	2.864(3)	177(3)
O13-H131...O15 <sup>iii</sup>	0.77(4)	2.01(4)	2.770(3)	168(4)
O13-H132...O5 <sup>iv</sup>	0.89(2)	2.09(2)	2.943(3)	161(2)
O14-H141...O3 <sup>viii</sup>	0.82(3)	2.01(3)	2.790(3)	160(3)
O14-H142...O7 <sup>viii</sup>	0.96(4)	1.81(4)	2.759(3)	170(3)
O15-H151...O1 <sup>iv</sup>	0.90(2)	1.86(2)	2.728(3)	163(2)
O15-H152...O4 <sup>iii</sup>	0.89(4)	1.87(4)	2.757(4)	175(3)
O16-H161...O5 <sup>iii</sup>	0.89(5)	2.02(4)	2.886(4)	167(4)
O16-H162...O4 <sup>vii</sup>	0.89(3)	2.03(3)	3.084(3)	171(3)
O17-H171...O5 <sup>viii</sup>	0.89(5)	2.06(4)	2.842(3)	166(4)
O17-H172...O5 <sup>iii</sup>	0.89(5)	2.14(5)	3.017(4)	170(4)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; (vii)  $x, 0.5y, -0.5-z$ ; (viii)  $x, 1.5-y, -0.5+z$ ;

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **3** (Abbildung 51) zeigt eine Verteilung der kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte Oberfläche. Dies bestätigt die Ausbildung des 3D-Netzwerks der Kristallstruktur. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Daraus können Unterschiede in der Gesamtzahl der Wechselwirkungen und ihren Populationsdichten resultieren. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt nur kurze Na...O-Wechselwirkungen (Na...O: 15.9 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden. Für die Stabilität und damit den physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O...H-Wechselwirkungen (55.1 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H...H-Wechselwirkungen (43.5 %) betrachten. Diese sind im *2D-fingerprint* Plots großflächige verteilt. Die *Spikes*, die ausschließlich von O...H-Wechselwirkungen gebildet werden, zeigen aufgrund ihrer hellblau-rötlichen Färbung eine sehr hohe Populationsdichte.

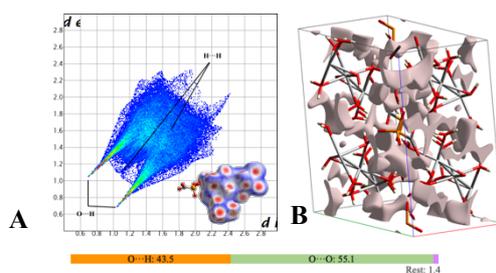


Abbildung 51: In A) 2D *fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 3.

Zusätzlich wurden in **Abbildung 51B** die Lücken der Verbindung dargestellt. Diese sind über die gesamte Elementarzelle verteilt und an einigen Stellen miteinander verbunden. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 12: Volumen in  $[\text{\AA}^3]$ , Oberfläche in  $[\text{\AA}^2]$ , Volumen in  $[\text{\AA}^3]$  und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 3.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$	Porosität [%]
3	78.86	373.38	1672.0(2)	4.716%

### 3.3.4 $\text{K}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Trikaliumphosphonoformiat Tetrahydrat (**4**) kristallisiert als farblose, parallelogrammförmige Kristalle (**Abbildung 52**) in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Wasserlösliche Kristalle wurden aus der basischen Verseifung des Triethylesters des Phosphonoformiats mit KOH und nach dem Verdunsten von  $\text{H}_2\text{O}$  (nach etwa 10 Tagen) erhalten.

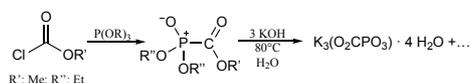


Abbildung 52: Synthese von Verbindung 4 über die basische Verseifung nach dem Patent der *Hoechst AG* und parallelogrammförmige Kristalle vom Kaliumsalz 4.<sup>[55]</sup>

Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit. **Abbildung 53** stellt die erweiterte asymmetrische Einheit dar, welche die vollständige Koordinationsumgebung der Kaliumkationen enthält.

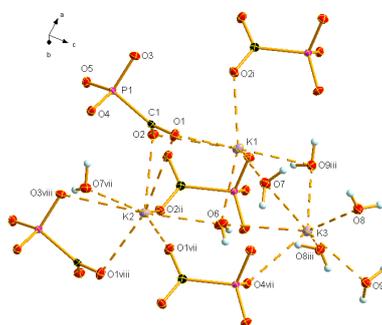


Abbildung 53: Erweiterte asymmetrische Einheit des Kalium-Phosphonoformiats 3 mit den vollständigen Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen; DIAMOND-Darstellung; Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5+x, 1.5-y, 1-z$ ; (ii)  $-0.5+x, 1.5-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; (v)  $0.5+x, 2.5-y, 1-z$ ; (vi)  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ; (vii)  $-0.5+x, 2.5-y, 1-z$ ; (viii)  $-1+x, y, z$ .

Das Molekül enthält drei kristallographisch unabhängige Kaliumkationen. Eines der Kationen (K2) wird von 8 Sauerstoffatomen koordiniert, während die anderen beiden Kationen (K1, K3) jeweils von 7 Sauerstoffatomen koordiniert werden. Die Kalium-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich von

2.700(1) Å–3.321(1) Å. Verglichen mit Literaturwerten für O-K-Abstände, beispielsweise in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (2.760(2) Å–3.174(2) Å) oder in  $\text{KPC}_2\text{H}_4\text{O}_6$  (2.6947(7) Å–3.1312(8) Å) zeigt sich, dass die O-K-Abstände des Kaliumphosphonoformiat-Salzes im selben Bereich wie die Literaturwerte liegen.<sup>[85]</sup> Die K-O-Winkel des Kaliumphosphonoformiat-Salzes liegen in einem Bereich von 45.0(1)° bis 168.8(1)°. Die Literaturwerte für die K-O-Winkel von beispielsweise  $\text{KHCOO}$  umfassen einen Bereich von 43.5(1)°–180.0°.<sup>[86]</sup> Die für das Kaliumphosphonoformiat-Salz bestimmten Bindungswinkel sind also mit den Literaturwerten vergleichbar. Für die Bindung von Kaliumkationen in Enzymtaschen wurden Kalium-Sauerstoff-Abstände von 2.4 bis zu 6.2 Å berichtet.<sup>[87]</sup> Die Koordinationszahlen 7 und 8 für die Kaliumkationen sind in der Literatur geläufig.<sup>[87b,88]</sup> In **Tabelle 13** und **Tabelle 14** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **4** zusammengefasst.

**Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur des Kaliumsalzes 4 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
K1-O1	2.742(1)	K2-O1	3.321(1)	K3-O4 <sup>vii</sup>	2.893(1)	C1-O1	1.266(1)
K1-O2	3.044(1)	K2-O1 <sup>vii</sup>	2.707(1)	K3-O6	3.111(1)	P1-C1	1.871(1)
K1-O2 <sup>i</sup>	2.710(1)	K2-O1 <sup>viii</sup>	2.784(1)	K3-O7	2.871(1)	C1-O2	1.264(2)
K1-O3 <sup>ii</sup>	2.808(1)	K2-O2	2.810(1)	K3-O8	2.796(1)	P1-O4	1.529(1)
K1-O6	2.736(1)	K2-O2 <sup>ii</sup>	2.924(1)	K3-O8 <sup>iii</sup>	2.778(1)	P1-O5	1.524(1)
K1-O7	2.725(1)	K2-O3 <sup>viii</sup>	3.096(1)	K3-O9	2.742(1)	P1-O3	1.527(1)
K1-O9 <sup>iii</sup>	2.864(1)	K2-O6	2.700(1)	K3-O9 <sup>iii</sup>	2.787(1)	-	-
-	-	K2-O7 <sup>vii</sup>	2.853(1)	-	-	-	-

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur des Kaliumphosphonoformiats 4 in [°].

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O2 <sup>i</sup> -K1-O7	125.5(1)	O6-K2-O1 <sup>vii</sup>	73.2(1)	O9-K3-O8 <sup>iii</sup>	79.1(1)
O2 <sup>i</sup> -K1-O6	158.0(1)	O6-K2-O1 <sup>viii</sup>	113.4(1)	O9-K3-O9 <sup>iii</sup>	123.6(3)
O7-K1-O6	75.1(1)	O1 <sup>vii</sup> -K2-O1 <sup>viii</sup>	95.17(3)	O8 <sup>iii</sup> -K3-O9 <sup>iii</sup>	69.2(1)
O2 <sup>i</sup> -K1-O1	82.6(1)	O6-K2-O2	91.1(1)	O9-K3-O8	69.6(1)
O7-K1-O1	83.7(1)	O1 <sup>vii</sup> -K2-O2	125.3(4)	O8 <sup>iii</sup> -K3-O8	131.4(1)
O6-K1-O1	93.4(1)	O1 <sup>viii</sup> -K2-O2	138.0(1)	O9 <sup>iii</sup> -K3-O8	98.5(1)
O2 <sup>i</sup> -K1-O3 <sup>ii</sup>	88.36(3)	O6-K2-O7 <sup>vii</sup>	145.4(1)	O9-K3-O7	135.5(1)
O7-K1-O3 <sup>ii</sup>	135.7(1)	O1 <sup>vii</sup> -K2-O7 <sup>vii</sup>	82.0(1)	O8 <sup>iii</sup> -K3-O7	145.3(1)
O6-K1-O3 <sup>ii</sup>	78.6(1)	O1 <sup>viii</sup> -K2-O7 <sup>vii</sup>	92.2(1)	O9 <sup>iii</sup> -K3-O7	84.3(1)
O1-K1-O3 <sup>ii</sup>	133.2(1)	O2-K2-O7 <sup>vii</sup>	83.9(1)	O8-K3-O7	72.7(1)
O2 <sup>i</sup> -K1-O9 <sup>iii</sup>	101.1(1)	O6-K2-O2 <sup>ii</sup>	73.7(1)	O9-K3-O4 <sup>vii</sup>	95.5(1)
O7-K1-O9 <sup>iii</sup>	85.6(1)	O1 <sup>vii</sup> -K2-O2 <sup>ii</sup>	140.0(1)	O8 <sup>iii</sup> -K3-O4 <sup>vii</sup>	102.9(1)
O6-K1-O9 <sup>iii</sup>	86.9(1)	O1 <sup>viii</sup> -K2-O2 <sup>ii</sup>	78.1(1)	O9 <sup>iii</sup> -K3-O4 <sup>vii</sup>	135.5(1)
O1-K1-O9 <sup>iii</sup>	168.8(1)	O2-K2-O2 <sup>ii</sup>	76.8(1)	O8-K3-O4 <sup>vii</sup>	115.9(1)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O9 <sup>iii</sup>	57.8(1)	O7 <sup>vii</sup> -K2-O2 <sup>ii</sup>	137.0(3)	O7-K3-O4 <sup>vii</sup>	80.3(1)
O2 <sup>i</sup> -K1-O2	76.3(1)	O6-K2-O3 <sup>viii</sup>	158.7(1)	O9-K3-O6	142.3(1)
O7-K1-O2	124.0(1)	O1 <sup>vii</sup> -K2-O3 <sup>viii</sup>	127.3(1)	O8 <sup>iii</sup> -K3-O6	86.2(1)
O6-K1-O2	85.6(1)	O1 <sup>viii</sup> -K2-O3 <sup>viii</sup>	63.6(1)	O9 <sup>iii</sup> -K3-O6	81.4(1)
O1-K1-O2	45.0(1)	O2-K2-O3 <sup>viii</sup>	81.1(1)	O8-K3-O6	140.0(1)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O2	88.2(1)	O7 <sup>vii</sup> -K2-O3 <sup>viii</sup>	53.8(1)	O7-K3-O6	67.5(1)
O9 <sup>iii</sup> -K1-O2	146.0(1)	O2 <sup>ii</sup> -K2-O3 <sup>viii</sup>	85.2(1)	O4 <sup>vii</sup> -K3-O6	54.2(1)
O5-P1-O3	112.4(1)	O5-P1-C1	108.3(1)	O2-C1-O1	124.0(1)
O5-P1-O4	112.3(1)	O3-P1-C1	103.8(1)	O2-C1-P1	120.5(1)
O3-P1-O4	112.8(1)	O4-P1-C1	106.7(1)	O1-C1-P1	115.5(1)
C1-O1-K2	149.3(1)	C1-O1-K2	111.3(1)	P1-O4-K3	117.6(1)
C1-O1-K1	99.6(1)	C1-O1-K2	72.9(1)	C1-O2-K1	135.5(1)
C1-O2-K2	95.4(1)	C1-O2-K2	124.8(1)	C1-O2-K1	85.6(1)
P1-O3-K1	123.2(1)	P1-O3-K2	112.6(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.

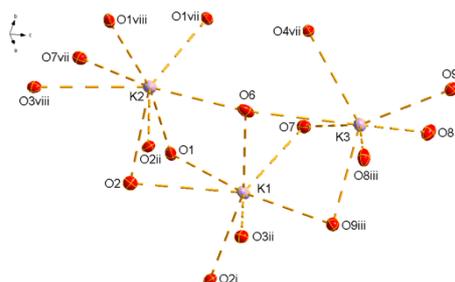
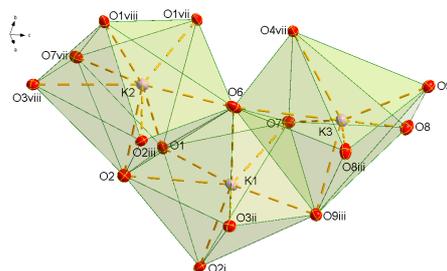


Abbildung 54: DIAMOND-Darstellung der Koordination der Kaliumkationen durch Sauerstoff-Atome. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.

Besonders auffällig sind die enormen Unterschiede der K-Abstände. Es lassen sich drei Gruppierungen erkennen, K-O-Abstände deutlich < 3.00 Å, K-Abstände um 3.00 Å und K-Abstände deutlich > 3.00 Å, wobei die Abstände, die deutlich < 3.00 Å liegen, überwiegen.

Das Kaliumkation K1 ist, wie in **Abbildung 54** gezeigt, insgesamt von 7 Sauerstoffatomen umgeben. Wegen des deutlich längeren K1-O2-Abstandes (3.044(1) Å) kann hier von einer 6+1-Koordination des Kaliumkation K1 gesprochen werden. Davon stammen drei von jeweils einem Wassermolekül (O6, O7, O9<sup>iii</sup>), zwei Sauerstoffatome von zwei verschiedenen Phosphonoformiatanionen und zwei Sauerstoffatome von einem Phosphonoformiatanion. Eines der Anionen beteiligt sich mit beiden

O-Atomen der Carboxylgruppe (O1, O2) und das zweite Anion nur mit einem O-Atom der Carboxylgruppe (O2<sup>i</sup>) an der Koordination des Kations K1. Das dritte Anion koordiniert über ein Sauerstoffatom der Phosphonylgruppe (O3<sup>ii</sup>). Daraus resultiert, dass K1 direkt über O1 und O2 mit dem Kaliumkation K2 verbunden ist.

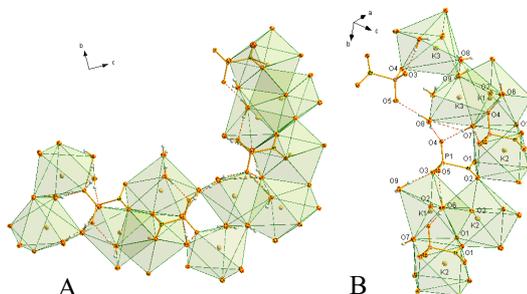


**Abbildung 55: DIAMOND-Darstellung der Koordinationspolyeder der Kaliumkationen.** Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5+x, 1.5-y, 1-z$ ; (ii)  $-0.5+x, 1.5-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; (v)  $0.5+x, 2.5-y, 1-z$ ; (vi)  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ; (vii)  $-0.5+x, 2.5-y, 1-z$ ; (viii)  $-1+x, y, z$ .

Insgesamt koordinieren 8 Sauerstoffatome das Kaliumkation K2 (**Abbildung 55**). Auch hier fallen die Unterschiede der K-O-Abstände auf. Besonders der K2-O1-Abstand ( $3.321(1) \text{ \AA}$ ) und der K-O3<sup>viii</sup>-Abstand ( $3.096(1) \text{ \AA}$ ) stechen hervor, sodass hier von einer 6+2-Koordination des Kaliumkation K2 gesprochen werden kann. K2 wird von vier Sauerstoffatomen koordiniert, von denen jeweils zwei vom selben Phosphonoformiatanion stammen (O1, O2; O1<sup>viii</sup>, O3<sup>viii</sup>). Die anderen beiden O-Atome (O1<sup>vii</sup>, O2<sup>ii</sup>) kommen jeweils von zwei unterschiedlichen Phosphonoformiatanionen. O7<sup>vii</sup> und O6 schließlich rühren von den beiden Wassermolekülen, die zu der Koordination von K2 beitragen, her. Über O6 sind zusätzlich noch K1 und K2 verknüpft. O3<sup>viii</sup> stammt von der Phosphonatgruppe, während die übrigen Sauerstoffatome (O1, O1<sup>vii</sup>, O1<sup>viii</sup>, O2, O2<sup>ii</sup>) alle zu der Carboxylgruppe des Anions gehören. Auffallend ist auch, dass K2 das einzige Kation der Verbindung ist, bei dem sowohl ein O-Atom der Carboxylgruppe als auch ein O-Atom der Phosphonylgruppe (O1<sup>viii</sup>, O3<sup>viii</sup>) beteiligt ist. Durch dieses Auftreten als zweizähliger Ligand, kommt hier der bereits im *Foscarnet* beobachtete und für  $\alpha$ -funktionalisierten Phosphonsäuren sehr charakteristische, Chelat-Effekt zum Tragen.<sup>[60,89]</sup>

Bei dem dritten Kaliumkation fällt der K3-O6-Abstand mit  $3.111(1) \text{ \AA}$  deutlich länger aus als die restlichen K3-O-Abstände, sodass hier eine 6+1-Koordination, ebenso wie bei K1, angenommen werden kann. K3 wird von 6 Wassermolekülen und einem Sauerstoffatom (O4<sup>vii</sup>) der Phosphonylgruppe des Phosphonoformiatanions koordiniert. K2 und K3 werden über ein verbrückendes Phosphonoformiatanion miteinander verbunden, wobei O1<sup>vii</sup> der Carboxygruppe an K2 und O4<sup>vii</sup> der Phosphonylgruppe an K3 koordiniert.

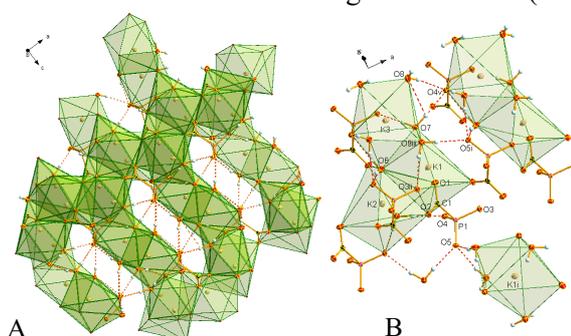
Besonders auffallend ist das Sauerstoffatom O6, das zu einem Wassermolekül gehört. Dieses Atom ist das einzige Atom der gesamten Struktur, welches an allen drei Kationen (K1, K2, K3) koordiniert.



**Abbildung 56: Topologische Skizzierung der Verknüpfung der K-Anion-Polyeder.** DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Aus der Betrachtung der K-O-Abstände wird klar, dass die Kationen stark verzerrt und unsymmetrisch koordiniert sind und auch das komplexe dreidimensionale Netzwerk von Kationen und Anionen im Kristall davon bestimmt wird (**Abbildung 56**). Die Koordinationspolyeder von K1 und K2 sind über

die Sauerstoffatome O1, O2 und O6 flächenverknüpft. Die Polyeder von K1 und K3 sind über O6 und O7 kantenverknüpft. Die daraus resultierenden Dreiereinheiten sind wiederum über die Carboxylgruppen (O1, O2) der Phosphonoformiatanionen mit dem K2-Polyeder der benachbarten Kationen-Dreiereinheiten verbrückt. Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O4 der Phosphonatgruppe und den Wassermolekülen O7 und O8 werden die benachbarten Dreiereinheiten zusätzlich verknüpft und stabilisiert. Durch diese Verknüpfungen entstehen K-O-Polyeder-Phosphonoformiatssäulen entlang der *b*-Achse. Diese Säulen werden nach außen hin von Wassermolekülen und Phosphonoformiatanionen so abgesättigt, dass die Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur innerhalb einer Säule verlaufen, sondern auch wie in **B** gezeigt, zwischen den Säulen. Daraus resultiert eine schichtartige, horizontale Verknüpfung der Säulen. Diese komplexen Schichten liegen in der *ac*-Ebene und werden über die Sauerstoffatome der Anionen verbrückt. Betrachtet man die Struktur entlang [*b*], so lässt sich erkennen, dass diese Schichten entlang der *b*-Achse übereinandergestapelt sind. Neben der direkten Verknüpfung über die Sauerstoffatome der Anionen und der Wassermolekülen, wird die Struktur zusätzlich durch ein komplexes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen verbunden (**Abbildung 57**).



**Abbildung 57:** (A) DIAMOND-Darstellung des komplexen 3D-Netzwerks des Kalium-Phosphonoformiats und skizzierte Schichtverknüpfung über die Phosphonoformiatanion und Wasserstoffbrückenbindungen (B). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Auch hier lassen sich unterschiedlich lange und somit unterschiedlich starke Wasserstoffbrückenbindungen (1.86(2) Å–2.94(2) Å) unterscheiden. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich in schwache und moderate Wasserstoffbrückenbindungen unterteilen.<sup>[81]</sup> Die beiden H-Brücken O6-H62 $\cdots$ O1<sup>vii</sup> (2.84(2) Å) und O7<sup>vii</sup>-H72<sup>vii</sup> $\cdots$ O8 (2.94(2) Å) lassen sich den schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zuordnen. O7<sup>v</sup>-H71<sup>v</sup> $\cdots$ O3 ist mit 1.86(2) Å am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während O7<sup>vii</sup>-H72<sup>vii</sup> $\cdots$ O8 mit 2.94(2) Å deutlich die längste und schwächste Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 15** zusammengefasst.

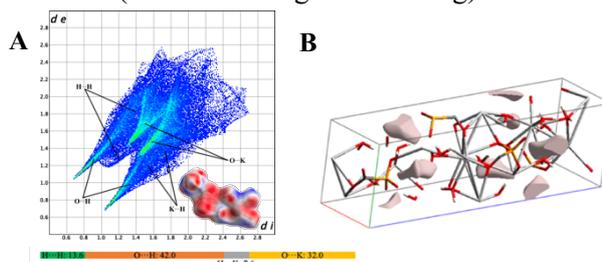
**Tabelle 15:** Strukturparameter (Abstände in [Å], Winkel in [°]) der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von **4**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
O6-H62 $\cdots$ O1 <sup>vii</sup>	0.79(2)	2.84(2)	3.224(2)	112(1)
O7 <sup>v</sup> -H71 <sup>v</sup> $\cdots$ O3	0.85(2)	1.86(2)	2.701(2)	171(2)
O9 <sup>ix</sup> -H92 <sup>ix</sup> $\cdots$ O3	0.86(3)	1.89(3)	2.741(2)	168(3)
O6-H62 $\cdots$ O4 <sup>vii</sup>	0.79(2)	1.96(2)	2.742(2)	168(2)
O7 <sup>vii</sup> -H72 <sup>vii</sup> $\cdots$ O4	0.89(3)	1.89(3)	2.785(2)	177(3)
O8-H82 $\cdots$ O4	0.74(2)	2.14(2)	2.873(2)	168(3)
O6-H61 $\cdots$ O5 <sup>ii</sup>	0.84(2)	1.87(2)	2.695(2)	167(2)
O8-H81 $\cdots$ O5 <sup>x</sup>	0.83(3)	1.98(3)	2.802(2)	171(3)
O9-H91 $\cdots$ O5 <sup>vi</sup>	0.84(3)	1.89(3)	2.721(2)	171(3)
O7 <sup>vii</sup> -H72 <sup>vii</sup> $\cdots$ O8	0.89(3)	2.94(2)	3.360(2)	110(2)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments für Verbindung **4** sind über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt. Es wurden nur Wechselwirkungen mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ \AA}$ ) betrachtet. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3 \text{ \AA}$  wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Daraus können Unterschiede in der Gesamtzahl der Wechselwirkungen und der Populationsdichte herrühren. Der 2D-*fingerprint* Plot (**Abbildung 58**) zeigt kurze Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen (K $\cdots$ O 32.0%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden. Die Populationsdichte der Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen ist bei ihren kurzen und breiten *Spikes* besonders hoch (hellblaue–hellgrüne Färbung).



**Abbildung 58:** In A) 2D *fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der Van-der-Waals-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der Van-der-Waals-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der Van-der-Waals-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **4**.

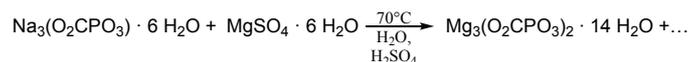
Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (O $\cdots$ H: 42.0%) und die repulsiven, destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen (13.6%) betrachtet. Durch den überwiegenden Anteil an attraktiven O $\cdots$ H-Wechselwirkungen gegenüber den destabilisierenden Wechselwirkungen wird die Struktur gut stabilisiert. Daraus resultiert ein guter Zusammenhalt im Kristall. Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt. Die Lücken sind punktuell in der Elementarzelle verteilt und sind nicht miteinander verbunden. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit verbundene Porosität sind in **Tabelle 16** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 16:** Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **4**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$	Porosität [%]
<b>4</b>	21.58	76.49	1038.24(5)	2.078%

### 3.3.5 $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

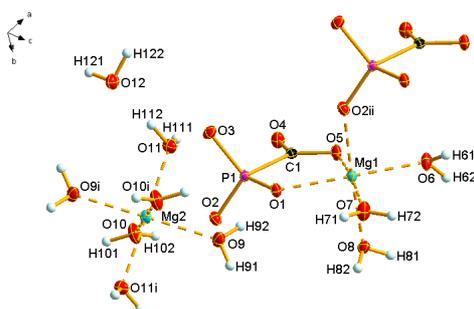
Aus der Reaktion (**Abbildung 59**) von *Foscarnet* mit Magnesiumsulfat bei pH 4 wurden farblose, messbare Einkristalle in Form von farblosen Blöcken erhalten. Das Salz kristallisiert in der Raumgruppe  $P-1$ .



**Abbildung 59:** Synthese von  $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  (**5**).

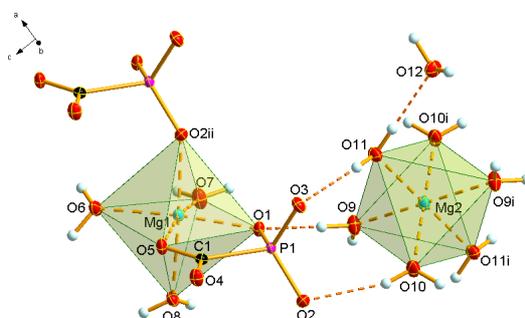
Die asymmetrische Einheit enthält eineinhalb Magnesiumatome, ein Phosphonoformiatanion und zusätzlich noch 7 Kristallwassermoleküle. Die Magnesiumatome liegen auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen, von denen die eine zur Hälfte besetzt ist und eine spezielle Lage darstellt. **Abbildung 60** zeigt die erweiterte asymmetrische Einheit. In dieser Abbildung wird auch die Lage des Kristallwassermoleküls O12 deutlich. Dieses ist nicht an der Koordination der Kationen

beteiligt. Aus **Abbildung 61** geht hervor, dass O12 durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit O11 verbunden.



**Abbildung 60:** Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit vom Magnesiumphosphonoformiat **5** im Kristall; DIAMOND-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $-1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $2-x, 1-y, -z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $x, -1+y, z$ ; (vii)  $-1+x, y, z$ ; (viii)  $2-x, -y, -z$ ; (ix)  $1-x, -y, -z$ .

In **Abbildung 61** sind die Koordinationssphären der beiden Mg-Kationen dargestellt. Das Mg-Kation Mg2 ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen (O9, O9<sup>i</sup>, O10, O10<sup>i</sup>, O11, O11<sup>i</sup>) umgeben wird, die ausschließlich von Wassermolekülen stammen. Das Mg-Kation Mg1 ist ebenfalls oktaedrisch von 6 O-Atomen koordiniert.



**Abbildung 61:** Ansicht der Koordinationssphären der beiden Mg-Kationen von **5**; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $-1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $2-x, 1-y, -z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $x, -1+y, z$ ; (vii)  $-1+x, y, z$ ; (viii)  $2-x, -y, -z$ ; (ix)  $1-x, -y, -z$ .

Hier erfolgt die Koordination durch drei Wassermoleküle (O6, O7, O8) und drei O-Atome von zwei Phosphonoformiatanionen. Eines der koordinierenden Anionen agiert hier mit O1 der Phosphonatgruppe und mit O5 der Carboxylgruppe als zweizähliger Chelatligand. Die Mg1-O-Abstände liegen in einem Bereich von 2.040(1) Å bis 2.149(1) Å, die Mg2-O-Abstände von 2.052(1) Å bis 2.074(1) Å. Die Bindungswinkel liegen für beide Kationen in einem Bereich von 84.4(1)° bis 180.0(0)°. Mg-O-Abstände in der Literatur liegen beispielsweise für Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O oder für die [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Einheit in Mg(2-AEPH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O (2-Aminoethylphosphonsäure) in einem Bereich von 1.940(1)–2.476(1) Å bzw. 2.041(1)–2.072(1) Å.<sup>[90]</sup> Die Mg-O-Winkel für Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O liegen in einem Bereich von 70.6(5)° bis 175.6(8)° und für Mg(2-AEPH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O in einem Bereich von 87.8(1)° bis 91.2(1)°.<sup>[90]</sup> Verglichen mit diesen Literaturwerten zeigt sich, dass sowohl die Mg-O-Abstände, als auch die Winkel von Verbindung **5** im gleichen Bereich liegen, wobei in Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O mit 2.476(1) Å auch deutlich längere Abstände als in Verbindung **5** auftreten. In **Tabelle 17** und **Tabelle 18** sind die jeweiligen Werte für Verbindung **5** zusammengefasst.

**Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen des Magnesium-Phosphonoformiats 5 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Mg1-O2 <sup>ii</sup>	2.040(1)	Mg2-O10 <sup>i</sup>	2.052(1)	P1-O1	1.515(1)
Mg1-O6	2.062(1)	Mg2-O10	2.052(1)	P1-O2	1.521(1)
Mg1-O1	2.063(1)	Mg2-O9 <sup>i</sup>	2.058(1)	P1-O3	1.524(1)
Mg1-O7	2.066(1)	Mg2-O9	2.058(1)	P1-C1	1.857(2)
Mg1-O5	2.130(1)	Mg2-O11 <sup>i</sup>	2.074(1)	C1-O5	1.267(2)
Mg1-O8	2.149(1)	Mg2-O11	2.074(1)	C1-O4	1.259(2)

Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -1-x, 1-y, -z; (iv) 2-x, 1-y, -z; (v) x, 1+y, z; (vi) x, -1+y, z; (vii) -1+x, y, z; (viii) 2-x, -y, -z; (ix) 1-x, -y, -z.

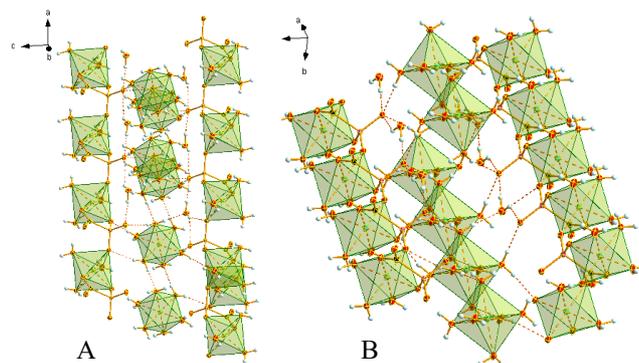
**Tabelle 18: Ausgewählte Bindungswinkel des Magnesium-Phosphonoformiats 5 in [°].**

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O6-Mg1-O8	87.9(1)	O10 <sup>i</sup> -Mg2-O10	180.0(0)	O1-P1-O2	114.2(1)
O7-Mg1-O8	86.4(1)	O10 <sup>i</sup> -Mg2-O9 <sup>i</sup>	89.3(1)	O1-P1-O3	110.0(1)
O1-Mg1-O8	89.2(1)	O10-Mg2-O9 <sup>i</sup>	90.8(1)	O2-P1-O3	113.1(1)
O5-Mg1-O8	84.4(1)	O10 <sup>i</sup> -Mg2-O9	90.7(1)	O2-P1-C1	103.3(1)
O2 <sup>ii</sup> -Mg1-O6	89.9(1)	O10-Mg2-O9	89.3(1)	O3-P1-C1	106.5(1)
O2 <sup>ii</sup> -Mg1-O1	93.2(1)	O9 <sup>i</sup> -Mg2-O9	180.0(0)	O1-P1-C1	109.3(1)
O6-Mg1-O1	172.7(1)	O10 <sup>i</sup> -Mg2-O11 <sup>i</sup>	91.3(1)	O4-C10-O5	124.2(1)
O2 <sup>ii</sup> -Mg1-O7	92.6(1)	O10-Mg2-O11 <sup>i</sup>	88.7(1)	O4-C10-P1	120.1(1)
O6-Mg1-O7	93.4(1)	O9 <sup>i</sup> -Mg2-O11 <sup>i</sup>	87.6(1)	O5-C1-P1	115.7(1)
O1-Mg1-O7	93.2(1)	O9-Mg2-O11 <sup>i</sup>	92.4(1)	C1-P1-Mg1	67.9(1)
O2 <sup>ii</sup> -Mg1-O5	96.7(1)	O10 <sup>i</sup> -Mg2-O11	88.7(1)	P1-O1-Mg1	119.2(1)
O6-Mg1-O5	90.2(1)	O10-Mg2-O11	91.3(1)	P1-O2-Mg1	143.0(1)
O1-Mg1-O5	82.9(1)	O9 <sup>i</sup> -Mg2-O11	92.4(1)	C1-O5-Mg1	118.8(1)
O7-Mg1-O5	170.1(1)	O9-Mg2-O11	87.6(1)	-	-
O2 <sup>ii</sup> -Mg1-O8	177.5(1)	O11 <sup>i</sup> -Mg2-O11	180.0(0)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -1-x, 1-y, -z; (iv) 2-x, 1-y, -z; (v) x, 1+y, z; (vi) x, -1+y, z; (vii) -1+x, y, z; (viii) 2-x, -y, -z; (ix) 1-x, -y, -z.

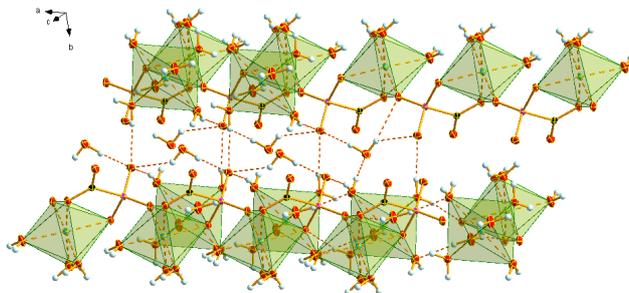
Die Kristallstruktur des Magnesiumphosphonoformiats **5** wird durch die Oxophilie des Magnesiums sowie durch seine starke Präferenz für eine oktaedrische Koordination, durch koordinative Flexibilität des Phosphonoformiatanions sowie durch den stabilisierenden kooperativen Beitrag zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. So bilden die Magnesiumionen Mg1 MgO<sub>6</sub>-Ketten entlang der *a*-Achse (**Abbildung 62A**). Die Verknüpfung zwischen den MgO<sub>6</sub>-Oktaedern erfolgt durch verbrückende Phosphonatgruppen der Phosphonoformiatanionen unter Beteiligung der Sauerstoffatome O1 und O2.

Die Magnesiumkationen Mg2 liegen als [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Ionen vor und bilden ebenfalls Ketten entlang der *a*-Achse. Der Zusammenhalt zwischen den einzelnen [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Einheiten erfolgt durch zahlreiche H-Brückenbindungen. Diese Ketten liegen jeweils zwischen zwei Ketten aus MgO<sub>6</sub>-Oktaedern von Mg1, mit denen sie ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Es kommt auf diese Weise zur Ausbildung von Schichten in der *ac*-Ebene aus MgO<sub>6</sub>-Oktaedern abwechselnd mit Mg1 und Mg2. Die Phosphonoformiatanionen fügen sich gut in dieses Muster mit ihrer verbrückenden Funktion ein (**Abbildung 62**).



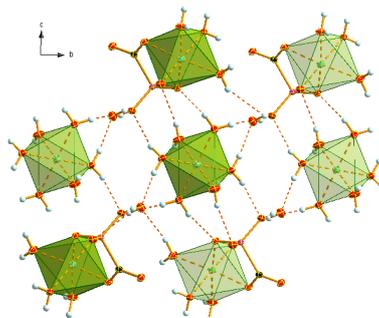
**Abbildung 62:** Draufsicht (A) und Seitenansicht (B) der  $MgO_6$ -Ketten in der Kristallstruktur von **5**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Schichten parallel zur  $ac$ -Ebene sind entlang der  $b$ -Achse übereinandergestapelt und durch ein komplexes dichtes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (**Abbildung 63**). In der Abbildung sind wegen der Übersichtlichkeit nicht bei allen  $H_2O$ -Molekülen die vollständige Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet worden. Generell verlaufen die H-Brücken zwischen den Protonen der  $H_2O$ -Molekülen O9, O10, O11 und O12 und den O-Atomen der Phosphonatgruppe des Anions (O1, O2, O3) und der  $H_2O$ -Molekülen O11 und O12. Die Carboxylgruppe ist nicht an den H-Brücken und damit an der Schichtverknüpfung beteiligt.



**Abbildung 63:** Verknüpfung der Schichten *via* Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **5**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Zur Verdeutlichung des komplexen Netzwerks aus Wasserbrückenbindungen zwischen den Schichten ist in **Abbildung 64** eine Ansicht der Struktur mit Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse, also entlang der Oktaeder-Ketten, dargestellt. Wie sich ebenfalls anhand von **Abbildung 64** erkennen lässt, sind immer die  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Einheiten bzw. die  $MgO_6$ -Phosphonoformiat-Einheiten übereinander gestapelt. Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von **5** sind in **Tabelle 19** zusammengefasst. Es zeigt sich, dass sich die Wasserstoffbrückenbindungen in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke unterscheiden. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich dennoch alle als moderate Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.79(2) Å ist O12-H122 $\cdots$ O3<sup>viii</sup> am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während O12-H121 $\cdots$ O3<sup>ix</sup> mit 2.33(2) Å die längste H-Brücke und schwächste Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 64:** Ansicht der Kristallstruktur von **5** entlang der  $a$ -Achse (entlang der Oktaeder-Ketten) mit dem Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Tabelle 19: Strukturparameter (Abstände in [Å], Winkel in [°]) der Wasserstoffbrücken im Kristall von 5.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O7 <sup>i</sup> -H71 <sup>i</sup> ...O12 <sup>vii</sup>	0.82(2)	1.95(2)	2.766(2)	168(2)
O9-H91...O3 <sup>v</sup>	0.81(2)	2.00(2)	2.806(1)	171(2)
O9-H92...O1	0.87(2)	1.89(2)	2.744(1)	168(2)
O10-H101...O11 <sup>iii</sup>	0.84(2)	1.98(2)	2.822(2)	174(2)
O10-H102...O2	0.76(2)	2.15(2)	2.880(1)	162(2)
O11-H111...O3	0.80(2)	1.94(2)	2.713(1)	163(2)
O11-H112...O12	0.82(2)	1.83(2)	2.638(2)	170(2)
O12-H121...O2 <sup>ix</sup>	0.77(2)	2.23(2)	2.962(1)	157(2)
O12-H121...O3 <sup>ix</sup>	0.77(2)	2.33(2)	2.929(1)	135(2)
O12-H122...O3 <sup>viii</sup>	0.89(2)	1.79(2)	2.677(2)	135(2)

Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -1-x, 1-y, -z; (iv) 2-x, 1-y, -z; (v) x, 1+y, z; (vi) x, -1+y, z; (vii) -1+x, y, z; (viii) 2-x, -y, -z; (ix) 1-x, -y, -z.

Darüber hinaus wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 65** zeigt, flächig in der Struktur verteilt sind und haben an einigen Stellen eine Verbindung zueinander. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 20** zusammengefasst.

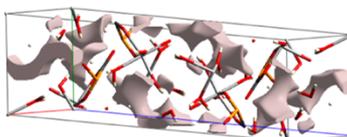


Abbildung 65: Darstellung der Lücken in einer Elementarzelle der Kristallstruktur von 5.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 20: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 5.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
5	60.68	242.62	1030.10(7)	5.891%

### 3.3.6 Na<sub>5</sub>Cu([O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>])<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (6)

Das Natrium-Kupferphosphonoformiat Nitrat Doppelsalz (6) wurden aus der Reaktion von *Foscarnet* mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in MeOH und unter Zugabe von HNO<sub>3</sub> erhalten (**Abbildung 66**).

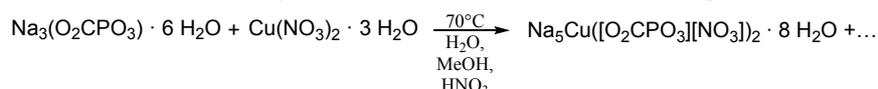
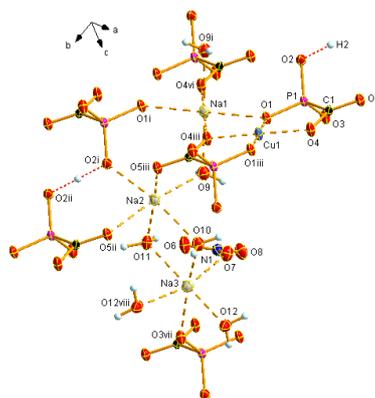


Abbildung 66: Reaktionsgleichung zur Darstellung des Natrium-Kupferphosphonoformiat Nitrat Doppelsalzes (6).

Einkristalle, die für Untersuchungen durch Röntgenbeugung geeignet waren, entstanden direkt aus der Reaktionslösung. Das Salz 6 kristallisiert in Form hellblauer Blöcke in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei Natriumkationen, einem Kupferkation, einem Phosphonoformiatanion, einem Nitratanion und vier Kristallwassermolekülen. In **Abbildung 67** ist die erweiterte asymmetrische Einheit dargestellt, welche auch die nächste Koordinationsumgebung der Metallatome beinhaltet. Die kristallographische Position des Kupferatoms ist nur zur Hälfte besetzt und stellt eine spezielle Lage dar. Dasselbe gilt für die drei Natriumatome, sie liegen auf drei kristallographisch unterschiedlichen Positionen, von denen eine zur Hälfte besetzt ist und eine spezielle Lage darstellt.

In **Abbildung 68** sind die Koordinationsumgebungen der vier Kationen dargestellt. Jedes dieser Kationen ist auf unterschiedliche Art und Weise koordiniert, wobei sämtliche Na-Kationen von je 6 O-Atomen (leicht verzerrt) oktaedrisch umgeben sind.

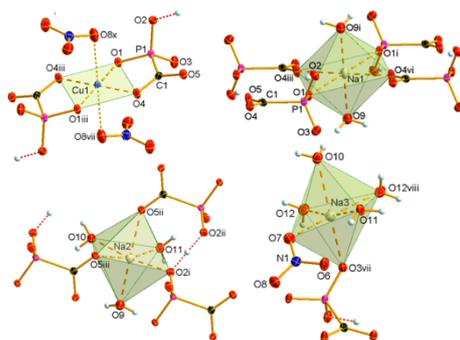


**Abbildung 67:** Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von **6**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-1+x, 1+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $-x, 2-y, -z$ ; (v)  $1+x, y, z$ ; (vi)  $-1+x, y, z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix)  $1+x, -1+y, z$ .

Das Kupferkation ist quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen koordiniert. Diese stammen alle von zwei Phosphonoformiatanionen, die beide jeweils über ein O-Atom an der Carboxylgruppe und an der Phosphonatgruppe koordinieren und damit als zweizählige Chelatliganden agieren. Die Cu-O-Bindungsabstände betragen alle 1.939(1) Å. Sie liegen damit in demselben Bereich wie die Cu-O-Bindungsabstände in dem von *Le Bideau et al.* veröffentlichten  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (1.904(8) – 2.426(8) Å).<sup>[91]</sup> Dasselbe gilt für den Vergleich mit den Cu-O-Bindungsabständen in  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.928(4)–2.316(4) Å).<sup>[92]</sup> Die Cu-O-Bindungswinkel der Kristallstruktur (83.6(1)°–180.0(1)°) liegen ebenfalls in einem ähnlichen Bereich wie die Bindungswinkel in  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (72.5(2)°–187.6(5)°) und in  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (83.5(2)°–170.4(2)°).<sup>[91-92]</sup>

Das Cu-Kation ist noch zusätzlich durch die O-Atome von zwei Nitratanionen (O8, O8 mit einem deutlich längeren Cu-O-Abstand (2.682(2) und 2.682(2) Å) koordiniert (*Jahn-Teller*-Effekt), welche die enge quadratisch-planare Koordination zu einer deutlich entlang der *Jahn-Teller*-Achse verzerrten oktaedrischen Koordinationsumgebung ergänzen. Die Bindungsabstände der vom *Jahn-Teller*-Effekt betroffenen Sauerstoffatome entsprechen ebenfalls den Werten in  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (2.240(8) Å–2.426(8) Å) bzw. in  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit 2.316(4) Å.<sup>[91-92]</sup>

In den Abbildungen (z.B. **Abbildung 68**) ist das durch die hellorangefarbenen, fein gestrichelten Linien verdeutlicht.



**Abbildung 68:** Ansicht der Koordinationsphären der Na- und Cu-Kationen in der Kristallstruktur von **6**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-1+x, 1+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $-x, 2-y, -z$ ; (v)  $1+x, y, z$ ; (vi)  $-1+x, y, z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix)  $1+x, -1+y, z$ .

Das Natriumkation Na1 ist leicht verzerrt oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Die O-Atome dieses Koordinationspolyeders stammen zum einen von zwei Wassermolekülen (O9, O9<sup>i</sup>) und zum anderen von vier Phosphonoformiatanionen (O1, O1<sup>i</sup>, O4<sup>iii</sup>, O4<sup>vi</sup>). Es tragen sowohl die Phosphonats als auch die Carboxylgruppe der Anionen zu der Koordination der Kationen bei, wobei immer die gegenüberliegenden Ecken von Atomen der gleichen Gruppe bzw. Molekül besetzt sind.

Das Natriumkation Na2 ist ebenfalls oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen koordiniert. Drei O-Atome kommen von je einem Wassermolekül (O9, O10, O11), während die übrigen drei O-Atome von zwei

Carboxylgruppen (O5<sup>ii</sup>, O5<sup>iii</sup>) und einer Phosphonatgruppe (O2<sup>i</sup>) dreier Phosphonoformiatanionen stammen. Die Besonderheit dieser Struktur ist das Proton das über eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung (O2<sup>i</sup>...H2<sup>i</sup>: 1.22(1) Å) zwischen den beiden Sauerstoffatomen (O2<sup>i</sup>, O2<sup>ii</sup>) angeordnet ist. Dadurch werden die beiden zu einer [O<sub>2</sub>CPO<sub>2</sub>-O-H-O-PO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>-Einheit verknüpft und koordinieren damit das Kation als bidentaler Ligand. Vergleichbar ist diese [O<sub>2</sub>CPO<sub>2</sub>-O-H-O-PO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>-Einheit mit dem F<sup>2-</sup>H<sup>-</sup>-Anion oder mit Natriumhydrogendiacetat ([CH<sub>3</sub>C(=O)O-H-O(O=)CCH<sub>3</sub>]).<sup>[93]</sup>

Das dritte Natriumkation (Na<sub>3</sub>), das ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aufweist, wird von 6 Sauerstoffatomen umgeben, die von vier Wassermolekülen (O10, O11, O12, O12<sup>viii</sup>), einem Nitratanion (O7) und einem Phosphonoformiatanion (O3<sup>vii</sup>) kommen.

Die Na-O-Bindungslängen der drei Na-Kationen liegen in einem Bereich von 2.326(2) Å–2.514(2) Å. Im Vergleich mit den Na-O-Bindungslängen der oben gezeigten Verbindung **1** (2.341(1) Å–2.527(1) Å), oder den Abständen in Na<sub>2</sub>[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH] · 1.5 H<sub>2</sub>O (2.336(5) Å–2.903(6) Å) zeigt sich, dass die Na-O-Abstände im gleichen Bereich liegen.<sup>[76,79]</sup> Die Na-O-Winkel für die drei Kationen (82.2(1)°–172.0(1)°) liegen beispielsweise im gleichen Bereich wie die Winkel von Verbindung **1** (s.o.) (78.4(1)°–174.7(1)°), aber auch wie die Winkel von Natriumformiat-Dihydrat, (NaHCO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) (117.3(2)°–177.5(1)°) oder die Winkel in Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O (81.5(3)°–166.3(3)°).<sup>[80]</sup>

In den **Tabelle 21** und **Tabelle 22** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **6** zusammengefasst.

**Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Kristallstruktur von Verbindung 6.**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Cu1-O1	1.939(1)	Na1-O1	2.398(1)	Na2-O2 <sup>i</sup>	2.357(2)	Na3-O10	2.465(2)
Cu1-O1 <sup>iii</sup>	1.939(1)	Na1-O1 <sup>i</sup>	2.398(1)	Na2-O11	2.368(2)	Na3-O11	2.326(2)
Cu1-O4	1.939(1)	Na1-O4 <sup>iii</sup>	2.327(1)	Na2-O5 <sup>ii</sup>	2.408(2)	Na3-O12 <sup>viii</sup>	2.507(1)
Cu1-O4 <sup>iii</sup>	1.939(1)	Na1-O4 <sup>vi</sup>	2.327(1)	Na2-O9	2.414(2)	Na3-O12	2.353(2)
P1-O2	1.498(2)	Na1-O9 <sup>i</sup>	2.391(2)	Na2-O10	2.450(2)	Na3-O7	2.541(2)
P1-O3	1.525(1)	Na1-O9	2.391(2)	Na2-O5 <sup>iii</sup>	2.514(2)	P1-C61	1.856(2)
P1-O1	1.534(2)	C1-O4	1.241(2)	C1-O5	1.277(2)	N1-O8	1.238(2)
N1-O7	1.252(2)	-	-	-	-	N1-O6	1.259(2)

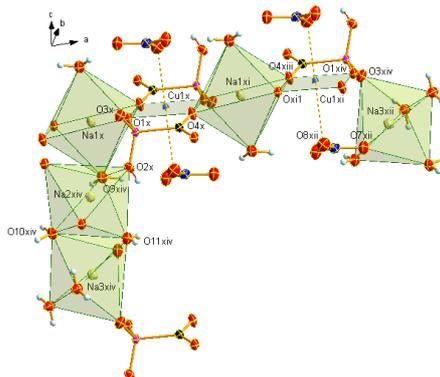
Symmetrie-Operationen: (i) -x, 1-y, -z; (ii) -1+x, 1+y, z; (iii) 1-x, 1-y, -z; (iv) -x, 2-y, -z; (v) 1+x, y, z; (vi) -1+x, y, z; (vii) -x, 1-y, 1-z; (viii) -x, 2-y, 1-z; (ix) 1+x, -1+y, z.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur des Doppelsalzes **6**.

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1-Cu1-O1 <sup>iii</sup>	180.0(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O11	91.3(1)	O11-Na3-O3 <sup>vii</sup>	108.1(1)
O1-Cu1-O4	90.3(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O5 <sup>ii</sup>	85.9(1)	O11-Na3-O12	166.8(1)
O1 <sup>iii</sup> -Cu1-O4	89.7(1)	O11-Na2-O5 <sup>ii</sup>	83.3(1)	O3 <sup>vii</sup> -Na3-O12	82.2(1)
O1-Cu1-O4 <sup>iii</sup>	89.7(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O9	97.3(1)	O11-Na3-O10	84.0(1)
O1 <sup>iii</sup> -Cu1-O4 <sup>iii</sup>	90.3(1)	O11-Na2-O9	88.6(1)	O3 <sup>vii</sup> -Na3-O10	165.5(1)
O4-Cu1-O4 <sup>iii</sup>	180.0(1)	O5 <sup>ii</sup> -Na2-O9	171.3(1)	O12-Na3-O10	84.8(1)
O4 <sup>iii</sup> -Na1-O4 <sup>vi</sup>	180.0(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O10	172.0(1)	O11-Na3-O3 <sup>vii</sup>	108.1(1)
O4 <sup>iii</sup> -Na1-O9 <sup>i</sup>	96.4(1)	O11-Na2-O10	83.4(1)	O11-Na3-O12 <sup>viii</sup>	85.5(1)
O4 <sup>vi</sup> -Na1-O9 <sup>i</sup>	83.6(1)	O5 <sup>ii</sup> -Na2-O10	87.5(1)	O3 <sup>vii</sup> -Na3-O12 <sup>viii</sup>	91.1(1)
O4 <sup>iii</sup> -Na1-O9	83.6(1)	O9-Na2-O10	88.6(1)	O12-Na3-O12 <sup>viii</sup>	86.0(1)
O4 <sup>vi</sup> -Na1-O9	96.4(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O5 <sup>iii</sup>	95.0(1)	O10-Na3-O12 <sup>viii</sup>	81.5(1)
O4 <sup>iii</sup> -Na1-O1 <sup>i</sup>	109.2(1)	O11-Na2-O5 <sup>iii</sup>	164.9(1)	O11-Na3-O7	79.8(1)
O9 <sup>i</sup> -Na1-O1 <sup>i</sup>	90.3(1)	O5 <sup>ii</sup> -Na2-O5 <sup>iii</sup>	83.4(1)	O3 <sup>vii</sup> -Na3-O7	93.4(1)
O2-P1-O3	115.5(1)	O9-Na2-O5 <sup>iii</sup>	104.2(1)	O12-Na3-O7	108.5(1)
O2-P1-O1	112.6(1)	O10-Na2-O5 <sup>iii</sup>	88.8(1)	O10-Na3-O7	97.0(1)
O3-P1-O1	110.3(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O11	91.3(1)	O12 <sup>viii</sup> -Na3-O7	165.3(1)
O2-P1-C1	108.9(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O5 <sup>ii</sup>	85.9(1)	O4-C1-O5	123.1(2)
O3-P1-C1	103.1(1)	O11-Na2-O5 <sup>ii</sup>	83.3(1)	O4-C1-P1	122.4(1)
O1-P1-C1	105.5(1)	O2 <sup>i</sup> -Na2-O9	97.3(1)	O5-C1-P1	114.5(1)
O8-N1-O7	120.8(2)	O11-Na2-O9	88.6(1)	O7-N1-O6	118.9(2)
P1-O1-Cu1	113.9(1)	P1-O3-Na3	134.1(1)	C1-O5-Na2	140.0(1)
P1 O1 Na1	141.5(1)	C1 O4 Cu1	115.3(1)	C1-O5-Na2	109.8(1)
O8-N1-O6	118.9(2)	N1-O7-Na3	122.9(1)	C1-O4-Na1	143.5(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-1+x, 1+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $-x, 2-y, -z$ ; (v)  $1+x, y, z$ ; (vi)  $-1+x, y, z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix)  $1+x, -1+y, z$ .

Betrachtet man, wie in **Abbildung 69** dargestellt, die Anordnung und Verknüpfung von Kationen und Anionen im Kristall von **6**, so zeigt sich, dass sich entlang der  $a$ -Achse Ketten aus alternierenden NaO<sub>6</sub>-Polyedern und Cu-Polyedern bilden. Beteiligt an diesen Ketten ist das Natriumion Na1. Die Verknüpfung erfolgt über die Sauerstoffatome (in **Abbildung 69**: O1<sup>x</sup>, O4<sup>x</sup>) der Phosphonoformiatanionen, die, wie bereits erwähnt, als zweizählige Chelatliganden agieren.



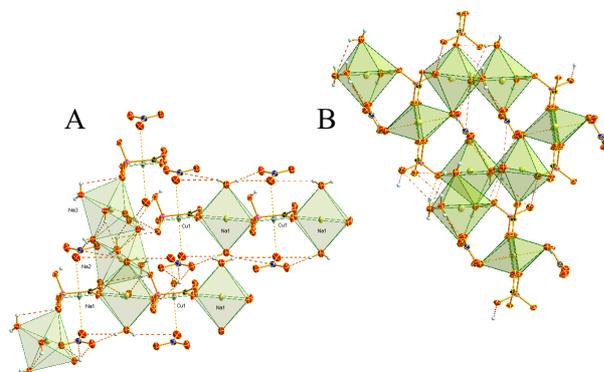
**Abbildung 69:** Seitenansicht der verknüpften Koordinationspolyeder der Na- und Cu-Kationen von **6**. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (x)  $-2+x, -1+y, 1+z$ ; (xi)  $-1+x, -1+y, 1+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ ; (xiv)  $-x, -y, 1-z$ ; (xv)  $-2-x, -y, 1-z$ ;

Die Natriumkationen Na2 und Na3 sind direkt über die O-Atome der Wassermoleküle O10 und O11 verbrückt und ergeben zusammen mit den koordinierenden Atomen ein Strukturelement aus zwei kantenverknüpften NaO<sub>6</sub>-Oktaedern. Der Koordinationspolyeder von Na2 ist noch zusätzlich über das O-Atom des Wassermoleküls O9 und die verbrückenden O-Atome (O1<sup>x</sup>, O2<sup>x</sup>) der Phosphonatgruppe des Anions mit dem Koordinationspolyeder von Na1 verbunden (**Abbildung 69**). Daraus resultieren zusätzlich zu den alternierenden Na-Cu-Ketten entlang der  $a$ -Achse, NaO<sub>6</sub>-Dreierketten entlang der

*c*-Achse, wobei der NaO<sub>6</sub>-Oktaeder von Na1 über O9 mit dem NaO<sub>6</sub>-Oktaeder von Na2 eckenverknüpft ist. Der NaO<sub>6</sub>-Oktaeder von Na2 ist wiederum über O10 und O11 mit dem NaO<sub>6</sub>-Oktaeder von Na3 kantenverknüpft. Daraus resultiert eine NaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Dreiereinheit. Das Phosphonoformiatanion, das die Koordinationssphäre von Na3 (Abbildung) komplementiert und so die NaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Dreiereinheit begrenzt, koordiniert wiederum das Kupferkation (Seitenansicht der Struktur; **Abbildung 70A**). Damit ist das Kation Na3 über die O-Atome (O1<sup>xiv</sup>, O3<sup>xiv</sup>) der Phosphonatgruppe und über die O-Atome des Nitratians (O7<sup>xii</sup>, O8<sup>xii</sup>) mit dem Cu-Kation verbunden.

Daraus entsteht ein komplexes 3D-Netzwerk (**Abbildung 70A**). Die bereits angesprochenen CuO<sub>4</sub>-NaO<sub>6</sub>-Ketten sind entlang der *c*-Achse übereinandergestapelt und werden sowohl durch die NaO<sub>6</sub>-Dreierketten, die ebenfalls entlang der *c*-Achse verlaufen, als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer, in der *ac*-Ebene liegenden, Schicht verknüpft. **70B** verdeutlicht, dass die [O<sub>2</sub>CPO<sub>2</sub>-O-H-O-PO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>-Einheiten ebenfalls die CuO<sub>4</sub>-NaO<sub>6</sub>-Ketten mit den NaO<sub>6</sub>-Dreierketten verbinden. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in **70A** und **70B** die Wasserstoffbrückenbindungen nicht vollständig eingezeichnet worden. **70A** verdeutlicht, dass die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen (O9<sup>xiv</sup>, O9<sup>xvii</sup>, O10, O11) und den O-Atomen der NO<sub>3</sub>-Moleküle (O6, O7, O7<sup>xii</sup>, O8<sup>xii</sup>, O8<sup>vii</sup>) jede einzelne Kette an sich stabilisiert und zur Verknüpfung benachbarter Ketten, also dem Schichtaufbau beiträgt, während H-Brücken zwischen den Wassermolekülen (O11, O12, O12<sup>viii</sup>) und der Phosphonatgruppe des Phosphonoformiatanions (O3<sup>ii</sup>, O3<sup>vii</sup>, O5, O5<sup>ii</sup>) die CuO<sub>4</sub>-NaO<sub>6</sub>-Ketten mit den NaO<sub>6</sub>-Dreierketten verbinden. Der Blick entlang der *a*-Achse (**70B**) zeigt die Seitenansicht der übereinandergestapelten Ketten aus **70A**.

Hier werden die schichtübergreifenden Wasserstoffbrückenbindungen (O9<sup>vii</sup>-H91<sup>vii</sup>...N1, O9<sup>vii</sup>-H92<sup>vii</sup>...N1, O10-H101...N1<sup>vii</sup>, O11-H111...N1) deutlich. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen (O11, O12, O12<sup>viii</sup>) und den Phosphonoformiatanionen (O3<sup>ii</sup>, O3<sup>vii</sup>, O5, O5<sup>ii</sup>) verknüpfen ebenfalls benachbarte der Ketten miteinander.



**Abbildung 70:** Draufsicht (A) auf eine aus Polyederketten aufgebaute Schicht und Seitenansicht (B) der Struktur entlang der Koordinationspolyeder-Ketten (*a*-Achse) in der Kristallstruktur von 6; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Es zeigt sich, dass sich die Wasserstoffbrückenbindungen in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke unterscheiden. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich überwiegend als schwache Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> O11-H112...O3<sup>ii</sup> ist mit 1.90(2) Å deutlich kürzer und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken. Sie ist außerdem neben O11-H111...O6 und O10-H101...O8<sup>vii</sup> (2.10(3) Å bzw. 2.14(3) Å) die einzige moderate Wasserstoffbrückenbindung. Während O11-H112...O5<sup>ii</sup> mit 2.92(2) Å die längste H-Brücke und damit vergleichsweise die schwächste Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> Die Strukturparameter der Wasserstoffbrücken sind in **Tabelle 23** zusammengefasst.

Tabelle 23: Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **6**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O9 <sup>xvii</sup> -H92 <sup>xvii</sup> ...O8 <sup>xii</sup>	0.84(3)	2.33(3)	3.111(2)	156(3)
O9 <sup>xiv</sup> -H91 <sup>xiv</sup> ...O7 <sup>xii</sup>	0.77(4)	2.22(4)	2.982(2)	176(4)
O9 <sup>xiv</sup> -H91 <sup>xiv</sup> ...O8 <sup>xii</sup>	0.77(4)	2.96(4)	3.533(3)	134(3)
O10-H101...O8 <sup>vii</sup>	0.80(3)	2.14(3)	2.904(2)	162(3)
O10-H101...N1 <sup>vii</sup>	0.80(3)	2.91(3)	3.663(2)	157(3)
O11-H111...O6	0.77(3)	2.10(3)	2.838(2)	161(4)
O11-H111...O7	0.77(3)	2.68(3)	3.127(2)	119(3)
O11-H111...N1	0.77(3)	2.75(3)	3.400(2)	143(3)
O9 <sup>vii</sup> -H91 <sup>vii</sup> ...N1	0.77(4)	2.95(4)	3.668(3)	157(3)
O9 <sup>vii</sup> -H92 <sup>vii</sup> ...N1	0.84(3)	2.71(3)	3.536(3)	170(3)
O11-H112...O5 <sup>ii</sup>	0.86(2)	2.92(2)	3.174(2)	99(2)
O11-H112...O3 <sup>ii</sup>	0.86(2)	1.90(2)	2.751(2)	174(3)
O12-H122...O3 <sup>vii</sup>	0.77(4)	2.89(3)	3.091(2)	98(3)
O12 <sup>viii</sup> -H122 <sup>viii</sup> ...O10	0.77(4)	2.88(3)	3.245(3)	112(3)
O12 <sup>viii</sup> -H122 <sup>viii</sup> ...O5	0.77(4)	2.24(4)	2.965(3)	158(3)
O12 <sup>xvi</sup> -H121 <sup>xvi</sup> ...O6 <sup>xii</sup>	0.82(4)	2.11(4)	2.927(2)	177(4)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-1+x, 1+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $-x, 2-y, -z$ ; (v)  $1+x, y, z$ ; (vi)  $-1+x, y, z$ ; (vii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix)  $1+x, -1+y, z$ ; (x)  $-2+x, -1+y, 1+z$ ; (xi)  $-1+x, -1+y, 1+z$ ; (xii)  $x, -1+y, z$ ; (xiv)  $-x, -y, 1-z$ ; (xv)  $-2-x, -y, 1-z$ ; (xvi)  $-1+x, -1+y, z$ ; (xvii)  $-1-x, -y, 1-z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld-Oberfläche* (Abbildung 71) für Verbindung **6** zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche* verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **6**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze Cu...O- und Na...O-Wechselwirkungen (M...O: 29.5 %; Na...O: 25.0 %; Cu...O: 4.5 %) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld-Betrachtung* vernachlässigt wurden.

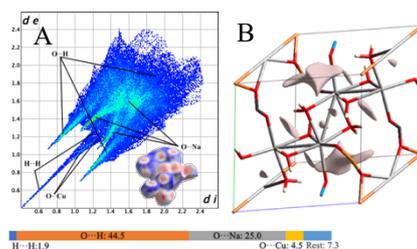


Abbildung 71: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld-Oberfläche* (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **6**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O...H-Wechselwirkungen (O...H: 44.5%) und die repulsiven, destabilisierenden, H...H-Wechselwirkungen (H...H: 1.9%) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H...H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche*, während die O...H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Neben den *Spikes* der O...H-Wechselwirkungen zeigt der Plot weitere *Spikes* für die, bereits erwähnten, H...H-Wechselwirkungen und die Cu...O-Wechselwirkungen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O··H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H··H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

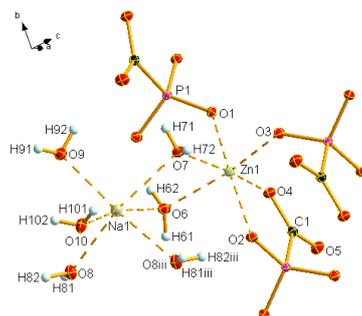
Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 71** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 24** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 24:** Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 6.

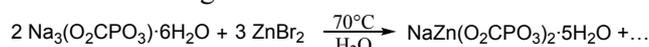
Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
6	8.46	44.03	553.51(6)	1.528%

### 3.3.7 NaZn(O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (7)



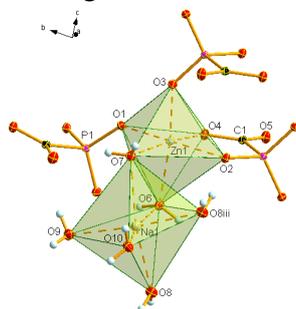
**Abbildung 72:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 7. DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

Farblose Blöcke wurden, nach der folgenden Reaktionsgleichung (**Abbildung 73**), aus der Reaktion von *Foscarnet* mit ZnBr<sub>2</sub> in Wasser erhalten. Mittels Röntgenbeugung messbare, wasserlösliche Kristalle kristallisierten nach etwa 10 Tagen.



**Abbildung 73:** Reaktionsgleichung für die Synthese von NaZn(O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (7).

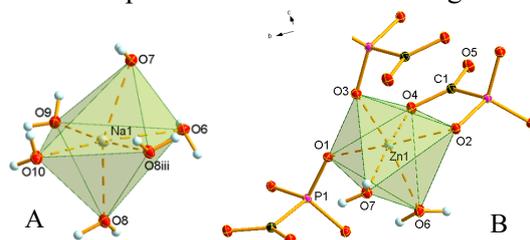
Das Natrium-Zink-Salz des Phosphonoforminatians kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Zinkkation, ein Natriumkation, ein Phosphonoforminatianion und 5 Wassermoleküle. In **Abbildung 72** ist die erweiterte asymmetrische Einheit dargestellt, die ebenfalls die vollständige Koordinationsumgebung der Metallatome zeigt.



**Abbildung 74:** Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 7 mit den Koordinationspolyedern der Kationen; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

In der Struktur von 7 zeigt sich klar die unterschiedliche Präferenz für die Koordination von Natrium und Zink: Das Natriumkation ist verzerrt oktaedrisch von 6 Wassermolekülen umgeben, während das Zinkkation von vier O-Atomen aus drei Phosphonoforminatianionen koordiniert ist und die oktaedrische

Umgebung durch Koordination von zwei Wassermolekülen vervollständigt wird (**Abbildung 74**). Eines der drei Phosphonoformiatanionen fungiert hier als zweizähliger Ligand und nimmt an der Koordination mit zwei Sauerstoffatomen (O2, O4) teil. Das eine O-Atom (O2) stammt von der Phosphonatgruppe, während das zweite O-Atom (O4) von der Carboxylgruppe des Anions kommt. In **Abbildung 75** sind die Koordinationssphären beider Kationen dargestellt.



**Abbildung 75:** Ansicht der Koordinationssphären der Kationen in der Kristallstruktur von **7**; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

Die beiden Kationen sind über die O-Atome O6 und O7 von zwei koordinierenden Wassermolekülen miteinander verbunden und bilden Paare aus kantenverknüpften  $\text{NaO}_6$ - und  $\text{ZnO}_6$ -Oktaedern. Die Na-O-Abstände liegen zwischen 2.310(1) Å und 2.551(1) Å. Als  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Oktaeder lassen sie sich mit den Na-O-Abständen ( $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ ) von Verbindung **3** (2.333(2) Å–2.374(2) Å) und denen des Komplexkations  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  der Parawolframatverbindung (s.o., 2.26(2) Å–2.779(1) Å) vergleichen.<sup>[83]</sup> Es zeigt sich, dass die Na-O-Abstände der drei Verbindungen im gleichen Bereich liegen, wobei die Abstände der Parawolframatverbindung zum Teil etwas länger sind.<sup>[83]</sup>

Die Na-O-Winkel dieses  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Oktaeders ( $67.3(1)^\circ$ – $174.3(1)^\circ$ ) liegen im gleichen Bereich wie die Winkel der oben gezeigten *Foscarnet*-Struktur **1** ( $78.4(1)^\circ$ – $174.7(1)^\circ$ ), ebenso wie die Winkel in  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $81.5(3)^\circ$ – $166.3(3)^\circ$ ).<sup>[76,80]</sup>

Die Zn-O-Abstände liegen zwischen 2.027(1) Å und 2.207(1) Å. Diese Werte liegen, verglichen mit Zn-O-Abständen in Verbindungen wie beispielsweise  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}) \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  (1.946(8) Å–1.953(9) Å),  $\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$  (1.896(4) Å–2.177(4) Å) oder auch  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$  (1.999(3) Å–2.300(3) Å), in einem ähnlichen Bereich. Der Zn-O6-Abstand ist mit 2.207(1) Å länger als die übrigen Zn-O-Abstände. Diese Situation findet man beispielsweise auch in  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$ . Hier ist der Zn-O3-Abstand mit 2.300(3) Å deutlich länger als die restlichen Abstände.

Auch die Zn-O-Winkel von Verbindung **7** ( $83.8(1)^\circ$ – $170.4(1)^\circ$ ) liegen im gleichen Bereich wie die Winkel der bereits erwähnten Verbindungen  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}) \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  ( $105.8(3)^\circ$ – $117.0(4)^\circ$ ),  $\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$  ( $81.8(1)^\circ$ – $180^\circ$ ) und  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$  ( $76.4(1)^\circ$ – $174.6(1)^\circ$ ).<sup>[94]</sup>

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstruktur von **7** sind in **Tabelle 25** und **Tabelle 26** zusammengefasst.

**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur des NaZn-Phosphonoformiats **7** in [Å].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Zn1-O1	2.083(1)	Na1-O6	2.551(1)	P1-O3	1.520(1)
Zn1-O2	2.096(1)	Na1-O7	2.392(1)	P1-O2	1.521(1)
Zn1-O3	2.027(1)	Na1-O8	2.310(1)	P1-O1	1.524(1)
Zn1-O4	2.116(1)	Na1-O8 <sup>iii</sup>	2.348(1)	P1-C1	1.859(1)
Zn1-O6	2.207(1)	Na1-O9	2.324(1)	C1-O4	1.271(2)
Zn1-O7	2.155(1)	Na1-O10	2.427(1)	C1-O5	1.262(2)

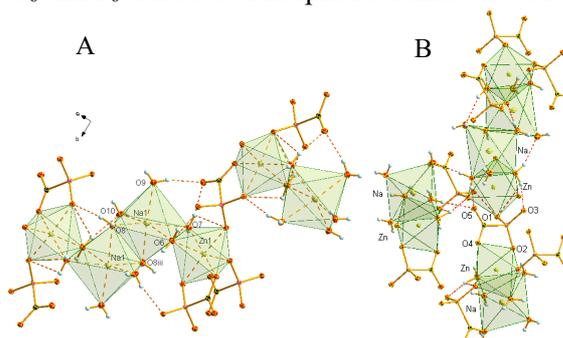
Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

**Tabelle 26: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur des NaZn-Phosphonoformiats 7 in [°].**

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3-Zn1-O1	90.2(1)	O8-Na1-O9	92.7(1)	O3-P1-O2	114.8(1)
O3-Zn1-O2	94.6(1)	O8-Na1-O8 <sup>iii</sup>	92.8(1)	O3-P1-O1	110.5(1)
O1-Zn1-O2	168.6(1)	O9-Na1-O8 <sup>iii</sup>	174.3(1)	O2-P1-O1	114.5(1)
O3-Zn1-O4	100.6(1)	O8-Na1-O7	157.1(1)	O3-P1-C1	109.2(1)
O1-Zn1-O4	85.2(1)	O9-Na1-O7	90.6(1)	O2-P1-C1	102.9(1)
O2-Zn1-O4	83.8(1)	O8 <sup>iii</sup> -Na1-O7	85.0(1)	O1-P1-C1	103.9(1)
O3-Zn1-O7	88.2(1)	O8-Na1-O10	87.9(1)	O5-C1-O4	122.9(1)
O1-Zn1-O7	90.7(1)	O9-Na1-O10	95.6(1)	O5-C1-P1	119.3(1)
O2-Zn1-O7	99.8(1)	O8 <sup>iii</sup> -Na1-O10	82.9(1)	O4-C1-P1	117.7(1)
O4-Zn1-O7	170.4(1)	O7-Na1-O10	114.3(1)	P1-O1-Zn1	135.0(1)
O3-Zn1-O6	166.0(1)	O8-Na1-O6	89.8(1)	P1-O2-Zn1	118.2(1)
O1-Zn1-O6	91.1(1)	O9-Na1-O6	96.0(1)	C1-O4-Zn1	117.3(1)
O2-Zn1-O6	86.8(1)	O8 <sup>iii</sup> -Na1-O6	85.7(1)	P1-O3-Zn1	137.5(1)
O4-Zn1-O6	93.5(1)	O7-Na1-O6	67.3(1)	-	-
O7-Zn1-O6	77.9(1)	O10-Na1-O6	168.3(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

Markantes Strukturmerkmal in der Kristallstruktur von **7** ist das Auftreten der kantenverknüpften  $\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ -Oktaederpaare. Wie bereits erwähnt, sind die beiden Kationen über die Sauerstoffatome der Wassermoleküle (O6, O7) kantenverknüpft. Ausgehend vom  $\text{NaO}_6$ -Oktaeder sind diese  $\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ -Oktaederpaare über O8 und O8<sup>iii</sup> mit den  $\text{NaO}_6$ -Oktaedern benachbarter  $\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ -Oktaederpaare kantenverknüpft. Ausgehend vom  $\text{ZnO}_6$ -Oktaeder sind die  $\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ -Oktaederpaare über die Phosphonatgruppe (O1, O2) der Phosphonoformiatanionen mit den  $\text{ZnO}_6$ -Oktaedern benachbarter Oktaederpaaren verbrückt. Daraus entstehen alternierende  $(\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ )<sub>2</sub>-Phosphonoformiat-Ketten entlang der Winkelhalbierenden der *ac*-Ebene (**Abbildung 76**). Diese Ketten liegen in der *ac*-Ebene nebeneinander und werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O6, O7, O8 und O10 ( $\text{NaO}_6$ -Oktaeder), O1, O2 (Phosphonatgruppe;  $\text{ZnO}_6$ -Oktaeder) und O10 ( $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül;  $\text{NaO}_6$ -Oktaeder) verknüpft (**Abbildung 76**). Daraus resultieren Schichten aus miteinander verknüpften, in der *ac*-Ebene nebeneinander liegenden  $(\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ )<sub>2</sub>-Phosphonoformiat-Ketten. In **Abbildung 76** ist der Blick auf die *ac*-Ebene und auf den Ausschnitt einer  $\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ -Oktaeder-Phosphonoformiat-Ketten dargestellt.



**Abbildung 76: Topologische Darstellung der verknüpften Koordinationspolyeder der Kationen und daraus resultierende Ketten entlang der *a*-Achse von **7**. DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.**

Das dritte O-Atom (O3) der Phosphonatgruppe ist nicht an der Koordination eines Zinkkations innerhalb einer  $(\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ )<sub>2</sub>-Phosphonoformiat-Kette beteiligt, stattdessen koordiniert es das Zinkkation der benachbarten  $(\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ )<sub>2</sub>-Phosphonoformiat-Ketten. Dadurch werden die  $(\text{NaO}_6$ -/ $\text{ZnO}_6$ )<sub>2</sub>-Phosphonoformiat-Ketten entlang der *c*-Achse übereinandergestapelt (**Abbildung 77A**). Zusätzlich verknüpfen Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den Wassermolekülen O6, O7, O8 und O10 des  $\text{NaO}_6$ -Oktaeders und O10 einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül des  $\text{NaO}_6$ -Oktaeders verlaufen, benachbarte Schichten miteinander und stabilisieren so die Struktur (**Abbildung 77B**).

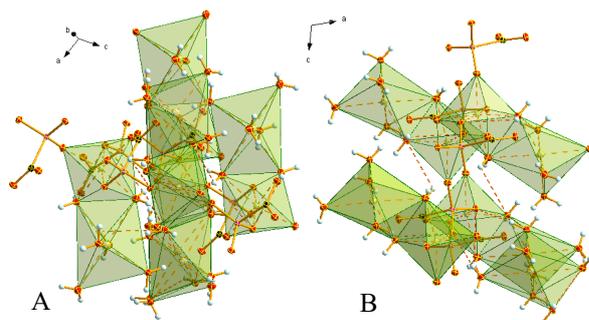


Abbildung 77: Darstellung der Kation-Polyeder-Ketten entlang der Winkelhalbierenden der *ac*-Ebene (A) und ihrer Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen und verbrückenden Phosphonat-Gruppen (B). DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die wichtigsten Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 27** zusammengefasst. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung unterscheiden sich zum Teil sehr in ihren Abständen und damit in ihrer Stärke.

Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich als schwache (O6-H62 $\cdots$ O1, O7-H71 $\cdots$ O1) und moderate (O8-H82 $\cdots$ O2, O6-H61 $\cdots$ O10, O10-H102 $\cdots$ O1) Wasserstoffbrückenbindung differenzieren.<sup>[81]</sup> O8-H82 $\cdots$ O2 ist mit 1.86(2) Å mit Abstand die kürzeste Wasserstoffbrückenbindung und damit vergleichsweise stärker als die übrigen, während O6-H62 $\cdots$ O1 und O7-H71 $\cdots$ O1 mit 2.79(3) Å bzw. 2.75(3) Å die längsten H-Brücken und somit schwächsten Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung sind.<sup>[81]</sup>

Tabelle 27: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von NaZn-Phosphonoformat 7 (Atomabstände in [Å], Bindungswinkel in [°]).

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
O6-H62 $\cdots$ O1	0.91(3)	2.79(3)	3.064(2)	99(2)
O6-H62 $\cdots$ O3'	0.91(3)	1.83(2)	2.698(2)	159(2)
O7-H71 $\cdots$ O1	0.79(2)	2.75(3)	3.015(2)	102(2)
O7-H71 $\cdots$ O5 <sup>ii</sup>	0.79(2)	1.98(3)	2.750(2)	167(2)
O8-H82 $\cdots$ O2	0.83(1)	1.86(1)	2.687(2)	170(1)
O6-H61 $\cdots$ O10	0.81(3)	2.03(2)	2.803(2)	159(2)
O10-H102 $\cdots$ O1	0.76(2)	2.01(2)	2.757(2)	168(3)

Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche (**Abbildung 78**) für Verbindung 7 zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von 7. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt kurze kovalente C $\cdots$ O-, Zn $\cdots$ O- und Na $\cdots$ O-Wechselwirkungen (C $\cdots$ O 2.4%, Na $\cdots$ O 3.3%, Zn $\cdots$ O 0.0%), die für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

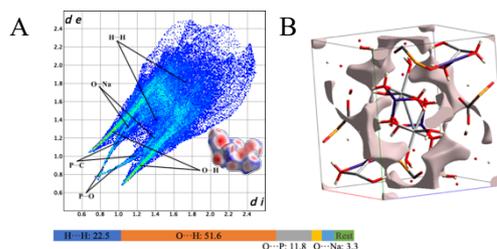


Abbildung 78: In A) *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: *d* intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 7.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O···H-Wechselwirkungen (O···H: 51.6%) und die repulsiven, destabilisierenden, H···H-Wechselwirkungen (H···H: 22.5%) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ \AA}$ ) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3 \text{ \AA}$  wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D *fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H···H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O···H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Daneben zeigt der Plot noch weitere *Spikes* für P···O-Wechselwirkungen (11.8%).

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O···H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H···H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

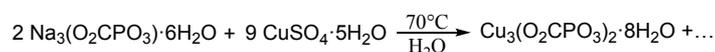
Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 78** zeigt, unregelmäßig in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 28** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 28:** Volumen in  $[\text{\AA}^3]$ , Oberfläche in  $[\text{\AA}^2]$ , Volumen in  $[\text{\AA}^3]$  und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **7**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$	Porosität [%]
7	55.20	187.18	915.63(4)	6.029%

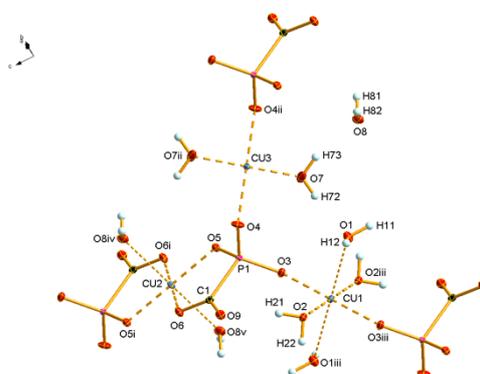
### 3.3.8 $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Einkristalle des Kupfer-Phosphonoformiat-Komplexes **8**, die für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden durch Salzmetathese (**Abbildung 79**) von *Foscarnet* mit Kupfersulfat erhalten.



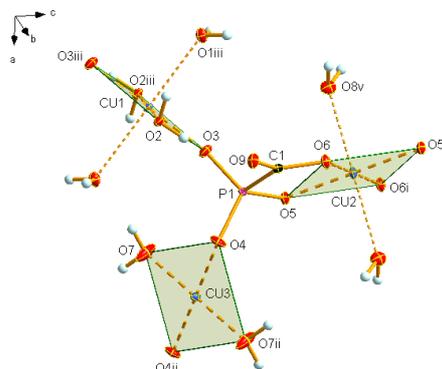
**Abbildung 79:** Synthese von  $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bildet wasserlösliche blaue Blöcke aus  $\text{H}_2\text{O}$  und kristallisiert nach etwa einer Woche in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit. In **Abbildung 80** ist die asymmetrische Einheit abgebildet, erweitert um weitere Anionen und Wassermoleküle um die Koordination der Cu-Kationen zu verdeutlichen. Die Protonen der beiden Wassermoleküle O8 und O7 sind fehlgeordnet und H71, H73 ebenso wie H82, H83 sind nur halb besetzt. In den folgenden Abbildungen sind die Wassermoleküle als O7, H72, H73 und O8, H81, H82 dargestellt.



**Abbildung 80:** Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von **8** im Kristall; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ .

Die Phosphonoformiatanionen zeigen sehr ähnliche Konformation, Atomabstände und Bindungswinkel wie in den zuvor diskutierten Salzen. Eine ausführliche Diskussion der Strukturparameter des Phosphonoformiatanions findet sich in **3.2.1.1 Na<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>) · 6 H<sub>2</sub>O (1)**. Besonders spannend ist die Kristallstruktur von **8**, welche durch die Koordinationspräferenzen der Cu(II)-Ionen sowie durch die vielseitige Koordinationsmöglichkeiten des Phosphonoformiatliganden geprägt ist. Die drei Cu-Kationen in der Struktur von **8** sind kristallographisch unabhängig und unterscheiden sich klar durch ihre Koordinationsumgebung (**Abbildung 81**). Das Kation Cu1 sitzt auf einem Inversionszentrum und ist von den Sauerstoffatomen von vier Wassermolekülen (O1, O1<sup>iii</sup>, O2, O2<sup>iii</sup>) quadratisch-planar koordiniert mit Cu-O-Abständen von 1.960(1) Å–2.003(1) Å. Die O-Atome O3 und O3<sup>iii</sup> von zwei Phosphonoformiatanionen im Abstand von jeweils 2.364(1) Å (*Jahn-Teller*-Effekt) vervollständigen ein, entlang dieser Achse verlängertes, CuO<sub>6</sub>-Oktaeder. Da die Cu-O3- und Cu-O3<sup>iii</sup>-Abstände im Verhältnis zu den restlichen Cu-O-Abständen deutlich länger sind, kann von einem starken *Jahn-Teller*-Effekt ausgegangen werden. In (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> lässt sich ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Koordination des Cu-Kations mit Cu-O-Abständen von 1.974(1) Å bis 2.276(1) Å beobachten.<sup>[95]</sup> Auch hier wird die quadratisch-planare Koordination durch zwei längere Cu-O-Abstände (2.276(1) Å) zu einem verlängerten CuO<sub>6</sub>-Oktaeder ergänzt.<sup>[95]</sup> Das Cu-Kation Cu2 weist im Prinzip eine ähnliche Koordinationsumgebung auf. Anders als bei Cu1 stammen allerdings hier die vier Sauerstoffatome (O6, O6<sup>i</sup>, O5, O5<sup>i</sup>) in quadratisch-planarer Anordnung um das Kupferkation von zwei Phosphonoformiatanionen, die chelatisierend über ein O-Atom der Phosphonatgruppe und ein O-Atom der Carboxylgruppe an das Cu<sup>II</sup> koordinieren (Cu-O Abstände 1.975(1) Å–1.984(1) Å). Die durch den *Jahn-Teller*-Effekt verzerrte, oktaedrische Umgebung von Cu2 wird durch die Koordination von zwei Wassermolekülen im Abstand von jeweils 2.420(1) Å vervollständigt.



**Abbildung 81:** Ansicht der Koordinationssphären der Cu-Kationen in der Kristallstruktur von **8**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ .

Das dritte Kupferkation (Cu3) wird ebenfalls quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen (O4, O4<sup>ii</sup>, O7, O7<sup>ii</sup>) mit den Abständen 1.908(1) Å–1.972(1) Å koordiniert. Zwei davon stammen von Phosphonatgruppen (O4 und O4<sup>ii</sup>) und die anderen beiden von Wassermolekülen (O7 und O7<sup>ii</sup>). Für die Phosphonoformiatanionen ergibt sich daraus die interessante Situation, dass jedes der drei Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe zu einem anderen Kation koordiniert. Im Gegensatz zu den Kationen Cu1 und Cu2 sind im Falle von Cu3 auf der senkrecht zur quadratischen Koordinationsebene verlaufenden gedachten Oktaederachse bis zu einem Abstand von 2.631(1) Å keine weiteren Atome zu finden, so dass sich für dieses Kupferkation tatsächlich eine Koordinationszahl von vier ergibt und kein *Jahn-Teller*-Effekt auftritt. Dieser Unterschied lässt sich besonders gut bei der Betrachtung des 3D-Netzwerks zu erkennen (s.u.).

Die Bindungslängen aller drei Kupferkationen liegen in demselben Bereich wie die Cu-O-Bindungsabstände in dem von *Le Bideau et al.* veröffentlichten Cu<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) · 2 H<sub>2</sub>O (1.904(8) Å–2.426(8) Å).<sup>[91]</sup> Dasselbe gilt für den Vergleich mit den Cu-O-Bindungsabstände in Cu(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O

(1.928(4) Å–2.316(4) Å).<sup>[92]</sup> Die Bindungsabstände der vier vom *Jahn-Teller*-Effekt betroffenen Sauerstoffatome entsprechen ebenfalls den Werten in  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (2.240(8) Å–2.426(8) Å) bzw. in  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit 2.316(4) Å.<sup>[91-92]</sup> Die Bindungswinkel liegen in  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in einem Bereich von 72.5(2)° bis 187.6(5)° und in  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einem Bereich von 83.5(2)° bis 170.4(2)°, Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **8** liegen in einem ähnlichen Bereich.<sup>[91-92]</sup>

In **Tabelle 30** und **Tabelle 31** sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **8** zusammengefasst.

**Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen im Kristall der Verbindung 8 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Cu1-O3	1.960(1)	Cu2-O5	1.975(1)	Cu3-O7	1.908(1)
Cu1-O2	2.003(1)	Cu2-O6	1.984(1)	Cu3-O4	1.972(1)
Cu1-O1	2.364(1)	Cu2-O8 <sup>iv</sup>	2.420(1)	P1-O3	1.505(2)
P1-C1	1.847(2)	C1-O6	1.278(2)	P1-O4	1.521(2)
C1-O9	1.244(2)	-	-	P1-O5	1.532(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ .

**Tabelle 30: Ausgewählte Bindungswinkel im Kristall der Verbindung 8 in [°].**

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3-Cu1-O3 <sup>iii</sup>	180.0(3)	O6-Cu2-O6 <sup>i</sup>	180.0	O7-Cu 3-O7 <sup>ii</sup>	180.0(3)
O3-Cu 1-O2	92.4(3)	O6-Cu2-O5	89.3(2)	O7-Cu 3-O4	90.0(2)
O3 <sup>iii</sup> -Cu1-O2	87.6(2)	O6-Cu2-O5 <sup>i</sup>	90.7(2)	O7-Cu3-O4 <sup>ii</sup>	90.0(2)
O1-Cu1-O1 <sup>iii</sup>	180.0(2)	O8 <sup>iv</sup> -Cu2-O8 <sup>v</sup>	180.0	O9-C1-O6	125.1(2)
O3-P1-O4	114.7(1)	O3-P1-C1	108.8(1)	O9-C1-P1	118.7(1)
O3-P1-O5	110.7(1)	O4-P1-C1	105.7(1)	O6-C1-P1	116.2(1)
O4-P1-O5	113.0(1)	O5-P1-C1	103.2(1)	O9-C1-O6	125.1(2)
C1-O6-Cu2	115.9(1)	P1-O3-Cu1	146.6(1)	P1-O4-Cu3	127.1(1)
P1-O5-Cu2	114.8(1)	-	-	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ .

Besonders interessant und faszinierend in der Kristallstruktur von **8** ist die Verknüpfung von Kationen und Anionen zum Kristallgitter. Wie sich in **Abbildung 81** erkennen lässt, haben die Koordinationspolyeder der Kupferatome keinen direkten Kontakt durch Ecken- oder Kantenverknüpfung zueinander. Da ihre Verbindung nur durch das verbrückende Phosphonoformiatanion besteht und die drei O-Atome der Phosphonatgruppe (O3, O4, O5) zu jeweils einem der Cu-Kationen koordinieren, ordnen sie sich durch ihre Koordination propellerähnlich um dieses an. Es zeigt sich auch, dass sich die räumlichen Orientierungen der quadratischen Koordinationsebenen um die drei Cu-Kationen deutlich voneinander unterscheiden. So liegt die quadratische Koordinationsebene um das Kupferkation Cu3 in der *ac*-Ebene, während die quadratischen Koordinationsebenen von Cu1 und Cu2 nahezu senkrecht dazu stehen. Die Abweichung ist bei Cu1 etwas größer, was wahrscheinlich auf den fehlenden chelatisierenden Effekt des Phosphonoformiatanions in diesem Falle zurückzuführen ist (**Abbildung 81**). In **Abbildung 81** zeigt sich außerdem, dass zwei der Oktaederspitzen (O8<sup>v</sup>, O1<sup>iii</sup>), aufgrund der Anordnung und der Verkipfung, zueinander zeigen.

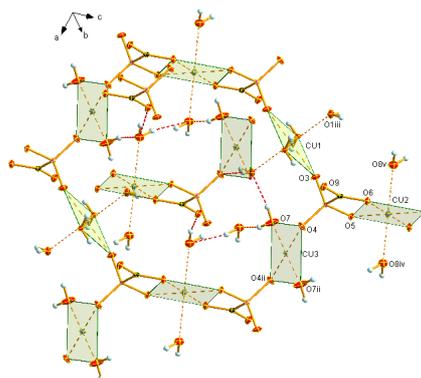


Abbildung 82: Ansicht der verknüpften Koordinationspolyeder und das Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **8**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Betrachtet man die Struktur über die erweiterte asymmetrische Einheit hinaus, so ergeben sich aus der alternierenden Anion-Kation-Anordnung zyklische annähernd sechseckige Struktur motive. Die quadratisch-planar koordinierten Cu<sub>3</sub>-Atome bilden dabei die entlang  $[a]$  verlaufenden Seiten der sechseckigen Struktur motive. Ein solches Struktur motiv ist in der Koordinationschemie von Phosphonaten sehr selten. *Le Bideau et al.* beschreiben 1994 ein ähnliches 3D-Struktur motiv für das Kupfersalz  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[91]</sup> Im Kristall von diesem Salz sind die beiden Kupferkationen verzerrt quadratisch-pyramidal bzw. verzerrt oktaedrisch koordiniert.

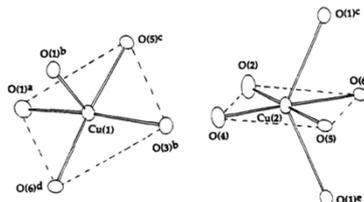


Abbildung 83: Koordinations sphären der beiden Kupferkationen im Kupfersalz  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{PO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  von *Le Bideau et al.*<sup>[91]</sup>

Auch hier zeigen die axialen O-Atome einen deutlich längeren Bindungsabstand zum Kupfer Cu(2) im Vergleich zu den Atomen der Grundflächen und deuten damit auf einen deutlich ausgeprägten *Jahn-Teller*-Effekt hin. Diese Beobachtung stimmt mit den im Falle von **8** beobachteten Cu-O-Abständen überein. Beim Salz **8** ist jedoch die oktaedrische Koordination der Cu-Kationen (Cu1, Cu2) deutlich symmetrischer.<sup>[91]</sup> Die höhere Symmetrie kann auf das unterschiedliche Anion (Größe, Aufbau, Geometrie) und dem damit unterschiedlichen Koordinationsverhalten zurückgeführt werden.

Aus der Kombination der sechseckigen Struktur motive resultiert ein wabenförmiges Netzwerk (**Abbildung 82**, **Abbildung 85**) welches bisher bei Salzen des Phosphonoformiatanions einmalig ist. Die Wabenstruktur führt zur Ausbildung von Hohlräumen, die mit präzise geordneten Kristallwassermolekülen gefüllt sind, verbunden miteinander durch ein komplexes Netzwerk von H-Brückenbindungen. (**Abbildung 85**).

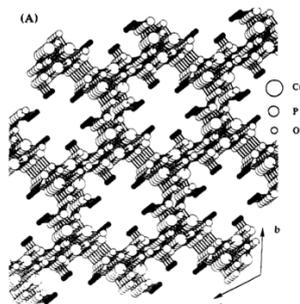


Abbildung 84: Darstellung der, von *Le Bideau et al.* veröffentlichten, kanalähnlichen Wabenstruktur von  $\beta\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$ .<sup>[91]</sup>

In **Abbildung 84** ist die, zu der hier gezeigten Struktur von Salz **8**, ähnliche Wabenstruktur von  $\beta\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$  gezeigt, die ebenfalls 1994 von *Le Bideau et al.* veröffentlicht wurde.<sup>[91]</sup> Die Hohlräume

des tubulären Netzwerks dieser Verbindung sind im Gegensatz zu Salz **8** nicht durch Kristallwassermoleküle gefüllt.<sup>[91]</sup> Es zeigt sich, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in dem Bereich zwischen 1.81(1) Å und 2.09(1) Å liegen. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich alle als moderate Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.81(1) Å ist O2-H22...O5<sup>vi</sup> am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während O1-H12...O4<sup>vii</sup> im Gegensatz dazu mit 2.09(1) Å die längste H-Brücke und deswegen schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung (1.92(1) Å – 2.01(1) Å) der Verbindung ist.<sup>[81]</sup>

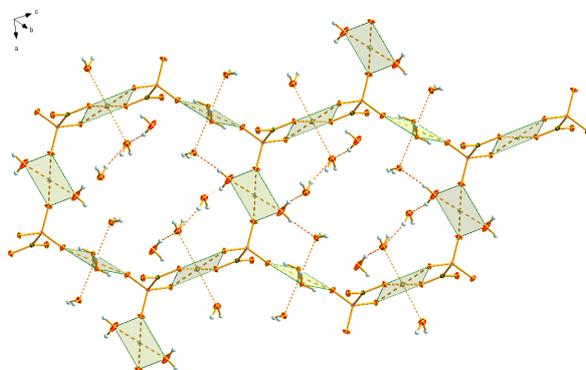


Abbildung 85: Ansicht des wabenförmigen 3D-Netzwerks in der Kristallstruktur von **8**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Tabelle 31: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur der Kupfer-Verbindung in [Å] und in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O7-H72...O1	0.81(0)	1.96(1)	2.763(1)	172(1)
O1-H12...O4 <sup>vii</sup>	0.81(0)	2.09(1)	2.903(1)	177(1)
O2-H22...O5 <sup>vi</sup>	0.81(0)	1.81(1)	2.621(1)	175(1)
O1 <sup>iv</sup> -H11 <sup>iv</sup> ...O6	0.82(0)	2.01(1)	2.806(1)	165(1)
O7-H73...O8	0.81(0)	1.98(1)	2.735(1)	154(1)
O7-H72...O1	0.81(0)	1.95(1)	2.763(1)	172(1)
O8 <sup>v</sup> -H81 <sup>v</sup> ...O9	0.81(0)	1.92(1)	2.700(1)	161(1)
O8 <sup>v</sup> -H81 <sup>v</sup> ...O8 <sup>ix</sup>	0.81(0)	1.97(1)	2.757(1)	165(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ . (vi)  $x, -1+y, -z$ ; (vii)  $1-x, -y, -z$ ; (viii)  $-x, -y, 1-z$ ; (ix)  $-1+x, -y, 1+z$ ; (x)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **8** (Abbildung 86) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **8**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze Cu...O-Wechselwirkungen (Cu...O 23.5%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

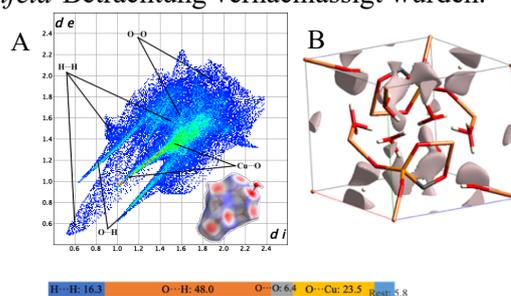


Abbildung 86: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **8**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O···H-Wechselwirkungen (O···H: 48.0 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H···H-Wechselwirkungen (H···H: 16.3 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ \AA}$ ) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3 \text{ \AA}$  wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-fingerprint Plot zeigt die großflächige Verteilung der H···H-Wechselwirkung über die gesamte Hirshfeld-Oberfläche, während die O···H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue Farbe) in ihren beiden Spikes zeigen. Neben den Spikes der O···H-Wechselwirkungen zeigt der Plot einen breiten Spike für H···H-Wechselwirkungen und einen Spike für Cu···O-Wechselwirkungen, der eine erhöhte Populationsdichte (hellgrüne-rote Färbung) besitzt. Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O···H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H···H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 86** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 33** zusammengefasst.

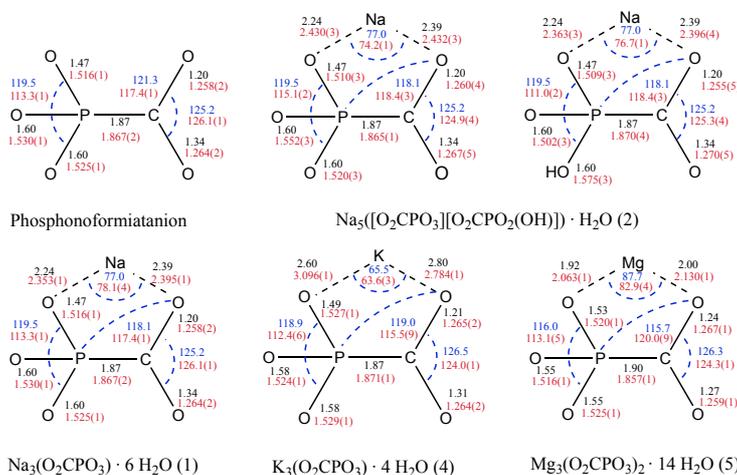
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 32:** Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **8**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>8</b>	11.37	66.31	377.61(3)	3.011%

Im Folgenden wird die vergleichende Betrachtung von Verbindung **1-10** mit den Ergebnissen der DFT-Untersuchungen von *Khalili et al.* beschrieben.

Durch die DFT-Untersuchungen von *Khalili et al.* bietet sich hier die einmalige Gelegenheit die einzigen vorhandenen, theoretisch berechneten Bindungsabstände und -winkel für verschiedene Metallphosphonoformatverbindungen mit experimentellen Werten zu vergleichen. Für die Verbindungen **2**, **4** und **5** bedeutet das einen Vergleich der theoretisch berechneten Bindungsabstände mit den ersten experimentellen Werten überhaupt. Die Ergebnisse sind für die Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5** in **Abbildung 87** als topologische Darstellungen skizziert. Auf Beschriftung der Atome, Partialladungen, Formalladungen und mögliche Doppelbindungen wurde deswegen verzichtet. In Schwarz (Abstände in [Å]) und Blau (Winkel in [°]) sind die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt. In Rot sind die experimentellen Werte (Abstände in [Å], Winkel in [°]) der jeweiligen Phosphonoformatverbindung eingezeichnet.



**Abbildung 87:** Zusammenfassende Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Daten.

Verbindung **3** fällt aus diesem Vergleich heraus, da das Kation ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert wird. Die experimentellen P-C-Abstände ( $P-C_{\text{exp.}}$ : 1.857(1) Å–1.871(1) Å) unterscheiden sich unwesentlich von den berechneten Werten ( $P-C_{\text{ber.}}$ : 1.87 Å–1.90 Å). Die C-O- und P-O-Bindungen, die nicht an der Koordination der Kationen beteiligt sind, also vom Metallkation wegzeigen bzw. „abgewandt“ sind, liegen mit  $C-O_{\text{exp.}}$ : 1.259(1) Å–1.270(5) Å und  $P-O_{\text{exp.}}$ : 1.516(1) Å–1.552(3) Å im ähnlichen Bereich wie die berechneten Werte ( $C-O_{\text{ber.}}$ : 1.27 Å–1.34 Å;  $P-O_{\text{ber.}}$ : 1.55 Å–1.58 Å), haben jedoch die Tendenz marginal kürzer zu sein als die theoretischen Werte. Unterschiede treten hingegen bei den Metall-O-Bindungslängen ( $M-O_{\text{exp.}}$ : 2.063(1) Å–3.09(1) Å;  $M-O_{\text{ber.}}$ : 1.92 Å–2.80 Å), also bei denen, dem Metallkation „zugewandten“ P-O- und die C-O-Bindungen auf. So weichen die M-O-Abstände der Phosphonatgruppe ( $M-O_{\text{exp.}}$ : 2.063(1) Å–3.09(1) Å) deutlich von ihren berechneten Werten ( $M-O_{\text{ber.}}$ : 1.92 Å–2.60 Å) ab und sind zudem deutlich länger als die M-O-Abstände der Carboxylgruppe ( $M-O_{\text{exp.}}$ : 2.130(1) Å–2.784(1) Å), diese liegen wiederum im selben Bereich wie die jeweiligen berechneten Werte ( $M-O_{\text{ber.}}$ : 2.00 Å–2.80 Å). Die experimentell ermittelten O-C-O-Winkel ( $O-C-O\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 124.0(1)°–126.1(1)°) liegen im gleichen Bereich wie die berechneten O-C-O-Winkel ( $O-C-O\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 125.2°–126.5°). Die experimentellen O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 124.0(1)°–126.1(1)°) liegen ebenfalls im gleichen Bereich wie die berechneten O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 125.2°–126.5°), wobei die Kalium- und die Magnesiumverbindung die größten Abweichungen (K:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 119.0°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 115.5(9)°; Mg:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 115.7°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 120.0(9)°) verzeichnen. Die experimentellen O-P-O-Winkel ( $O-P-O\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 111.0(2)°–115.1(2)°) weichen zwischen 2.9° und 8.5° deutlich von den berechneten O-P-O-Winkeln ( $O-P-O\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 116.0°–119.5°) ab.

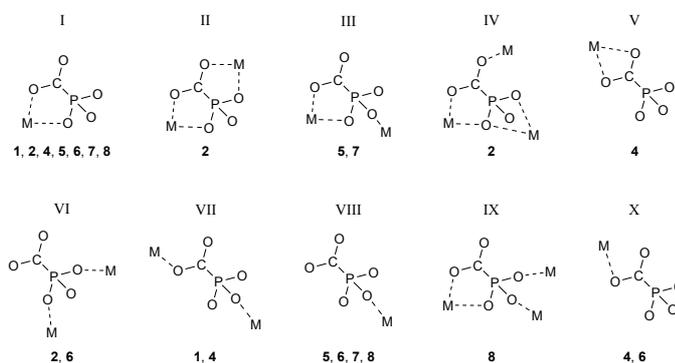
Die experimentellen O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 124.0(1)°–126.1(1)°) liegen im gleichen Bereich wie die berechneten O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 125.2°–126.5°), wobei die Kalium- und die Magnesiumverbindung die größten Abweichungen (K:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 119.0°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 115.5(9)°; Mg:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 115.7°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 120.0(9)°) verzeichnen. Die experimentellen O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 124.0(1)°–126.1(1)°) liegen im gleichen Bereich wie die berechneten O-C-P-Winkel ( $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 125.2°–126.5°), wobei die Kalium- und die Magnesiumverbindung die größten Abweichungen (K:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 119.0°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 115.5(9)°; Mg:  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 115.7°;  $O-C-P\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 120.0(9)°) verzeichnen. Die berechneten und experimentell erhaltenen O-Metall-O-Winkel liegen im gleichen Bereich ( $O-M-O\text{-Winkel}_{\text{ber.}}$ : 65.5°–87.7°;  $O-M-O\text{-Winkel}_{\text{exp.}}$ : 63.6(3)°–82.9(4)°) Auch hier sind die Unterschiede besonders im Fall von Magnesium ( $\text{Winkel}_{\text{exp.}}$ : 82.9(4);  $\text{Winkel}_{\text{ber.}}$ : 87.7°) am größten.

Insgesamt konnten die durch die *DFT*-Berechnungen getroffenen Vorhersagen für die hier gezeigten Verbindungen, trotz einiger Abweichungen, bestätigt werden.

### 3.4 Zusammenfassung

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Synthese und strukturelle Untersuchung von Metallkomplexen mit dem Anion der Phosphonoameisensäure, dem einfachsten Molekül der Phosphonocarbonsäuren. Das Phosphonoformiatanion nimmt eine besondere Rolle ein, da hier die Phosphonsäurefunktion direkt mit einer Carbonsäurefunktion verbunden ist. Das Anion ist somit bioisoster zu Oxalat und Pyrophosphat. Es liegt strukturell „zwischen“ diesen beiden wichtigen biologisch aktiven Anionen. Eine charakteristische Eigenschaft der Phosphonoameisensäure ist, dass sie sich unter  $CO_2$ -Abspaltung zu Phosphonsäure zersetzt, welche dann zur Phosphorsäure oxidiert wird. Die Kontrolle des pH-Werts bei Reaktionen mit dem Phosphonoformiatanion ist daher essentiell. So führt ein zu niedriger pH-Wert zur Protonierung des Phosphonoformiatanions und letztendlich zu dessen Zerfall, während ein zu hoher pH-Wert je nach Metallkation oft das Ausfallen der entsprechenden Metallhydroxide als Konsequenz hat. Da die freie Phosphonsäure wegen ihrer geringen Stabilität

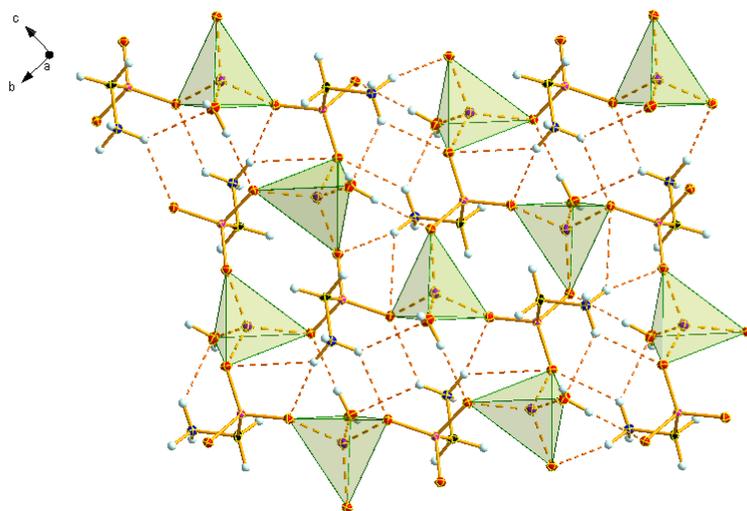
nicht darstellbar ist, wurde über das Trinatriumsalz des Phosphonoformikatanions *via* Metathese-Reaktionen versucht andere Metallkomplexe zu erhalten. Es zeigt sich, dass das Phosphonoformiatanion eine enorme Vielseitigkeit und Flexibilität in seinem Koordinationsverhalten aufweist (**Abbildung 88**). So konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit diesem Anion verschiedene ein- und zweiwertige Kationen zu komplexieren, wobei es unter anderem als zweizähliger Chelatligand agieren kann. Dabei koordinieren Sauerstoffatome sowohl der Phosphonat- als auch der Carboxylgruppe oder zwei Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe bzw. der Carboxylgruppe an die Kationen. Außerdem wurden Verbindungen erhalten, in denen jeweils nur ein Sauerstoffatom entweder von der Phosphonat- oder von der Carboxylgruppe oder überhaupt kein O-Atom des Anions an der Koordination an das Metall beteiligt sind. In letzteren Fall wird das Kation ausschließlich von Wassermolekülen umgeben. In den untersuchten Verbindungen werden in der Regel die Kationen oktaedrisch von 6 O-Atomen koordiniert. Es treten aber auch die Koordinationszahlen vier und 8 auf.



**Abbildung 88:** Beobachtete Koordinationsmodi (I-X) der Metall-Phosphonoformiate (1-8).

Insgesamt konnte die Kristallstruktur des Trinatriumsalzes bei tiefen Temperaturen neu bestimmt und ein wasserarmes Natriumsalz mit dem mono-protonierten Phosphonoformiatanion hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Im neutralen Milieu konnte ein Natrium-Zink-Doppelsalz (**7**) synthetisiert und strukturell analysiert werden. Hier zeigt sich deutlich die unterschiedliche Präferenz für die Koordination von Natrium und Zink. Das Natriumkation ist verzerrt oktaedrisch von 6 Wassermolekülen umgeben. Das Zinkkation wird von vier O-Atomen aus drei Phosphonoformiatanionen koordiniert. Zwei Wassermoleküle vervollständigen die oktaedrische Umgebung. Die Reaktion mit Kupfer<sup>II</sup>-Salzen bei niedrigerem pH-Wert führte zu einem Natrium-Kupfer-Doppelsalz. Eine klare, unterschiedliche Präferenz für die Koordination von Natrium und Kupfer, wie in Struktur **7** (für Natrium und Zink) lässt sich hier nicht eindeutig erkennen. Die Natriumkationen werden verzerrt oktaedrisch von Phosphonoformiatanionen, Wassermolekülen und im Fall von Na<sub>3</sub> von einem Nitratanion umgeben, während das Zinkkation von vier O-Atomen aus zwei Phosphonoformiatanionen koordiniert ist und die oktaedrische Umgebung durch Koordination von zwei Nitratanionen (starker *Jahn-Teller*-Effekt) komplementiert wird. Die Metathese mit Magnesiumsalzen führte bei niedrigem pH-Wert zu einem vollständigen Austausch aller Natriumkationen gegen Magnesiumkationen. Die *DFT*-Berechnungen von *Khalili et al.* konnten, mit wenigen Abweichungen, treffende Vorhersagen über die Bildung von Metall-Phosphonoformiat-Komplexen treffen.<sup>[77]</sup>

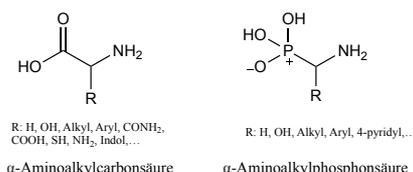
# $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure



## 4 Aminophosphonsäuren

### 4.1 Allgemeines

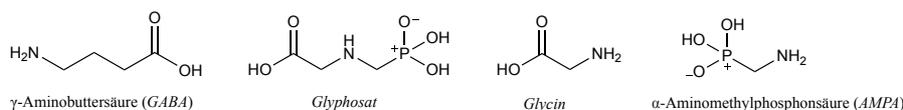
Als *Kittredge* und *Roberts* im Jahr 1962 2-Aminoethylphosphonat (*AEPA*) aus der Seeanemone *Anthopleura elegantissima* extrahierten, wiesen sie damit die erste bekannte C-P-Bindung in der Natur nach und eröffneten so ein komplett neues Gebiet der Organophosphonat(bio)chemie.<sup>[96]</sup> Grundsätzlich sind Aminophosphonsäuren strukturell mit Phosphaten und Aminocarbonsäuren verwandt (**Abbildung 89**).  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäuren können als Phosphoranaloga der ubiquitären  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren betrachtet werden, wobei sie in ihrer Reaktivität und ihrem Koordinationsverhalten sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede – bedingt durch das zusätzliche Sauerstoffatom – zu den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aufweisen.<sup>[53]</sup>



**Abbildung 89: Strukturelle Beziehung zwischen  $\alpha$ -Aminoalkylcarbonsäuren und  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäuren.**

So ist zum Beispiel das Herbizid *Glyphosat* ein *N*-Phosphonomethyl-Derivat der Aminosäure *Glycin*, während *AMPA* das Phosphoranalogon zu *Glycin* ist.<sup>[59]</sup> *Glycin* ist, als nicht-essentielle Aminosäure, ein wichtiger Grundbaustein nahezu aller Proteine und entscheidender Knotenpunkt von Stoffwechselwegen. Nach  $\gamma$ -Aminobuttersäure (*GABA*) ist *Glycin* außerdem der zweithäufigste Neurotransmitter im Gehirn.<sup>[97]</sup> *AMPA* und *Glycin* liegen beide zwitterionisch vor und besitzen somit pH-Wert-abhängige (De)Protonierungsstufen. Für die Komplexbildung bedeutet das die entscheidende Frage welche Spezies wann dominiert und wann beispielsweise die neutrale Säure vorliegt. Im Fall von *AMPA* heißt das also, wann liegt das Zwitterion, das Monoanion bzw. das Dianion vor und wie die Reaktionsbedingungen zu ändern sind, um Zugang zur gewünschten Spezies zu erhalten.

*Glyphosat* wurde in den 1970igern von *Monsanto* entwickelt und wird seitdem unter dem Markennamen Roundup vertrieben.<sup>[20a,20c,20f]</sup> Seine Wirkung als Breitband- bzw. Totalherbizid entsteht durch die Inhibition des Enzyms *5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Synthase*, das in Pflanzen und Mikroorganismen dem Aufbau aromatischer Aminosäuren (*Tryptophan*, *Tyrosin* und *Phenylalanin*) dient.<sup>[29]</sup> Die enge Beziehung zwischen Organophosphonaten und Organophosphaten zeigt sich nicht nur strukturell, sondern auch in den biologischen und biochemischen Eigenschaften. So wurden sowohl die bereits erwähnten Mitglieder der *G*- und *V*-Reihe als auch *Glyphosat* als Herbizide entwickelt. Die Verbindungen der *G*- und *V*-Reihe wurden aber nie als Herbizid eingesetzt. *Glyphosat*, im Gegensatz dazu, wird bis heute als solches verwendet und das, obwohl es ebenfalls – wie die *A*-, *G*- und *V*-Reihe – die *Acetylcholinesterase* beeinflusst.<sup>[20c,20d,98]</sup> Dabei ist die Stärke der Toxizität von *Glyphosat* bezüglich Menschen, Tieren und Umwelt gleichzeitig auch der größte Unterschied verglichen mit den Organophosphaten.<sup>[99]</sup> Diese Eigenschaft gilt auch für das Hauptzersetzungsprodukt  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure (*AMPA*).<sup>[20c,20d,100]</sup> Das strukturelle Analogon zu *Glycin* zeigt ebenfalls Phytotoxizität.<sup>[20e]</sup> Die strukturelle Verwandtschaft von *Glyphosat*, *Glycin* und *AMPA* ist in **Abbildung 90** gezeigt.



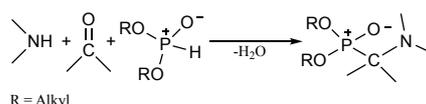
**Abbildung 90: Die strukturelle Verwandtschaft von *GABA*, *Glyphosat*, *Glycin* und *AMPA*.**<sup>[71]</sup>

Ein gemeinsames Charakteristikum von *Glycin* und *AMPA* ist, dass sie die einfachsten Mitglieder ihrer Klasse – der Aminosäuren beziehungsweise der  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren – sind. Daneben zeigen beide Verbindungen Bioaktivität.<sup>[101]</sup> Die Folge davon ist, dass sie so über die Bioisosterie einen

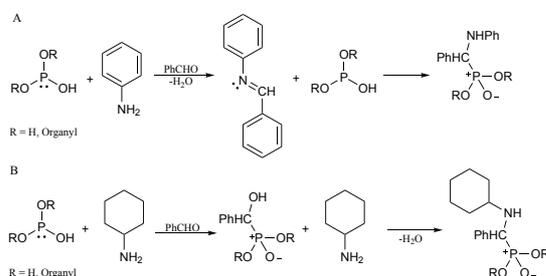
gemeinsamen Nenner bezüglich der Bioaktivität mit den bereits erwähnten Phosphonsäuren und auch Phosphonaten haben. So sind  $\alpha$ -Aminophosphonate entscheidende Bestandteile des *drug design* – der Medikamentenentwicklung – und der medizinischen Forschung. Sie kommen aber auch in Antibiotika, Enzyminhibitoren oder Peptid-Imitatoren vor.<sup>[102]</sup> Abgesehen von diesem Schwerpunkt finden sie in diversen Industriesektoren, in Abhängigkeit von ihren jeweiligen chemischen Eigenschaften, Anwendung, wie zum Beispiel als Korrosionsinhibitoren, in der Abwasseraufbereitung und in der Edelmetall-Rückgewinnung.<sup>[103]</sup>

## 4.2 Übersicht über den Stand der Forschung

Aminophosphonsäuren sind strukturell mit Phosphaten und  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, also den  $\alpha$ -Aminosäuren, verwandt. Der herkömmliche und allgemeine Syntheseweg der  $\alpha$ -Aminophosphonate ist die *Kabachnik-Fields-Reaktion* (**Abbildung 91**). Sie erlaubt einen bequemen Zugang zu verschiedenen Derivaten der  $\alpha$ -Aminophosphonate. Die Synthese ist eine „one pot“ Drei-Komponenten-Reaktion und bietet die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch viele verschiedene Gruppen (beispielsweise R: Alkyl, Aryl, Vinyl, MeO, EtO, Ph, 4-PhCl).<sup>[104]</sup> Die Komponenten der Kondensationsreaktion sind ein Dialkylphosphit, eine Carbonyl-Verbindung und ein primäres oder sekundäres Amin. Wie bei der *Michaelis-Arbusov-Reaktion* wurde intensiv an dieser Reaktion geforscht und das Syntheseprotokoll wurde über die Zeit hinweg mehrfach modifiziert und erweitert.<sup>[105]</sup> So zeigten beispielsweise *Stock et al.* 2012, dass diese „one-pot“-Synthese auch solvothermal in einem Autoklaven durchgeführt werden kann.<sup>[49d]</sup> Als Reaktionsmechanismen (**Abbildung 92**) wurden ein Iminweg (**A**) und ein Hydroxyphosphonatweg (**B**) vorgeschlagen. Im Allgemeinen scheint die Reaktion über die Iminroute abzulaufen.<sup>[104b, 106]</sup>



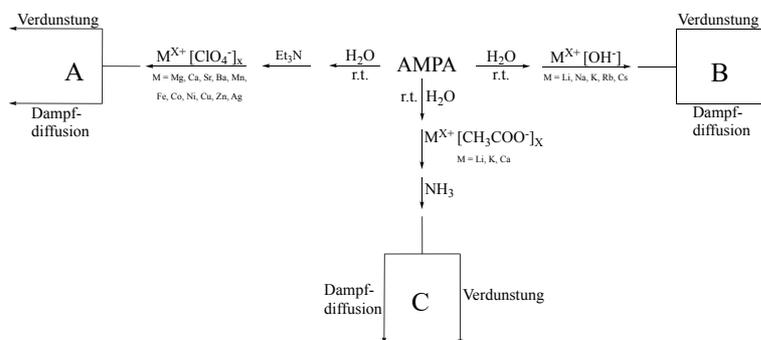
**Abbildung 91:** Allgemeines Reaktionsschema der *Kabachnik-Fields-Reaktion*.<sup>[104a]</sup>



**Abbildung 92:** Schemata der Imin- (**A**) und der  $\alpha$ -Hydroxyphosphonatroute (**B**) der *Kabachnik-Fields-Reaktion*.<sup>[104a, 104b, 106b-d]</sup>

## 4.3 Synthese der Komplexe *via* Anionenmetathese

### 4.3.1 Allgemeines zur Darstellung von $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure-Komplexen



**Abbildung 93:** Reaktionsschema für die Darstellung der Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexe.

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, sollte, aus Ermangelung einer bisherigen einheitlichen Synthesestrategie für Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexe, ein grundlegendes Synthesekonzept erarbeitet werden. Somit stellt bis dato jede Metall-Phosphonsäure-Kombination und daraus resultierende Komplexe eine einzigartige Synthese-Herausforderung dar. Es wurde folglich nach einer Synthesestrategie gesucht, die Zugang zu einem möglichst breiten Spektrum an Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexen gewährt. Das Konzept ist mit den drei Wegen **A**, **B** und **C**, die sich nur in wenigen Punkten unterscheiden, zusammenfassend in **Abbildung 93** dargestellt. Die Alkalimetall-Komplexe wurden über Weg **B** aus der Umsetzung von *AMPA* mit dem jeweiligen Metallhydroxid in Wasser gewonnen. Im Unterschied dazu wurden die Erdalkali- und Übergangsmetallen, aus der Reaktion von *AMPA* mit Triethylamin ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) und den Metall-Perchloraten in Wasser (Weg **A**) erhalten. Da im Fall von Chrom das Perchlorat nicht verfügbar war, wurde stattdessen das Nitrat als Metallsalz verwendet. Bei Weg **C** wurde *AMPA* mit den Metallacetaten und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) in Wasser umgesetzt. Für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung wurden Einkristalle benötigt. Kristallisation auf klassische Art und Weise wie zum Beispiel durch Erhöhung der Konzentration bzw. Verschieben des Reaktionsgleichgewichts funktioniert nicht. Messbare Einkristalle zu erhalten, war nur in einem sehr engmaschigen Kristallisationsfenster möglich. Die Kristallisation erfolgte für **A**, **B** und **C** deshalb durch Dampfdiffusion (Konterlösemittel: Dioxan) und durch Verdunstung des Lösemittels. Hierbei wurde zusätzlich ein Bindfaden als Kristallisationshilfe verwendet.

Einige Übergangsmetall-Komplexe mit substituierten  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäuren sind bereits literaturbekannt. Ein großer Teil dieser Komplexe enthält zusätzliche Hilfsliganden.<sup>[53]</sup> Erstaunlicherweise gibt es von der einfachsten  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäure, also *AMPA*, nur sehr wenige Komplexe. Gerade das Komplexverhalten von *AMPA* ist aufgrund der Vergleichbarkeit zu *Glycin* interessant. Zudem motiviert die Relevanz und das Vorkommen von *AMPA* in biologischen Systemen, das Komplexationsverhalten dieser einfachsten  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäure zu untersuchen.

#### 4.3.2 Molekül- und Kristallstrukturen der $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure-Komplexe

Für den Erhalt der Erdalkali- und der Übergangsmetall-Komplexe erfolgte nach Syntheseweg **C** in 10 Versuchsreihen ein *Screening* für passende *AMPA*-, Metallsalz-, Triethylamin-Verhältnisse. Für die Darstellung der Alkalikomplexe war ein solches Screening nicht notwendig, da, wie **Abbildung 93** gezeigt, Syntheseweg **B** gefunden wurde, der für alle Alkalimetalle anwendbar war. In **Tabelle 34** sind die unterschiedlichen *AMPA*-, Metallsalz-, Triethylamin-Verhältnisse und die erhaltenen Metallkomplexe dargestellt. In der letzten Spalte sind jeweils die Metallkationen aufgelistet, für die Komplexe erhalten wurden. Ein Strich in der  $[\text{M}^{x+}]$ -Komplex-Spalte zeigt, dass in diesem Fall keinerlei Kristalle, keine für die Röntgenbeugung verwendbaren Kristalle, wie beispielsweise amorpher Niederschlag oder nur die rekristallisierten Edukte, erhalten wurden.

Für Calcium und Eisen musste eine andere Herangehensweise gewählt werden, da sie sich über keines der genannten Edukt-Verhältnisse darstellen ließen. Bei beiden wurde anstatt Triethylamin NaOH (in **Tabelle 34**) als Base verwendet. Hier konnten für Calcium aus der Umsetzung mit Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), statt Calciumperchlorat, messbare Kristalle gewonnen werden. Für Eisen wurde neben der Base auch das Metallsalz ausgetauscht. So wurde statt des Perchlorats das Eisen<sup>III</sup>chlorid eingesetzt und ein weißer amorpher Niederschlag erhalten. Aufgrund der Hygroskopizität dieses Niederschlags und fehlender Kristalle war es nicht möglich, diesen weiter zu charakterisieren. Die zusammengefasste Synthese des Calcium- und des Eisen-Komplexes findet sich am Ende der Tabelle. Zusätzlich wurde überprüft, ob es möglich ist, Triethylamin durch eine andere Hilfsbase, wie zum Beispiel Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), zu ersetzen. Hier wurde *AMPA* mit den jeweiligen Metallacetaten umgesetzt und anschließend mit Ammoniak – unter Berücksichtigung des Fällungs-pH-Werts der Metallhydroxide – auf einen pH-Wert 7-8.5 eingestellt. Im Fall von Li und K war dies der Fall. Die

Strukturen sind nachfolgenden dargestellt. Außerdem wurde ein  $\text{NH}_4^+$ - $\alpha$ -Aminomethylphosphonat erhalten. Die Ergebnisse der Synthesen sind in **Tabelle 35** zusammengefasst.

**Tabelle 33: Synthesen der Metallsalze der  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure.**

Versuchsreihe	eq. AMPA	eq. $\text{M}^{\text{x}+}$	eq. $\text{Et}_3\text{N}$	$\text{M}^{\text{x}+}$ -Komplex
Alkalimetalle	1	2 [ $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ ]	-	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$
1. Reihe	2	1 [ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	0.1	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$
	1	2 [ $\text{Ag}^+$ ]	0.1	$\text{Ag}^+$
	1	1 [ $\text{Ba}^{2+}$ ]	0.1	$\text{Ba}^{2+}$
	3	1 [ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ]	0.07	-
2. Reihe	3	1 [ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ]	0	-
	1	1 [ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ]	0.07	-
3. Reihe	1	1 [ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ]	0.07	-
	1	1 [ $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ]	0	$\text{Ni}^{2+}$
4. Reihe	2	1 [ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	2	-
5. Reihe	2	1 [ $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]; 0.5 [ $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ ]	1	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
6. Reihe	2	2 [ $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	1	-
7. Reihe	1	1 [ $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	1	-
8. Reihe	1	2 [ $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	0.1	-
9. Reihe	2	4 [ $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	1	$\text{Mn}^{2+}$
10. Reihe	1	2 [ $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ]	1	-
Calcium	1	2 [ $\text{Ca}^{2+}$ ]	3	-
Versuchsreihe	eq. AMPA	eq. $\text{M}^{\text{x}+}$	eq. $\text{NaOH}$	$\text{M}^{\text{x}+}$ -Komplex
Calcium	1	2 [ $\text{Ca}^{2+}$ ]	3	$\text{Ca}^{2+}$
Eisen	3	1 [ $\text{Fe}^{3+}$ ]	3	-

Tabelle 34: Zusammenfassung der Ergebnisse der Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Synthesen.

	Ergebnisse
Alkali	messbare Kristalle und Strukturen mit $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ über Syntheseweg <b>B</b>
1. Reihe	messbare Kristalle und Strukturen nur mit $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ über Syntheseweg <b>A</b>
2. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
3. Reihe	messbare Kristalle und Struktur mit $\text{Ni}^{2+}$ über Syntheseweg <b>A</b>
4. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
5. Reihe	messbare Kristalle und Strukturen nur mit $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ über Syntheseweg <b>A</b>
6. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
7. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
8. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
9. Reihe	messbare Kristalle und Struktur $\text{Mn}^{2+}$ über Syntheseweg <b>A</b>
10. Reihe	keine messbaren Kristalle mit $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ (Edukte, keine Kristallbildung, amorpher Niederschlag)
Calcium	messbare Kristalle und Struktur aus $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ und Syntheseweg <b>C</b>
Eisen	keine messbaren Kristalle (amorpher Niederschlag)

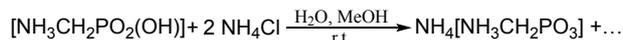
Alle Komplexe der  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure, die im Folgenden beschrieben werden, sind bis auf die Mg-, Co-, Cu- und Zink- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Verbindungen neu.<sup>[51c,51d,107]</sup> Die Mg-, Co-, Cu- und Zink- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Verbindungen wurden dennoch erneut über den oben besprochenen Syntheseweg **A** dargestellt. Zum einen wurden die Messungen der veröffentlichten Strukturen oftmals bei 183(2) K ( $-90.2^\circ\text{C}$ ) oder Raumtemperatur (298.2 K) durchgeführt. Die hier gezeigten Verbindungen wurden bei 123(2)K ( $-150.2^\circ\text{C}$ ) gemessen. Durch die Tieftemperaturmessungen erhält man genauere Messwerte der Strukturparameter. Außerdem waren die ursprünglichen Veröffentlichungen zum Teil bezüglich der für die strukturelle Charakterisierung essentiellen Angaben (bspw. Winkel) unvollständig. Zum anderen wurden die Verbindungen über andere Reaktionswege erhalten (bspw.  $\text{Mg}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit *AMPA* in Wasser). Um die Anwendbarkeit und dadurch die Vergleichbarkeit der hier konzipierten Synthesestrategien zu überprüfen und zu gewährleisten, wurden die literaturbekannten Verbindungen erneut dargestellt.

Die Synthesen und Strukturen der übrigen Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonate werden hier zum ersten Mal gezeigt und diskutiert. Die folgenden Strukturen wurden über Synthesewege **A** und **B** (**Abbildung 93**) erhalten. Syntheseweg **C** ließ sich nur auf Li, K und Ca anwenden. Der Versuch Syntheseweg **C** zu erweitern und auf andere Metallsalze auszudehnen, scheiterte, stattdessen wurden nur die Edukte (*AMPA*, Metall-Acetate) erhalten. Deswegen wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt. Ziel der folgenden Alkali- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Synthese war es, Trends innerhalb der Gruppen beispielsweise hinsichtlich der Stöchiometrie, Anzahl der koordinierenden Anionen, Koordinationsverhalten der Liganden oder Anzahl an Kristallwasser zu untersuchen. Die Kenntnis über diese Informationen und daraus möglicherweise resultierenden Wechselwirkungen ist besonders interessant, da beispielsweise Na, K, Ca und Mg besonders häufig in biologischen Systemen

auftritt. Die Verbindungen mit Li, K und Ca ließen sich über Synthesewege **A** und **B** bzw. über Synthesewege **A** und **C** darstellen. Daraus ergab sich zusätzlich eine Vergleichsmöglichkeit unterschiedlicher Syntheserouten. Im Folgenden sind die Ergebnisse für Lithium und Kalium über Weg **A** und für Calcium Weg **C** beschrieben, da die gemessenen Strukturdaten für diese Ergebnisse besser waren.

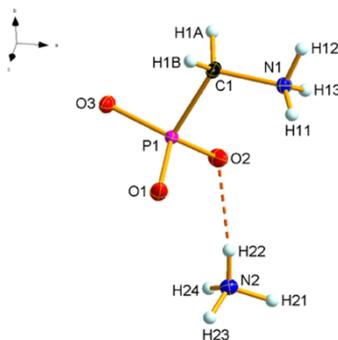
#### 4.3.2.1 $\text{NH}_4[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]$ (**9**)

Für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignete Einkristalle der Verbindung **9** wurden aus der Umsetzung von *AMPA* mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten (**Abbildung 94**).



**Abbildung 94:** Reaktionsgleichung für die Synthese von  $\text{NH}_4(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3)$  (**9**).

Das Ammonium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat kristallisiert als farblose Blöcke mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ . Wie sich in **Abbildung 95** erkennen lässt, ist das  $\alpha$ -Aminomethylphosphonat ausschließlich über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Ammoniumion verbunden. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $\text{NH}_4^+$ -Kation und einem  $\alpha$ -Aminomethylphosphonat.



**Abbildung 95:** Ansicht der asymmetrischen Einheit von **9**; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die P-C-Bindung des  $\alpha$ -Aminomethylphosphonats beträgt 1.821(1) Å und liegt im selben Bereich wie die P-C-Bindung (1.8173(11) Å) in der von *Janicki* und *Starynowicz* 2010 veröffentlichten *AMPA*-Struktur.<sup>[108]</sup> Die N-C-Bindung beträgt 1.489(1) Å und entspricht ebenfalls dem Literaturwert (N-C:1.4903(10) Å). Auch die P-O-Bindungslänge (1.511(1) Å–1.535(1) Å) der *AMPA* liegt im gleichen Bereich wie die Literaturangabe mit P-O: 1.4964(10) Å–1.5716(9) Å. Das Phosphoratom wird verzerrt tetraedrisch von den drei Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom koordiniert. Die drei O-P-O-Winkel (110.5(1)°–114.0(1)°), O-P-C-Winkel (105.8(1)°, 109.2(1)°) und der P-C-N-Winkel (110.8(1)°) liegen alle im selben Bereich wie die entsprechenden Literaturangaben (O-P-O: 106.14(5)°–116.074(12)°; O-P-C (104.2(1)°–109.2(1)°; N-C-P: 110.72(4)°).<sup>[108]</sup>

In **Tabelle 36** und **Tabelle 37** sind die Bindungslängen und -winkel des  $\alpha$ -Aminomethylphosphonats zusammengefasst.

**Tabelle 35:** Ausgewählte Bindungslängen des  $\alpha$ -Aminomethylphosphonats in Verbindung **9** in [Å].

Verbindung	[Å]
P1-O1	1.525(1)
P1-O2	1.511(1)
P1-O3	1.535(1)
P1-C1	1.821(1)
C1-N1	1.489(1)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungswinkel des  $\alpha$ -Aminomethylphosphonats in Verbindung 9 in [°].

Verbindung	[°]
O1-P1-O2	112.6(1)
O1-P1-O3	110.5(1)
O2-P1-O3	114.0(1)
O1-P1-C1	109.2(1)
O2-P1-C1	105.8(1)
O3-P1-C1	104.2(1)
P1-C1-N1	110.8(1)

Betrachtet man die Kristallstruktur von **9**, so lässt sich ein komplexes Netzwerk aus, über Wasserstoffbindungen, verbrückten  $\text{NH}_4^+$ -Kationen und Aminophosphonatanionen erkennen (**Abbildung 96**). Vier Aminophosphonatanionen werden über ein  $\text{NH}_4^+$ -Kation miteinander verbunden.

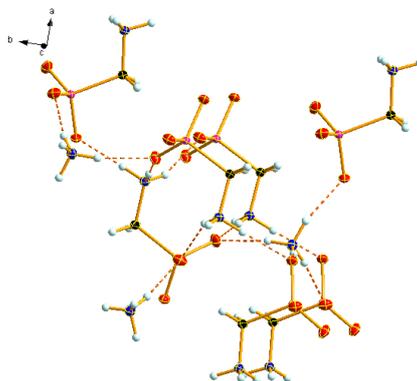


Abbildung 96: Verknüpfung der  $\text{NH}_4^+$ -Kationen und  $\alpha$ -Aminophosphonatanionen zu einem 3D-Netzwerk in der Kristallstruktur von **9**. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Aminogruppe von *AMPA* liegt protoniert vor und stellt damit drei weitere Protonen für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung. **Abbildung 97** zeigt, dass diese  $-\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$  Einheiten H-Brückenbindungen zu Phosphonatgruppen benachbarter Aminophosphonatanionen ausbilden und damit die Kristallstruktur zusätzlich stabilisieren. Insgesamt resultiert ein komplexes 3D-Netzwerk aus miteinander verknüpften Ammoniumkationen und Aminophosphonatanionen. Wie aus **Abbildung 97** hervorgeht, lässt sich dieses 3D-Netzwerk auch als in der *ab*-Ebene liegende Schichten beschreiben, die entlang der *c*-Achse übereinandergestapelt sind und durch die bereits erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft werden.

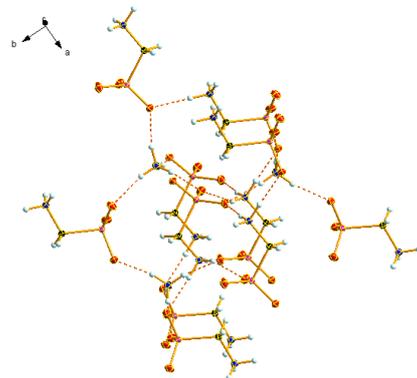


Abbildung 97: Darstellung der übereinandergestapelten  $\text{NH}_4^+$ -Aminophosphonat-Schichten in der Kristallstruktur von **9**: DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ammoniumkation und der Phosphonatgruppe der Aminophosphonatanionen sind in **Tabelle 38** dargestellt. Das Ammoniumkation dient als H-Donor und die Phosphonatgruppe als H-Akzeptor. Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Phosphonatgruppe eines

Aminophosphonatanions und der  $\text{-NH}_3^+$ -Gruppe eines benachbarten Aminophosphonatanions sind in **Tabelle 39** enthalten. Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen sowohl für das  $\text{NH}_4^+$ -Kation (1.92(1) Å–2.00(1) Å) als auch die  $\text{-NH}_3^+$ -Gruppe des  $\alpha$ -Aminophosphonatanions (1.88(1) Å–1.93(1) Å). Damit lassen sie sich nach *Gilli* und *Gilli* als moderate Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.88(1) Å ist  $\text{N1-H12}\cdots\text{O3}^v$  ( $\alpha$ -Aminophosphonatanions) insgesamt am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während  $\text{N2-H23}\cdots\text{O3}^{ii}$  mit 2.00(1) Å die längste H-Brücke und deswegen schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung ist.<sup>[81]</sup>

**Tabelle 37:** Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrückenbindungen des  $\text{NH}_4^+$ -Kations in der Kristallstruktur von **9**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(D-H $\cdots$ A)
N2-H21 $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0.88(2)	1.92(1)	2.816(2)	166(3)
N2-H22 $\cdots$ O2	0.84(1)	1.95(1)	2.769(1)	165(3)
N2-H23 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.87(1)	2.00(1)	2.846(1)	166(4)
N2-H24 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.82(3)	1.94(1)	2.756(2)	171(3)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 0.5-y, z; (ii) 0.5-x, -0.5+y, 0.5+z.

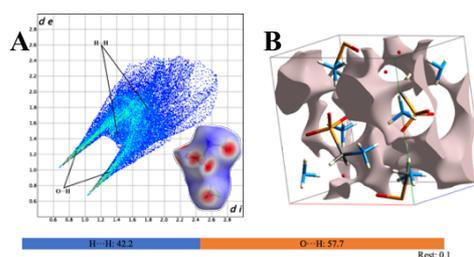
**Tabelle 38:** Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrückenbindungen der  $\text{-NH}_3^+$ -Gruppe des  $\alpha$ -Aminophosphonatanions in der Kristallstruktur von **9**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(D-H $\cdots$ A)
N1-H11 $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0.78(1)	1.93(1)	2.710(2)	176(3)
N1-H12 $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	0.92(1)	1.88(1)	2.801(2)	178(2)
N1-H13 $\cdots$ O1 <sup>iii</sup>	0.87(1)	1.91(1)	2.721(2)	154(3)

Symmetrie-Operationen: (iii) 1-x, 1-y, -0.5+z; (iv) 1-x, 1-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 1.5-y, z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **9** (**Abbildung 98**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **9**. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt keine kurzen Metall $\cdots$ O-Wechselwirkungen.



**Abbildung 98:** In **A** *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (**A**: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in **B** Lücken der Elementarzelle von **9**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden Wechselwirkungen, wie die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{O}\cdots\text{H}$ : 57.7 %) und die repulsiven, destabilisierenden  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{H}\cdots\text{H}$ : 42.2 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden Spikes zeigen. Durch das Überwiegen der stabilisierenden  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 98** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 40** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

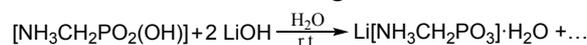
**Tabelle 39: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 9.**

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
9	76.40	242.22	566.48(3)	13.487%

Da sich die Bindungslängen und -winkel des  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanions innerhalb der verschiedenen Kristallstrukturen fast nicht unterscheiden, wurde vorab zunächst die Struktur von *AMPA* für alle folgenden Strukturen beschrieben. Darüber hinaus muss der Vergleich zwischen *AMPA* und *Glycin* präzisiert werden. Die beiden Verbindungen zeigen eine offensichtliche strukturelle Verwandtschaft und damit einhergehend ein über die Bioisosterie erklärbares ähnliches bioaktives Verhalten. Das Komplexverhalten in Bezug auf Metallkationen ist so nicht vergleichbar. Beide zeigen zwar pH-Wert abhängige (De)-Protonierungsstufen, aber *Glycin* ist eine einbasige Säure (= neutral, Zwitterion, Monoanion;  $-\text{CO}_2\text{H}$ ), während *AMPA* eine zweibasige Säure (= neutral, Zwitterion, Monoanion, Dianion;  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) ist. *Glycin* koordiniert Metallkationen sowohl über die Phosphonatgruppe als auch über die Aminogruppe, *AMPA* koordiniert nur über die Phosphonatgruppe. Damit erfüllen beide Verbindungen in Bezug auf das Komplexverhalten gegenüber Kationen völlig verschiedene Grundvoraussetzungen.

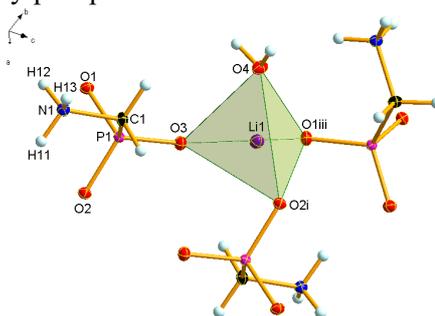
#### 4.3.2.2 Li[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O (10)

Das Lithiumsalz der  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure wurde aus der Reaktion von *AMPA* mit LiOH in Wasser erhalten (**Abbildung 99**). Einkristalle, die für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden direkt aus der Reaktionslösung erhalten.



**Abbildung 99: Reaktionsgleichung für die Synthese von Lithium-Aminomethylphosphonat (10).**

Das Salz kristallisiert als das Monohydrat **10** in Form farbloser Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Lithiumkation, ein  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanion und ein Kristallwasser (**Abbildung 100**).



**Abbildung 100: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit im Kristall von 10; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operation: (i)  $2-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ .**

Das Lithiumkation wird verzerrt tetraedrisch (Bindungswinkel am Lithium  $103.5(1)^\circ$ – $111.8(1)^\circ$ ) von vier Sauerstoffatomen umgeben und liegt in einem ähnlichen Bereich wie die O-Li-O-Winkel in  $\text{Li}[(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2))_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $98.17(14)^\circ$ – $130.84(17)^\circ$ ).<sup>[109]</sup>

Jeweils drei  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen tragen mit je einem O-Atom ( $\text{O1}^i$ ,  $\text{O2}^{ii}$ ,  $\text{O3}$ ) der Phosphonatgruppe zur Koordination bei, während das vierte Sauerstoffatom ( $\text{O4}$ ) von einem Wassermolekül stammt. Die Li-O-Abstände liegen in einem Bereich von  $1.912(2) \text{ Å}$  bis  $1.986(2) \text{ Å}$ .

Die Li-O-Abstände sind mit den Li-O-Abständen für Li(CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H) vergleichbar, die zwischen 1.9087(5) Å und 2.0406(5) Å liegen.<sup>[110]</sup> Die Li-O-Abstände und ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **10** sind in **Tabelle 41** und **Tabelle 42** enthalten.

**Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen im Kristall der Verbindung 10 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Li-O1 <sup>iii</sup>	1.974(2)	P1-O1	1.513(1)
Li-O2 <sup>i</sup>	1.959(2)	P1-O2	1.527(1)
Li-O3	1.912(2)	P1-O3	1.537(1)
Li-O4	1.986(2)	P1-C1	1.819(1)
C1-N1	1.491(1)	-	-

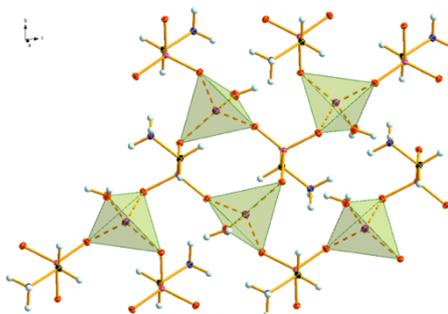
Symmetrie-Operation: (i) 2-x, -y, 1-z; (iii) 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z.

**Tabelle 41: Ausgewählte Bindungswinkel im Kristall der Verbindung 10 in [°].**

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3-Li1-O2 <sup>i</sup>	117.6(1)	O2 <sup>i</sup> -Li1-O4	109.2(1)	O1-P1-O2	112.7(1)
O3-Li1-O1 <sup>iii</sup>	103.8(1)	O1 <sup>iii</sup> -Li1-O4	110.6(1)	O1-P1-O3	113.4(1)
O2-Li1-O1 <sup>iii</sup>	111.8(1)	P1-O2-Li	118.1(1)	O2-P1-O3	111.7(1)
O3-Li1-O4	103.5(1)	P1-O1 <sup>iii</sup> -Li	121.5(1)	O1-P1-C1	107.6(1)
O2-P1-C1	106.5(1)	P1-O3-Li1	118.3(1)	P1-O2-Li1	121.6(1)
O3-P1-C1	104.2(1)	P1-O1-Li1	138.7(1)	N1-C1-P1	111.2(1)

Symmetrie-Operation: (i) 2-x, -y, 1-z; (iii) 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z.

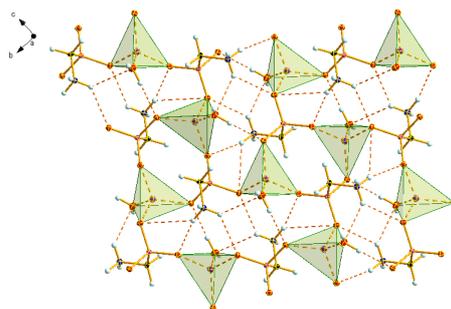
Im Kristall koordiniert jedes Sauerstoffatom einer Phosphonatgruppe zu einem anderen Lithiumkation. Jede Phosphonatgruppe verbindet damit drei LiO<sub>4</sub>-Tetraeder miteinander (**Abbildung 101**).



**Abbildung 101: Darstellung der verknüpften LiO<sub>4</sub>-Tetraeder und den daraus resultierenden Schichten von 10. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.**

Daraus resultieren Schichten parallel zur *bc*-Ebene. Die Schichten bestehen aus alternierenden  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen und LiO<sub>4</sub>-Tetraedern. Dabei ist jedes zweite Aminomethylanion um 180° gegenüber seinen Nachbarn gedreht. Die LiO<sub>4</sub>-Tetraeder innerhalb der Schicht sind ebenfalls so angeordnet, dass das koordinierte Wassermolekül alternierend nach oben und unten bezogen auf die Schicht orientiert ist. Diese Schichten werden entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt und durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft.

Wie **Abbildung 102** zeigt, bildet die Struktur zum einen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der einzelnen Schichten aus und zum anderen Wasserstoffbrückenbindungen, die die benachbarten Schichten miteinander verbinden. Bei der Sicht auf die Schichten in der *bc*-Ebene erkennt man, dass diese sich überkreuzen. Aufgrund der räumlichen Anordnung sind die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb dieser Lücken aber schichtartig übereinander angeordnet.



**Abbildung 102:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der  $\text{LiO}_4$ - $\alpha$ -Aminophosphonatanionschichten. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Aminogruppe des Anions bildet vier Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{N1-H11}\cdots\text{O1}^v$ ,  $\text{N1-H11}\cdots\text{O3}^v$ ,  $\text{N1-H12}\cdots\text{O4}^{ii}$ ,  $\text{N1-H12}\cdots\text{O1}^{iv}$ ), die innerhalb einer Schicht verlaufen und benachbarte  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen und  $\text{LiO}_4$ -Tetraedern verbinden. Zusätzlich bildet die Aminogruppe eine 5. H-Brücke ( $\text{N1-H13}\cdots\text{O2}^{vii}$ ). Diese verläuft nicht innerhalb einer Schicht, sondern zwischen benachbarten Schichten und verknüpft diese, so dass die  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Schichten entlang der  $a$ -Achse übereinandergestapelt werden. Das Wassermolekül ( $\text{O4}$ ) bildet zwei Wasserstoffbrückenbindung.  $\text{O4-H41}\cdots\text{O2}^{vi}$  verläuft innerhalb der Schicht zwischen  $\text{O4}$  und  $\text{O2}$  einer benachbarten Phosphonatgruppe des Anions.  $\text{O4-H42}\cdots\text{O1}^{iii}$  verläuft zwischen benachbarten Schichten zwischen  $\text{O4}$  und  $\text{O1}$  einer benachbarten Phosphonatgruppe des Anions. Dadurch werden benachbarte Schichten miteinander verknüpft und die Struktur stabilisiert. Die entsprechenden Daten der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 43** dargestellt. Die H-Brücken (1.91(2) Å–2.80(1) Å) lassen sich nach *Gilli* und *Gilli* den moderaten  $\text{N1-H11}\cdots\text{O3}^v$ ,  $\text{N1-H13}\cdots\text{O2}^{vii}$ ,  $\text{O4-H41}\cdots\text{O2}^{vi}$ ,  $\text{O4-H42}\cdots\text{O1}^{iii}$ ) und schwachen ( $\text{N1-H12}\cdots\text{O1}^{iv}$ ,  $\text{N1-H11}\cdots\text{O1}^v$ ,  $\text{N1-H12}\cdots\text{O4}^{ii}$ ) Wasserstoffbrückenbindung zuordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.91(2) Å ist  $\text{N1-H13}\cdots\text{O2}^{vii}$  die kürzeste H-Brücke und damit verhältnismäßig stärker als die übrigen H-Brücken, während  $\text{N1-H11}\cdots\text{O1}^v$  stattdessen mit 2.80(1) Å deutlich am längsten und deswegen schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung (1.92(1) Å–2.01(1) Å) der Verbindung ist.<sup>[81]</sup>

**Tabelle 42:** Winkel und Längen der Wasserstoffbrückenbindungen in [Å] und [°] in der Kristallstruktur von **10**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$
$\text{N1-H11}\cdots\text{O1}^v$	0.90(2)	2.80(1)	3.0502(1)	135(1)
$\text{N1-H11}\cdots\text{O3}^v$	0.90(2)	1.93(2)	2.794(1)	161(1)
$\text{N1-H12}\cdots\text{O4}^{ii}$	0.88(2)	2.41(2)	3.035(1)	128(1)
$\text{N1-H12}\cdots\text{O1}^{iv}$	0.88(2)	2.26(2)	2.261(2)	134(1)
$\text{N1-H13}\cdots\text{O2}^{vii}$	0.86(2)	1.91(2)	2.747(1)	168(2)
$\text{O4-H41}\cdots\text{O2}^{vi}$	0.85(2)	1.93(2)	2.772(1)	175(2)
$\text{O4-H42}\cdots\text{O1}^{iii}$	0.83(2)	1.99(2)	2.817(1)	175(2)

Symmetrie-Operation: (i)  $2-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ , (iv)  $1-x, -y, -z$ ; (v)  $1.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vi)  $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (vii)  $-1+x, y, z$ .

### **Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche**

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **10** (**Abbildung 103**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **10**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt nur kurze  $\text{Li}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen ( $\text{Li}\cdots\text{O}$  14.9 %) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

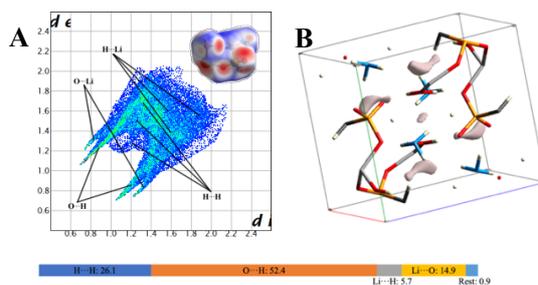


Abbildung 103: In A) 2D-fingerprint Plot und korrespondierende Hirshfeld-Oberfläche (A: obere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der Van-der-Waals-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der Van-der-Waals-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der Van-der-Waals-Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 10.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die  $O\cdots H$ -Wechselwirkungen ( $O\cdots H$ : 45.3 %) und die repulsiven, destabilisierenden,  $H\cdots H$ -Wechselwirkungen ( $H\cdots H$ : 41.8 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis  $3 \text{ \AA}$  ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ \AA}$ ) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3 \text{ \AA}$  wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-fingerprint Plot zeigt die großflächige Verteilung der  $H\cdots H$ -Wechselwirkung über die gesamte Hirshfeld-Oberfläche, während die  $O\cdots H$ -Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden Spikes zeigen. Dadurch, dass die stabilisierenden  $O\cdots H$ -Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven  $H\cdots H$ -Wechselwirkungen überwiegen, hat die Struktur einen stabilen Zusammenhalt. Die Lücken der Verbindung wurden ebenfalls dargestellt, die wie sich in **Abbildung 103B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 44** zusammengefasst. Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 43: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 10.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$	Porosität [%]
10	1.57	16.11	487.13(4)	0.322%

### 4.3.2.3 $\text{Na}_2[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (11)

Die Reaktion von *AMPA* mit Natriumperchlorat in Wasser ergab nach etwa einer Woche bei Raumtemperatur kristallines Natrium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat (**Abbildung 104**). Für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignete Einkristalle wurden direkt aus der Reaktionslösung erhalten.

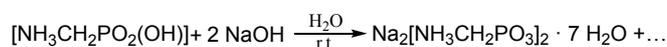
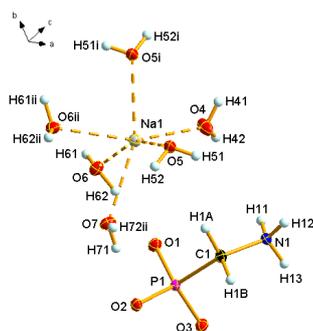


Abbildung 104 : Reaktionsgleichung für die Synthese von Natrium-Aminomethylphosphonat (11).

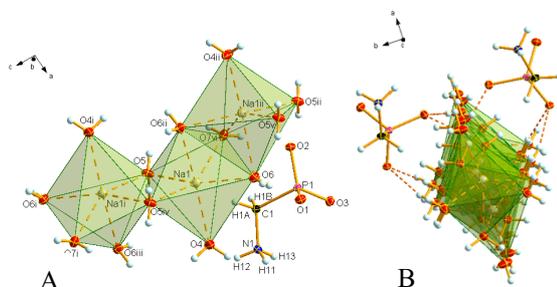
Das Natrium Aminomethylphosphonat kristallisiert als Heptahydrat mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Form farbloser Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Aminomethylphosphoniumanion, ein Natriumkation und vier kristallographisch unterschiedliche Wassermoleküle, von denen eines (dasjenige mit O7) nur zur Hälfte der Einheit gehört.

In **Abbildung 105** ist die erweiterte asymmetrische Einheit der Verbindung mit der vollständigen Koordination des Natriumions gezeigt.



**Abbildung 105:** Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von **11** im Kristall; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Das Natriumkation ist verzerrt oktaedrisch von 6 Wassermolekülen (O4, O5, O5<sup>i</sup>, O6, O6<sup>ii</sup>, O7) koordiniert. Das Aminomethylphosphonatanion ist nicht an der Koordination der Natriumionen beteiligt. Eine ähnliche Situation wurde beim Trinatriumphosphonoformiat Dodecahydrat **3** beschrieben und diskutiert. Die Natriumkationen sind durch verbrückende Wassermoleküle zu Ketten verknüpft, wobei sich benachbarte Na-Kationen je zwei Wasser-Moleküle (O5, O5<sup>iv</sup>, O6, O6<sup>ii</sup>) teilen (siehe **Abbildung 106**). Die entstehenden Ketten haben nur über Wasserstoffbrückenbindungen Kontakt zum Anion.



**Abbildung 106:** Kristallstruktur von **11**; Ansicht der verknüpften NaO<sub>6</sub>-Koordinationspolyeder entlang der *b*-Achse (A) und ihrer Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aminomethylphosphonatanionen (B) entlang der *c*-Achse; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die O-Na-O-Bindungswinkel weichen mit 79.2(1)°–158.6(1)° deutlich von denen für eine reguläre oktaedrische Koordinationssphäre zu erwartenden Winkel ab, sind aber mit den Winkeln in Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (81.5(3)°–166.3(3)°) vergleichbar.<sup>[80]</sup> Die Na-O-Abstände hingegen (2.33(1) Å–2.46(1) Å) sind mit entsprechend Abständen aus der Literatur, beispielsweise in Na<sub>2</sub>[(HO<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH] · 1.5 H<sub>2</sub>O (2.336(5) Å–2.903(6) Å) gut vergleichbar.<sup>[79]</sup> Die Na-O-Winkel von Verbindung **1** liegen in einem Bereich von 78.4(1)° bis 174.7(1)° und in **Tabelle 45** und **Tabelle 46** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von der Struktur von **11** zusammengefasst.

**Tabelle 44:** Ausgewählte Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur von **11**.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Na1-O4	2.328(1)	P1-O3	1.523(1)
Na1-O5	2.356(1)	P1-O1	1.525(1)
Na1-O5 <sup>i</sup>	2.425(1)	P1-O2	1.530(1)
Na1-O6	2.347(1)	P1-C1	1.828(1)
Na1-O6 <sup>ii</sup>	2.405(1)	C1-N1	1.498(2)
Na1-O7	2.461(1)	-	-

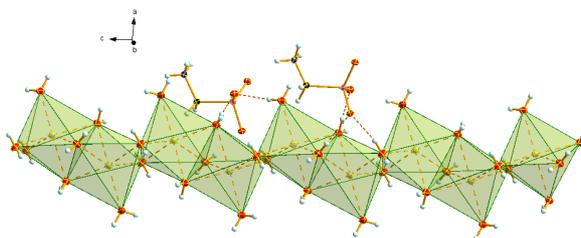
Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, y, 0.5-z.

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in der Kristallstruktur von 11.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
O4- Na1-O6	87.1(1)	O6- Na1-O5 <sup>i</sup>	114.2(1)	O3-P1-O1	112.4(1)
O4- Na1-O5 <sup>i</sup>	86.6(1)	O6 <sup>i</sup> - Na1-O6 <sup>ii</sup>	86.7(1)	O3-P1-O2	113.3(1)
O4- Na1-O5	101.5(1)	O6- Na1-O5	156.4(1)	O1-P1-O2	112.4(1)
O4- Na1-O6 <sup>ii</sup>	158.6(1)	O5 <sup>i</sup> - Na1-O6 <sup>ii</sup>	77.4(1)	O3-P1-C1	107.5(1)
O5 <sup>i</sup> - Na1-O5	88.4(1)	O6 <sup>ii</sup> -Na1-O5	92.2(1)	O1-P1-C1	107.2(1)
O4- Na1-O7	121.8(1)	O6-Na1-O7	77.7(1)	O2-P1-C1	103.4(1)
O5 <sup>i</sup> - Na1-O7	150.7(1)	O6 <sup>ii</sup> -Na1-O7	76.6(1)	N1-C1-P1	114.0(1)
O5 <sup>i</sup> - Na1-O7	79.2(1)	-	-	-	-

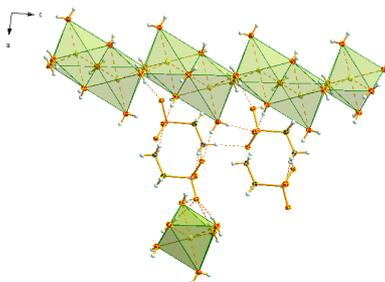
Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, y, 0.5-z.

Im Kristall verlaufen die Ketten aus NaO<sub>6</sub>-Oktaedern, wie in **Abbildung 107** gezeigt, entlang der *c*-Achse in der *bc*-Ebene.



**Abbildung 107:** Ansicht der zu Ketten entlang der *c*-Achse verknüpften NaO<sub>6</sub>-Koordinationspolyeder und ihrer Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aminomethylphosphonatanionen; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Der Blick entlang der *b*-Achse auf die *ac*-Ebene zeigt, dass sich die Aminomethylphosphonatanionen zwischen den einzelnen NaO<sub>6</sub>-Ketten (oberhalb und unterhalb) anordnen. Die Struktur lässt sich also somit auch als NaO<sub>6</sub>-Ketten beschreiben, welche durch darüber- und darunterliegende Anionenschichten begrenzt und entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt sind. Die Anionenschichten grenzen aneinander, wobei das gegenüberliegende Anion immer das Punktspiegelbild des anderen ist. Die Schichten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminomethylphosphonatanionen miteinander verknüpft (**Abbildung 108**).



**Abbildung 108:** Kristallstruktur von 11; Blick entlang der *b*-Achse auf die *ac*-Ebene; Ansicht der über Aminomethylphosphonatanionen und *via* Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften NaO<sub>6</sub>-Polyederschichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Seitenansicht entlang der *c*-Achse auf die Schichten, **Abbildung 109**, zeigt die komplexe Verknüpfung der einzelnen NaO<sub>6</sub>-Ketten mit den Anionen und die Verknüpfung der Anionen untereinander durch eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen (1.89(1) Å–2.16(1) Å). Laut *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich damit alle den moderate Wasserstoffbrückenbindung zuordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.89(1) Å ist N1-H13···O1 am kürzesten und damit verhältnismäßig stärker als die übrigen H-Brücken. O5-H51···O2, O6-H62···O1, O7-H71···O2, O7-H72···O2 sind im Gegensatz dazu mit 2.16(1) Å die längsten H-Brücken und deswegen schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung.<sup>[81]</sup> Die Strukturparameter der H-Brückenbindungen im Kristall von 11 sind in **Tabelle 47** zusammengefasst.

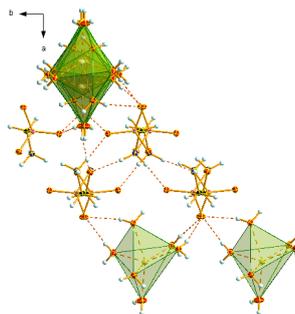


Abbildung 109: Seitenansicht der Kristallstruktur von **11** entlang der *c*-Achse und entlang der NaO<sub>6</sub>-Polyederketten zur Verdeutlichung ihrer Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen. Die Ansicht zeigt auch die Stapelung der Schichten entlang der *a*-Achse; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Tabelle 46: Bindungswinkel in [°] und Bindungslängen in [Å] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **11**.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D-H···A)
O4-H41···O5 <sup>i</sup>	0.78(2)	2.06(1)	2.835(1)	175(1)
O4-H42···O3	0.79(1)	2.03(1)	2.791(1)	164(1)
O5-H51···O2	0.74(1)	2.16(1)	2.892(1)	174(1)
O5-H52···O2	0.79(1)	2.03(1)	2.817(1)	170(1)
O6-H61···O2	0.79(1)	2.10(1)	2.872(1)	166(1)
O6-H62···O1	0.85(1)	2.16(1)	2.740(1)	175(1)
O7-H71···O2	0.77(1)	2.16(1)	2.793(1)	168(1)
O7-H72···O2	0.77(1)	2.16(1)	2.793(1)	167(1)
N1-H11···O3	0.89(1)	1.92(1)	2.776(1)	162(1)
N1-H12···O3	0.85(1)	2.05(1)	2.894(1)	172(1)
N1-H13···O1	0.88(1)	1.89(1)	2.752(1)	168(1)

Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, y, 0.5-z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld-Oberfläche* (Abbildung 110) für Verbindung **11** zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche* verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **11**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt nur kurze Na···O-Wechselwirkungen (Na···O 10.7 %) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld-Betrachtung* vernachlässigt wurden.

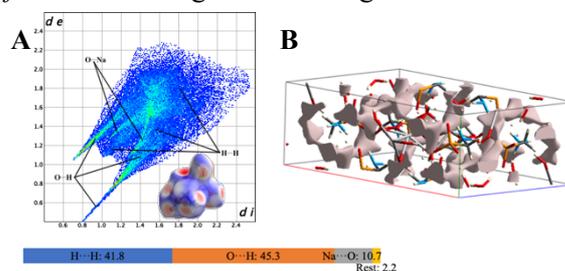


Abbildung 110: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld-Oberfläche* (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: *d* intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals-Radien*: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals-Radien*: blau; intermolekulare Abstände ≈ Summe der *Van-der-Waals-Radien*: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **11**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O···H-Wechselwirkungen (O···H: 45.3 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H···H-Wechselwirkungen (H···H: 41.8 %) betrachtet. Die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ Å}$ ) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der

2D-fingerprint Plot zeigt die großflächige Verteilung der H···H-Wechselwirkung über die gesamte Hirshfeld-Oberfläche, während die O···H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden Spikes zeigen und einem längeren, schmalen Spike optisch hervor.

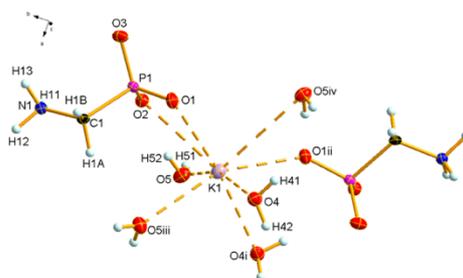
Da die Werte der stabilisierenden O···H-Wechselwirkungen der repulsiven H···H-Wechselwirkungen praktisch gleich sind, hat die Struktur einen weniger guten und weniger stabilen Zusammenhalt. Darüber hinaus wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 110B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 48** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 47: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 11.**

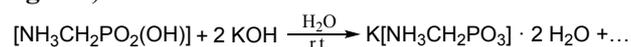
Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>11</b>	91.39	406.06	1566.21(12)	5.835%

#### 4.3.2.4 $\text{K}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12)



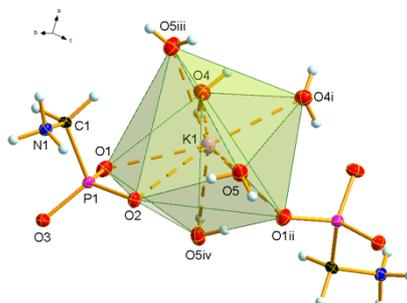
**Abbildung 111: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 12 im Kristall. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.**

Die Reaktion von AMPA mit Kaliumperchlorat in H<sub>2</sub>O ergab nach etwa einer Woche farblose Einkristalle von Kalium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat, die für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignet waren (**Abbildung 112**).



**Abbildung 112 : Synthese von Kalium-Aminomethylphosphonat (12).**

Die Verbindung kristallisiert als Dihydrat in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit, in **Abbildung 111** dargestellt, umfasst eine Formeleinheit.



**Abbildung 113: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit und des Koordinationspolyeders des Kations von 12. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.**

In der Kristallstruktur ist das Kaliumkation von 8 Sauerstoffatomen umgeben. Drei dieser O-Atome (O1, O2, O1<sup>ii</sup>) stammen von zwei unterschiedlichen Aminomethylphosphonatanionen (K-O-Abstände 2.682(1) Å–3.405(1) Å). Verglichen mit Literaturwerten für K-O-Abstände, beispielsweise in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (2.760(2) Å–3.174(2) Å) oder in KPC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (2.6947(7) Å–3.1312(8) Å) zeigt sich, dass die O-

K-Abstände von Verbindung **12** in einem ähnlichen Bereich wie die Literaturwerte liegen.<sup>[85]</sup> Dabei ist K1-O5<sup>iv</sup> mit 3.405(1) Å deutlich länger als die übrigen K-O-Abstände, sodass hier eine 7+1-Koordination des Kaliumkations angenommen werden kann. Die Phosphonatgruppe (P1) des einen Anions koordiniert als zweizähliger Chelatligand mit zwei Sauerstoffatomen (O1, O2) an das Kation.

Die übrigen O-Atome (O4, O4<sup>i</sup>, O5, O5<sup>iii</sup>, O5<sup>iv</sup>) stammen von 5 Wassermolekülen, von denen drei symmetriegeneriert sind. Die Aminogruppe vom Anion ist protoniert und beteiligt sich nicht an der Koordination zum Kaliumkation (**Abbildung 113**).

Die K-O-Winkel des Kalium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonats liegen in einem Bereich von 45.0(1)° bis 168.8(1)°. Die Literaturwerte für die K-O-Winkel, beispielsweise in KHCOO umfassen einen Bereich von 43.5(1)° bis 180.0°.<sup>[86]</sup> Die für das Kalium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat bestimmten Bindungswinkel sind also mit den Literaturwerten vergleichbar.

Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **12** sind in den **Tabelle 49** und **Tabelle 50** zusammengefasst.

**Tabelle 48: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur vom Kaliumaminomethylphosphonat 12.**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
K1-O1	2.734(1)	P1-O1	1.508(3)
K1-O1 <sup>ii</sup>	2.844(1)	P1-O3	1.526(3)
K1-O2	3.272(1)	P1-O2	1.534(2)
K1-O4	2.682(1)	P1-C1	1.818(3)
K1-O4 <sup>i</sup>	2.733(1)	N1-C1	1.488(4)
K1-O5	2.759(1)	K1-O5 <sup>iv</sup>	3.405(1)
K1-O5 <sup>iii</sup>	2.942(1)	-	-

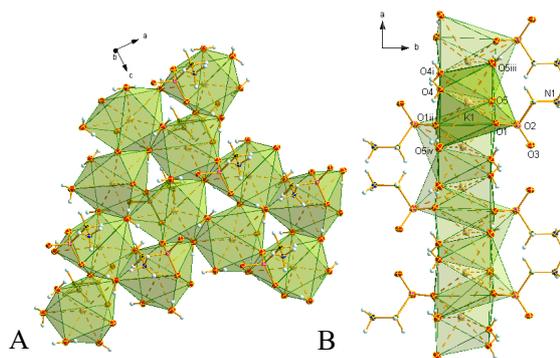
Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, y, 0.5+z; (ii) -x, 1-y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, y, -0.5+z; (iv) -x, 1-y, -0.5+z.

**Tabelle 49: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von 12.**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
O4-K1-O1	92.9(1)	O1-K1-O1 <sup>ii</sup>	120.9(1)	O1-P1-O3	113.2(2)
O4 <sup>i</sup> -K1-O4	76.8(1)	O5-K1-O1 <sup>ii</sup>	86.4(1)	O1-P1-O2	112.9(2)
O4 <sup>i</sup> -K1-O1	165.7(1)	O4-K1-O5 <sup>iii</sup>	82.3(1)	O3-P1-O2	112.0(1)
O4-K1-O5	160.0(1)	O4 <sup>i</sup> -K1-O5 <sup>iii</sup>	85.3(1)	O1-P1-C1	106.0(1)
O4 <sup>i</sup> -K1-O1	84.9(1)	O1-K1-O5 <sup>iii</sup>	83.5(1)	O3-P1-C1	106.0(2)
O1-K1-O5	103.5(1)	O5-K1-O5 <sup>iii</sup>	88.1(1)	O2-P1-C1	106.1(2)
O4-K1-O1 <sup>ii</sup>	95.2(1)	O4-K1-O2	141.2(1)	P1-O1-K1	108.1(1)
O1-K1-O2	49.0(1)	O4 <sup>i</sup> -K1-O2	138.8(1)	P1-O1-K1	142.7(1)
O4 <sup>i</sup> -K1-O1 <sup>ii</sup>	70.6(1)	O1 <sup>ii</sup> -K1-O2	109.8(1)	N1-C1-P1	113.2(2)
O5-K1-O2	54.7(1)	O5 <sup>iii</sup> -K1-O2	85.9(1)	P1-O2-K1	85.7(1)
O4-K1-O5 <sup>iv</sup>	74.3(1)	O5-K1-O5 <sup>iv</sup>	120.4(1)	O2-K1-O5 <sup>iv</sup>	98.8(1)
O4 <sup>i</sup> -K1-O5 <sup>iv</sup>	109.6(1)	O1 <sup>ii</sup> -K1-O5 <sup>iv</sup>	50.4(1)	O5-K1-O5 <sup>iv</sup>	148.1(1)
O1-K1-O5 <sup>iv</sup>	76.4(1)	-	-	-	-

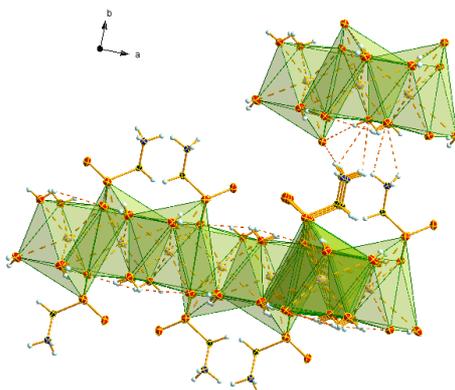
Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, y, 0.5+z; (ii) -x, 1-y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, y, -0.5+z; (iv) -x, 1-y, -0.5+z.

Der dreidimensionale Aufbau der Kristallstruktur lässt sich am besten ausgehend von den KO<sub>8</sub>-Polyedern beschreiben. Die KO<sub>8</sub>-Polyeder sind über die Sauerstoffatome (O1, O5<sup>ii</sup>; O1<sup>ii</sup>, O5;) kantenverknüpft und dadurch miteinander zu Ketten verbunden, die in der *ac*-Ebene liegen und den Winkel zwischen der *a*- und der *c*-Achse in etwa halbieren. Die Ketten sind wiederum über die Sauerstoffatome (O4<sup>i</sup>, O5; O1, O5<sup>iv</sup>) zu Schichten miteinander verknüpft. **Abbildung 114** zeigt den Blick auf eine solche in der *ac*-Ebene liegende KO<sub>8</sub>-Polyeder-Schicht.



**Abbildung 114:** Draufsicht auf eine in der  $ac$ -Ebene liegende  $KO_8$ -Polyederschicht (A) und der Seitenansicht einer  $KO_8$ -Polyederschicht mit den daran koordinierenden Aminomethylphosphonatanionen (B); DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Schichten aus  $KO_8$ -Polyedern sind entlang der  $b$ -Achse gestapelt und werden durch Schichten aus Aminomethylphosphonatanionen zusammengehalten. Das Zustandekommen der Anionenschichten ist am besten zu erkennen, wenn man die  $KO_8$ -Polyederschicht zusammen mit den koordinierten Aminomethylphosphonatanionen von der Seite betrachtet (**Abbildung 114B**). Die Anionen sind auf beiden Seiten der Kationenschicht entlang der  $a$ -Achse angeordnet. Jedes zweite Anion ist die horizontale Spiegelung des Vorgängeranions. Die Anionen bilden somit selbst entlang der  $a$ -Achse Schichten, die die  $KO_8$ -Schichten voneinander trennen.



**Abbildung 115:** Darstellung der Verknüpfung der  $KO_8$ -Polyeder-Schichten über  $AMPA$ -Anionen und *via* Wasserstoffbrückenbindungen. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Struktur wird durch den kooperativen Effekt einer Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. An diese H-Brückenbindungen sind die  $NH_3^+$ -Gruppen der Anionen und die an den Kaliumkationen koordinierte Wassermolekülen beteiligt. Sie verbinden die entlang der  $b$ -Achse gestapelten alternierenden Kationen- und Anionenschichten (**Abbildung 115**) miteinander und treten auch innerhalb der Schichten auf. Die Wasserstoffbrückenbindung können nach *Gilli* und *Gilli* als moderate ( $1.77(1) - 1.95(1) \text{ \AA}$ ) und schwache ( $2.60(1) - 2.87(1) \text{ \AA}$ ) Bindungen eingeordnet werden.<sup>[81]</sup> Mit  $1.77(1) \text{ \AA}$  ist  $N1-H12 \cdots O3^{ii}$  mit Abstand am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während  $N1-H12 \cdots O4$  und  $N1-H13 \cdots O4$  im Gegensatz dazu mit jeweils  $2.87(1) \text{ \AA}$  die längsten H-Brücken sind und damit schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung.<sup>[81]</sup> Die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **12** sind in **Tabelle 51** zusammengefasst.

Tabelle 50: Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **12**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O4-H41...O2	0.81(1)	1.95(1)	2.763(1)	174(1)
O4 <sup>i</sup> -H42 <sup>i</sup> ...O1 <sup>ii</sup>	0.85(1)	2.60(1)	3.225(1)	131(1)
O4 <sup>i</sup> -H42 <sup>i</sup> ...O3 <sup>iii</sup>	0.85(1)	2.25(1)	3.076(1)	164(1)
O5 <sup>iv</sup> -H51 <sup>iv</sup> ...O1 <sup>ii</sup>	0.80(1)	1.91(1)	2.707(1)	174(1)
O5-H52...O2	0.75(1)	2.06(1)	2.806(1)	169(1)
N1-H11...O3 <sup>iii</sup>	0.88(1)	2.01(1)	2.834(1)	159(1)
N1-H12...O3 <sup>iii</sup>	0.97(1)	1.77(1)	2.701(1)	163(1)
N1-H12...O4	0.97(1)	2.87(1)	3.388(1)	115(1)
N1-H13...O4	0.88(1)	2.87(1)	3.388(1)	120(1)
N1-H13...O2	0.88(1)	1.93(1)	2.799(1)	170(1)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, y, 0.5+z; (ii) -x, 1-y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, y, -0.5+z; (iv) -x, 1-y, -0.5+z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **12** (**Abbildung 116**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **12**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze K...O-Wechselwirkungen (K...O 13.3%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

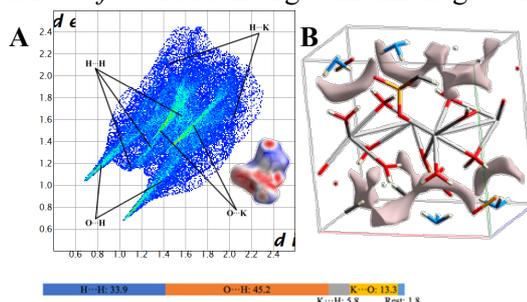


Abbildung 116: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d_i$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **12**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O...H-Wechselwirkungen (O...H: 45.2 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H...H-Wechselwirkungen (H...H: 33.9%) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H...H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O...H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Die stabilisierenden O...H-Wechselwirkungen überwiegen gegenüber den repulsiven H...H-Wechselwirkungen. Die Struktur hat also einen guten Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 116B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 52** zusammengefasst.

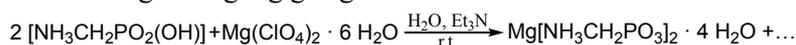
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 51: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 12.

Verbindung	V <sub>Lücken</sub> [Å <sup>3</sup> ]	O <sub>Lücken</sub> [Å <sup>2</sup> ]	V <sub>Zelle</sub> [Å <sup>3</sup> ]	Porosität [%]
12	16.47	94.17	487.13(4)	3.381%

#### 4.3.2.5 Mg[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (13)

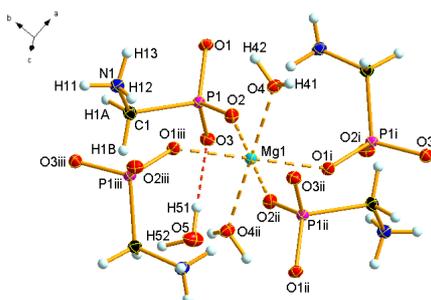
Aus der Reaktion von *AMPA* mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Et<sub>3</sub>N bei Raumtemperatur und anschließender Kristallisation über Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel wurden Einkristalle (**Abbildung 117**) vom Magnesiumsalz der Aminomethylphosphonsäure erhalten, die für Untersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignet waren.



**Abbildung 117:** Synthese von Mg[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O aus *AMPA* mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Wasser.

Das Salz kristallisiert als Tetrahydrat mit der Zusammensetzung Mg(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in Form farbloser Plättchen in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Aminomethylphosphonatanion, zwei Wassermoleküle und das Magnesiumkation, das auf einer spezielle (halbbesetzten) Lage sitzt.

In **Abbildung 118** ist die erweiterte asymmetrische Einheit der Struktur gezeigt, um so die vollständige Koordinationssphäre eines Kations abzubilden. Von den beiden Wassermolekülen ist das eine (O4) am Magnesiumkation koordiniert, während das andere (O5) über H-Brückenbindungen gebunden als Kristallwasser vorliegt.



**Abbildung 118:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 13. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ .

Die Struktur dieser Verbindung wurde bereits 1995 von Müller und Lutz veröffentlicht.<sup>[107]</sup> Die Messung der Kristalle dieser veröffentlichten Struktur wurden bei 183(2) K (−90.2 °C) durchgeführt. Die hier gezeigte Verbindung wurde bei 123(2) K (−150.2 °C) gemessen. Müller und Lutz erhielten ihre [Mg(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O-Verbindung aus einer Reaktion von α-Aminomethylphosphonsäure mit Mg(OH)<sub>2</sub> in Wasser. Um die Anwendbarkeit und dadurch die Vergleichbarkeit der hier konzipierten Synthesestrategie zu überprüfen, wurde die Mg-α-Aminomethylphosphonat-Verbindung erneut über die Umsetzung mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dargestellt.

Molekül- und Kristallstruktur von 13 entsprechend weitgehend den von Müller und Lutz beschriebenen. Das Magnesiumkation im Aminomethylphosphonatsalz ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen (O1<sup>iii</sup>, O1<sup>i</sup>, O2, O2<sup>ii</sup>, O4, O4<sup>iv</sup>) umgeben (Mg-O-Abstände: 2.071(1) Å–2.097(1) Å). Dieses Oktaeder wird, wie in **Abbildung 119** gezeigt, von vier Sauerstoffatomen, die von jeweils vier verschiedenen Aminomethylphosphonatanionen (O1<sup>iii</sup>, O1<sup>i</sup>, O2, O2<sup>ii</sup>) stammen, und von zwei Sauerstoffatomen von Wassermolekülen (O4, O4<sup>ii</sup>) aufgespannt. In **Abbildung 119** wurde der Übersicht wegen nur eines an das Kation koordinierende Aminomethylphosphonatanion gezeigt. Das Wassermolekül O5 ist nicht an der Koordination des Kations beteiligt. Stattdessen verbrückt es, über Wasserstoffbrückenbindungen, innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks das koordinierende Aminomethylphosphonatanion mit dem koordinierenden Wassermolekül O4.

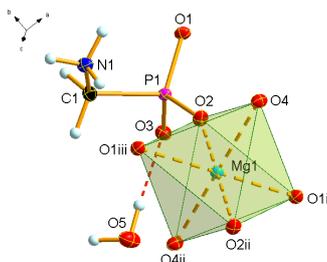


Abbildung 119: Darstellung der Koordinationssphäre von Mg1. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ .

In Tabelle 53 und Tabelle 54 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von 13 zusammengefasst.

Tabelle 52: Ausgewählte Mg-O-Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur von 13.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Mg1-O1	2.088(1)	P1-O2	1.517(1)
Mg1-O1 <sup>iii</sup>	2.088(1)	P1-O1	1.520(1)
Mg1-O2	2.071(1)	P1-O3	1.527(1)
Mg1-O2 <sup>ii</sup>	2.071(1)	P1-C1	1.827(1)
Mg1-O4	2.097(1)	N1-C1	1.485(2)
Mg1-O4 <sup>ii</sup>	2.097(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ .

Tabelle 53: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung in [°] in der Kristallstruktur von 13.

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1 <sup>i</sup> -Mg1-O1 <sup>iii</sup>	180.0	O4-O1 <sup>i</sup> -O4 <sup>ii</sup>	90.2(1)	O2-P1-O1	112.6(1)
O2-Mg1-O2 <sup>ii</sup>	180.0	O1 <sup>i</sup> -O4 <sup>ii</sup> -O1 <sup>iii</sup>	89.8(1)	O2-P1-O3	114.0(1)
O4-Mg1-O4 <sup>ii</sup>	180.0	Mg1-O1 <sup>i</sup> -P1 <sup>i</sup>	142.6(1)	O1-P1-O3	110.5(1)
O1 <sup>i</sup> -Mg1-O2	90.3(1)	Mg1-O2-P1	155.2(1)	O2-P1-C1	105.8(1)
O1 <sup>i</sup> -Mg1-O2 <sup>ii</sup>	89.7(1)	O4-Mg1-O2 <sup>ii</sup>	94.5(1)	O1-P1-C1	109.2(1)
O1 <sup>i</sup> -Mg1-O4	88.6(1)	O4-O2 <sup>ii</sup> -O4 <sup>i</sup>	90.7(1)	O3-P1-C1	104.2(1)
O1 <sup>i</sup> -Mg1-O4 <sup>ii</sup>	91.4(1)	O2 <sup>ii</sup> -O4 <sup>i</sup> -O2 <sup>iii</sup>	89.3(1)	P1-O1-Mg1	142.6(1)
O4-Mg1-O2	85.5(1)	N1-C1-P1	110.8(1)	P1-O2-Mg1	155.2(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ .

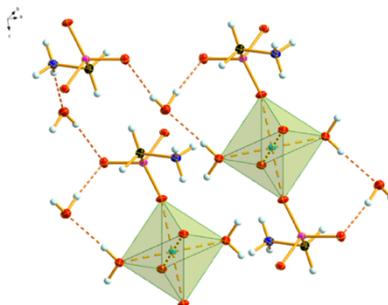
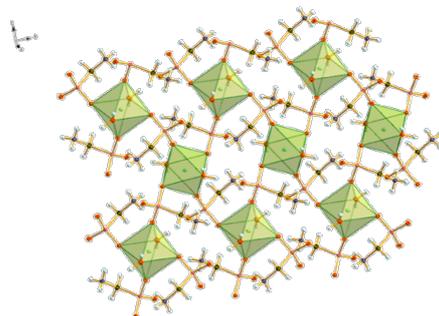


Abbildung 120: Darstellung der Verknüpfung der MgO<sub>6</sub>-Polyeder, der  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen und H<sub>2</sub>O-Moleküle via Wasserstoffbrückenbindungen in Mg- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Abbildung 120 zeigt, dass keine direkte Verknüpfung – weder über Ecken noch über Kanten – zwischen den MgO<sub>6</sub>-Oktaedern existiert. Die einzige Verbindung benachbarter MgO<sub>6</sub>-Oktaeder besteht durch die verbrückenden O-Atome (O1, O2) der Phosphonatgruppe des Aminomethylphosphonatanions. Diese Verbrückungen führen zu einem komplexen und gleichzeitig sehr symmetrischen dreidimensionalen MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Aminomethylphosphonatanion-Netzwerk. Aus Abbildung 121 wird ersichtlich, dass sich in der bc-Ebene Schichten bilden, die abwechselnd aus einer MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihe und einer Aminomethylphosphonatanion-Reihe bestehen. Geht man in der Darstellung von der mittleren MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihe aus, so ist sowohl die darüberliegende als

auch die darunterliegende Reihe um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Dasselbe gilt für die – zwischen den MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihen liegenden – Aminomethylphosphonatanionen. Dabei ist grundsätzlich jedes zweite Aminomethylphosphonatanion innerhalb der Reihen ebenfalls um 90° im Uhrzeigersinn zu ihrem Vorgängeranion verdreht.



**Abbildung 121:** Darstellung des schichtförmig verknüpften MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Insgesamt kann das Netzwerk also als 2D-Schichten in der *bc*-Ebene, die entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt und durch Wasserstoffbindungen miteinander verknüpft sind, angesehen werden. Zusätzlich bilden sich innerhalb der Schichten über die, an der Koordination beteiligten Wassermolekülen (O4, O4<sup>ii</sup>), dem Wassermolekül (O5) und O3 der Phosphonatgruppe des Aminomethylphosphonatanions Wasserstoffbrückenbindungen (O4-H41⋯O5, O5-H51⋯O3) (siehe **Abbildung 120** Abbildung 120). O5 verbrückt zusätzlich – ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen – O4 des Wassermoleküls mit dem Stickstoff N1 des Aminomethylphosphonatanions. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 55** zusammengefasst.

**Tabelle 54:** Ausgewählte Bindungswinkel in [°] und Bindungslängen in [Å] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 13.

D-H⋯A	d(D-H)	d(H⋯A)	d(D⋯A)	<(D-H⋯A)
O4-H41⋯O5 <sup>ii</sup>	0.79(2)	1.92(2)	2.700(1)	166(2)
O4-H42⋯O3 <sup>vii</sup>	0.85(2)	1.86(2)	2.703(1)	167(2)
O5-H51⋯O3	0.86(2)	1.81(2)	2.671(2)	174(2)
O5-H52⋯O3 <sup>iv</sup>	0.86(2)	2.00(2)	2.837(1)	164(2)
N1-H11⋯O5 <sup>v</sup>	0.83(2)	2.37(2)	3.179(2)	162(2)
N1-H11⋯O4 <sup>vi</sup>	0.83(2)	2.69(2)	3.301(2)	132(2)
N1-H11⋯O3 <sup>iii</sup>	0.83(2)	2.78(2)	3.044(2)	101(1)
N1-H12⋯O3 <sup>iii</sup>	0.84(2)	2.56(2)	3.044(2)	118(2)
N1-H12⋯O1 <sup>iii</sup>	0.84(2)	2.04(2)	2.842(1)	161(2)
N1-H12⋯O2	0.84(2)	2.83(2)	3.025(1)	95(2)
N1-H13⋯O1 <sup>i</sup>	0.87(2)	2.72(2)	3.187(1)	115(2)
N1-H13⋯O2 <sup>i</sup>	0.87(2)	1.95(2)	2.795(2)	166(2)
N1-H13⋯O4 <sup>i</sup>	0.87(2)	2.64(2)	3.123(2)	116(2)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; (iv)  $-1-x, 1-y, -1-z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $-x, 2-y, -z$ ; (vii)  $-x, -0.5+y, -0.5-z$ .

Aus der Literatur sind Verbindungen wie beispielsweise [Mg(HN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und [Mg(H<sub>2</sub>O)(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NPO<sub>7</sub>)] mit ähnlichen Netzwerken bereits bekannt, bei denen ebenfalls benachbarte MgO<sub>6</sub>-Oktaeder über die Phosphonatgruppe verbrückt werden. Die Form und die Dimension des gebildeten Netzwerks hängen jedoch stark von den jeweiligen Liganden ab, da dadurch ihre Verknüpfungsfähigkeiten und -eigenschaften für verschiedene Koordinationssphären ebenso wie die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden.<sup>[111]</sup>

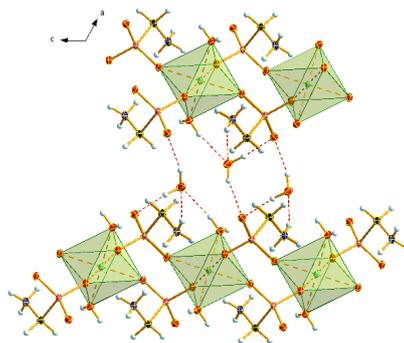


Abbildung 122: Darstellung einer Seitenansicht des  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks mit angedeuteter Schicht-Verknüpfung. Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Abgesehen von den H-Brücken, die innerhalb einer einzelnen  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-Aminomethylphosphonatanion-Schicht verlaufen, bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen, die benachbarte  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-Aminomethylphosphonatanion-Schichten zu einem komplexen dreidimensionalen Netzwerk entlang der  $c$ -Achse verknüpfen (**Abbildung 122**). Diese H-Brücken verlaufen ebenfalls zwischen dem Wassermolekül O5, O3 der Phosphonatgruppe der Anionen, dem Wassermolekül O4 und der Aminogruppe N1 des Aminomethylphosphonatanions. Das Kristallwasser O5 nimmt dabei eine entscheidende Rolle für den Aufbau und die Stabilität der Struktur ein. Es ist eher zwischen benachbarten Schichten angeordnet und dient sowohl als Wasserstoffbrückenbindungen-Akzeptor als auch als -Donor für zwei unterschiedliche Aminomethylphosphonatanionen (innerhalb einer Schicht und zwischen benachbarten Schichten). Aus diesen zusätzlichen Verknüpfungen resultiert eine Stabilisierung innerhalb der jeweiligen Schicht und zwischen den benachbarten Schichten. Damit klebt dieses Wassermolekül O5 die Schichten mit seinen Wasserstoffbrückenbindungen förmlich zusammen. Die in **Tabelle 55** aufgelisteten Wasserstoffbrückenbindungen können nach *Gilli* und *Gilli* alle als moderate Wasserstoffbrückenbindung eingeteilt werden.<sup>[81]</sup>  $\text{N1-H11}\cdots\text{O3}^{\text{iii}}$  ist mit  $2.78(2) \text{ \AA}$  ist die längste H-Brücke und deswegen vergleichsweise schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung ( $1.81(2) \text{ \AA}$ – $2.378(2) \text{ \AA}$ ) der Verbindung, während  $\text{O5-H51}\cdots\text{O3}$  mit  $1.81(2) \text{ \AA}$  am kürzesten und damit stärker als die übrigen H-Brücken ist.<sup>[81]</sup>

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **13** (**Abbildung 123**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **13**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt keine kurzen  $\text{C}\cdots\text{O}$ - Wechselwirkungen, aber kurze und  $\text{Mg}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen ( $\text{Mg}\cdots\text{O}$  15.5%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

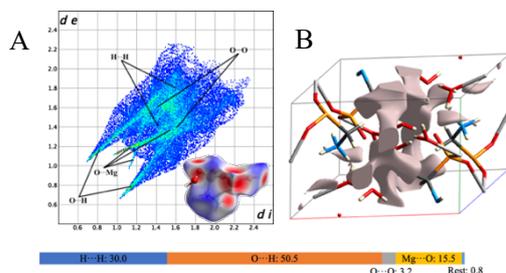


Abbildung 123: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **13**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O···H-Wechselwirkungen (O···H: 50.5 %) und die repulsiven, destabilisierenden, H···H-Wechselwirkungen (H···H: 30.0 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3 \text{ \AA}$ ) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3 \text{ \AA}$  wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D-fingerprint Plot zeigt die großflächige Verteilung der H···H-Wechselwirkung über die gesamte Hirshfeld-Oberfläche, während die O···H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden Spikes zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O···H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H···H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

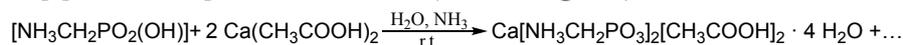
Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 123B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 56** zusammengefasst.

**Tabelle 55:** Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 13.

Verbindung	V <sub>Lücken</sub> [Å <sup>3</sup> ]	O <sub>Lücken</sub> [Å <sup>2</sup> ]	V <sub>Zelle</sub> [Å <sup>3</sup> ]	Porosität [%]
13	37.80	144.33	585.43(6)	6.457%

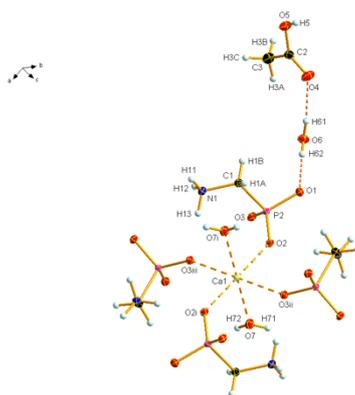
#### 4.3.2.6 Ca[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>COOH]<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (14)

Aus der Synthese von AMPA und Ca(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur, und anschließender Verdunstung mit einem Bindfaden als Kristallisationshilfe wurden messbare Kristalle von Ca[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>COOH]<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O erhalten (**Abbildung 124**).



**Abbildung 124** Reaktionsgleichung zur Synthese von Ca-Aminomethylphosphonat (14).

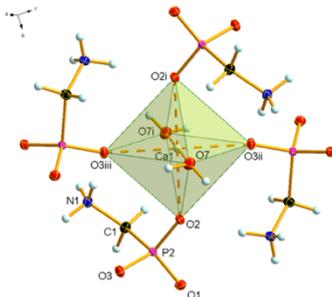
Der Komplex kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle als farblose Plättchen in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. In **Abbildung 125** ist die erweiterte, asymmetrische Einheit der Struktur dargestellt, um so einen Überblick über die vollständige Koordinationssphäre des Calciumkations zu geben. Eine asymmetrische Einheit beinhaltet ein Calciumkation, das halbbesetzt ist und damit eine spezielle Position besetzt, ein Aminomethylphosphonatanion, zwei Wassermoleküle und ein Essigsäuremolekül.



**Abbildung 125:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 14. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

In **Abbildung 125** werden der Übersicht wegen nur die an das Kation koordinierenden Aminomethylphosphonatanionen und die Wassermoleküle (O7, O7<sup>i</sup>), die die Ecken des Koordinationspolyeders besetzen, abgebildet. Das Calciumkation wird symmetrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Das Oktaeder wird, wie in **Abbildung 126** gezeigt, von vier Sauerstoffatomen, die von jeweils vier verschiedenen Aminomethylphosphonatanionen (O2, O2<sup>i</sup>, O3<sup>ii</sup>, O3<sup>iii</sup>) stammen, und von zwei Sauerstoffatomen von je zwei Wassermolekülen (O7, O7<sup>i</sup>) aufgespannt.

Das Wassermolekül O6 ist nicht an der Koordination des Kations beteiligt. Stattdessen verbrückt es, über Wasserstoffbrückenbindungen, innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks das koordinierende Aminomethylphosphonatanion (O1) mit dem ebenfalls nicht koordinierenden Essigsäuremolekül (O4).



**Abbildung 126:** Darstellung der oktaedrischen Koordinationssphäre von Ca1. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die O-Ca-O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 82.5(1)° bis 180.0(2)° und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die O-Ca-O-Bindungswinkel in Calciummethylphosphonat,  $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit 58.1(1)°–163.9(1)° oder auch wie die O-Ca-O-Bindungswinkel in  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_{13})_2$  (69.59(12)°–169.38(12)°).<sup>[78]</sup> Auch die Ca-O-Abstände (2.331(1) Å–2.357(1) Å) entsprechend den in der Literatur angegebenen Werte für  $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.305(2) Å–2.432(2) Å) und  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_{13})_2$  (2.353(3) Å–2.413(4) Å).<sup>[78]</sup> In den **Tabelle 57** und **Tabelle 58** sind weitere Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

**Tabelle 56:** Ausgewählte Ca-O-Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur von 14.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ca1-O2	2.338(1)	C1-N1	1.492(2)
Ca1-O2 <sup>iii</sup>	2.338(1)	C1-P2	1.824(1)
Ca1-O3 <sup>i</sup>	2.331(1)	P2-O3	1.519(1)
Ca1-O3 <sup>ii</sup>	2.331(1)	P2-O1	1.519(1)
Ca1-O7	2.357(1)	P2-O2	1.525(1)
Ca1-O7 <sup>iii</sup>	2.357(1)	C2-C3	1.531(2)
C2-N1	1.489(2)	C3-O4	1.244(2)
C3-O5	1.251(2)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (ii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ; (v)  $x, -1+y, z$ ; (vi)  $-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vii)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (viii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ .

**Tabelle 57:** Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in der Kristallstruktur von 14.

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3 <sup>i</sup> -Ca1-O3 <sup>ii</sup>	180.0(2)	O2 <sup>iii</sup> -Ca1-O7	88.4(1)	O4-C2-O5	123.1(1)
O3 <sup>i</sup> -Ca1-O2 <sup>iii</sup>	89.2(1)	O2-Ca1-O7	91.6(1)	O4-C2-C3	124.4(1)
O3 <sup>ii</sup> -Ca1-O2 <sup>iii</sup>	90.8(1)	O3 <sup>i</sup> -Ca1-O7 <sup>iii</sup>	97.2(1)	P2-O2-Ca1	139.1(1)
O3 <sup>i</sup> -Ca1-O2	90.8(1)	O3 <sup>ii</sup> -Ca1-O7 <sup>iii</sup>	82.5(1)	N1-C2-C3	110.3(1)
O3 <sup>ii</sup> -Ca1-O2	89.2(1)	O2 <sup>iii</sup> -Ca1-O7 <sup>iii</sup>	91.6(1)	P2-O3-Ca1	150.6(1)
O2 <sup>iii</sup> -Ca1-O2	180.0(2)	O2-Ca1-O7 <sup>iii</sup>	88.4(1)	N1-C1-P2	114.3(1)
O3 <sup>i</sup> -Ca1-O7	82.8(1)	O7-Ca1-O7 <sup>iii</sup>	180.0(2)	O3 <sup>ii</sup> -Ca1-O7	97.2(1)
O3-P2-O2	113.5(1)	O3-P2-O1	112.8(1)	O2-P2-O1	111.0(1)
O3-P2-C1	107.2(1)	O5-C2-C3	112.5(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (ii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; (iii)  $1-x, -y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ; (v)  $x, -1+y, z$ ; (vi)  $-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vii)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (viii)  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ .

Aus **Abbildung 127** geht hervor, dass es keine direkte Verknüpfung – weder über Ecken noch über Kanten – zwischen benachbarten  $\text{CaO}_6$ -Oktaedern besteht. Die einzige Verbindung der Oktaeder besteht durch die Verbrückung des O2- und O3-Atoms der Phosphonatgruppe. Hier lässt sich erkennen, dass der Aufbau der Schichten (**Abbildung 127**) und des dreidimensionalen Netzwerks analog zu der bereits oben gezeigten Mg- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Struktur (**Abbildung 121**) ist.

Der Unterschied zwischen beiden Strukturen ist das Essigsäuremolekül der Ca- $\alpha$ -Aminomethylphosphonats, das zwischen den Schichten angeordnet ist.

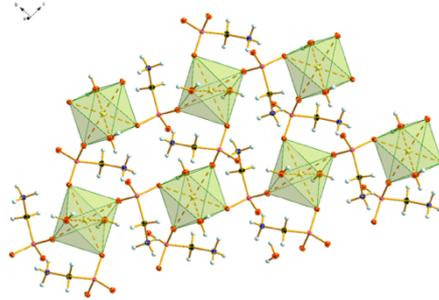


Abbildung 127: Darstellung des CaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Aus diesen Verknüpfungen entsteht ein komplexes und sehr symmetrisches 3D-CaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Aminomethylphosphonatanion-Netzwerk. **Abbildung 127** zeigt, dass sich in der *bc*-Ebene Schichten bilden, die alternierend aus einer CaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihe und einer Aminomethylphosphonatanion-Reihe bestehen. Geht man in der Darstellung von der untersten CaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihe aus, so ist die darüberliegende Reihe um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Die darunterliegende Reihe wäre ebenfalls um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Dasselbe gilt für die – zwischen den CaO<sub>6</sub>-Oktaeder-Reihen liegenden – Aminomethylphosphonatanionen. Wobei grundsätzlich jedes zweite Aminomethylphosphonatanion innerhalb der Reihen zusätzlich um 90° im Uhrzeigersinn zu ihrem Vorgängeranion verdreht ist. Das 3D-Netzwerk wird also aus 2D-Schichten in der *bc*-Ebene, die entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt und durch Wasserstoffbindungen miteinander verknüpft sind, aufgebaut (**Abbildung 128**).

Die Essigsäuremoleküle sind nicht direkt an der Koordination der Kationen beteiligt. Dennoch spielen sie in der Verknüpfung der Schichten untereinander durch die Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle. Die Essigsäuremoleküle übernehmen hier die Funktion, die das Wassermolekül O5 in der Mg- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Struktur eingenommen hat (**Abbildung 122**). So sitzen sie zwischen den benachbarten Schichten und verbrücken diese zusammen mit dem Kristallwassermolekül O7 (**Abbildung 129**).

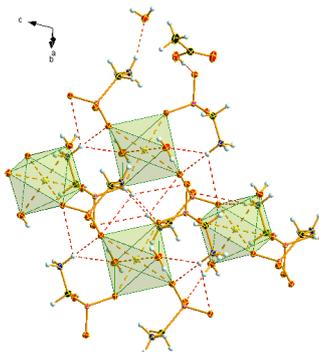


Abbildung 128: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer CaO<sub>6</sub>-Aminomethylphosphonatschicht. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Das Kristallwasser dient in der Struktur sowohl als Wasserstoffbrückenbindungen-Akzeptor als auch als -Donor und ist bedeutend für die Verknüpfung zwischen Aminomethylphosphonatanionen, Wasser- und Essigsäuremolekülen (**Abbildung 129**, **Abbildung 130**).

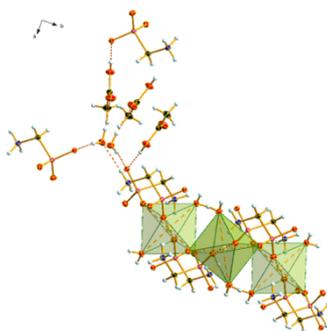


Abbildung 129: Darstellung des CaO<sub>6</sub>-Aminomethylphosphonat-Netzwerks mit angedeuteter Schicht-Verknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 59** zusammengefasst.

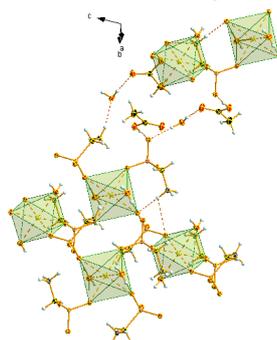


Abbildung 130: Verknüpfung der CaO<sub>6</sub>-Aminomethylphosphonat-Schichten. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Aus dieser zusätzlichen Verknüpfung resultiert eine Stabilisierung innerhalb der jeweiligen Schicht. Gleichzeitig stellen die Wasserstoffbrückenbindungen auch die Verbindung der einzelnen übereinandergestapelten Schichten zu einem komplexen 3D-Netzwerk dar. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen die H-Brücken als moderate und schwache (N1-H11 $\cdots$ O5<sup>vi</sup>, N1-H13 $\cdots$ O2<sup>iii</sup>) Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> Mit 1.70(3) Å ist O5-H51 $\cdots$ O1 am kürzesten und damit vergleichsweise die stärkste H-Brücke, während N1-H13 $\cdots$ O2<sup>iii</sup> und N1-H11 $\cdots$ O5<sup>vi</sup> im Gegensatz dazu mit 2.87(2) Å bzw. 2.72(2) Å die längsten H-Brücken und deswegen schwächer sind als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung.<sup>[81]</sup>

Tabelle 58: Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 14.

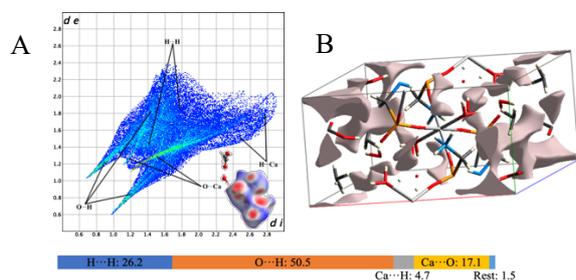
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
O6-H61 $\cdots$ O4	0.83(2)	2.02(2)	2.850(2)	174(2)
O6-H62 $\cdots$ O1	0.85(3)	1.86(3)	2.695(1)	170(3)
O5-H51 $\cdots$ O1	0.87(3)	1.70(3)	2.562(2)	172(3)
N1-H11 $\cdots$ O6 <sup>v</sup>	0.87(2)	2.11(2)	2.966(2)	167(2)
N1-H11 $\cdots$ O5 <sup>vi</sup>	0.87(2)	2.72(2)	3.121(1)	110(2)
N1-H12 $\cdots$ O2 <sup>vii</sup>	0.91(2)	2.01(2)	2.915(2)	173(2)
N1-H13 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0.93(2)	1.92(2)	2.847(1)	176(2)
N1-H13 $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0.93(2)	2.87(2)	3.417(2)	120(1)
O7-H71 $\cdots$ O1	0.81(2)	1.95(2)	2.745(1)	165(2)
O7-H72 $\cdots$ O6 <sup>viii</sup>	0.83(3)	1.87(3)	2.682(2)	170(2)

Symmetrie-Operationen: (i) x, 0.5-y, 0.5+z; (ii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iii) 1-x, -y, 2-z; (iv) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (v) x, -1+y, z; (vi) -x, -0.5+y, 0.5-z; (vii) x, 0.5-y, -0.5+z; (viii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung 14 zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen

Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **14**. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt nur kurze  $\text{Ca}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen ( $\text{Ca}\cdots\text{O}$  17.1%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden (**Abbildung 131**).



**Abbildung 131:** In A *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **14**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{O}\cdots\text{H}$ : 50.5 %) und die repulsiven, destabilisierenden,  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{H}\cdots\text{H}$ : 26.2 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $>$  3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten Zusammenhalt im Kristall.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 131B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 60** zusammengefasst.

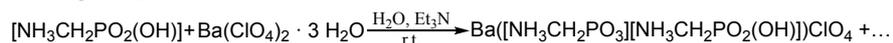
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 59:** Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **14**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>14</b>	65.90	253.43	927.34(6)	7.106%

#### 4.3.2.7 $\text{Ba}([\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3][\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})])\text{ClO}_4$ (**15**)

Messbare Kristalle des Barium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexes wurden aus der Synthese von *AMPA*,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  mit  $\text{Et}_3\text{N}$  und *via* Dampfdiffusion aus Wasser mit *Dioxan* als Konterlösemittel erhalten (**Abbildung 132**).



**Abbildung 132:** Reaktionsgleichung zur Synthese von Barium-Aminomethylphosphonat.

Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur als farblose Plättchen in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die asymmetrische Einheit enthält ein Bariumkation, ein  $\alpha$ -Aminomethylphosphonat, ein  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure und ein Perchloratanion. Die Kristallstruktur enthält weder Kristallwasser noch ein anderes Lösemittel. Die Struktur enthält zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die erweiterte Einheitszelle ist in **Abbildung 133** zu sehen, um so die vollständige Koordinationssphäre des Kations darzustellen. Auf den Abbildungen im weiteren Verlauf sind nur

noch die koordinierenden Atome und die essentiellen Molekülfragmente gezeigt. Das Perchloratanion ist nicht direkt an der Koordination des Bariumatoms beteiligt.

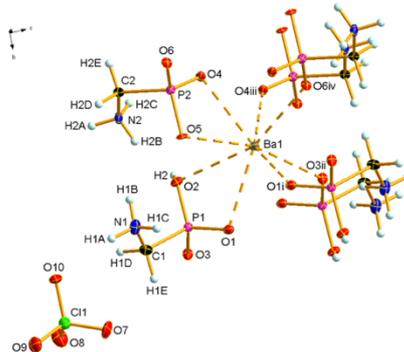


Abbildung 133: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit des Ba- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexes. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 2-z$ .

Die Struktur des Barium- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexes wurde bisher nicht veröffentlicht und wird hier zum ersten Mal gezeigt. Ein Barium-Aminophosphonat-Komplex  $([\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$  mit Iminobis(methylenphosphonsäure) als Ligand wurde jedoch bereits veröffentlicht.<sup>[112]</sup>

Das Bariumkation wird von 8 Sauerstoffatomen, die von 6 verschiedenen Aminomethylphosphonatanionen stammen, koordiniert (Abbildung 134). Vier O-Atome stammen von drei  $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen ( $\text{O}_4, \text{O}_5; \text{O}_4^{\text{iii}}; \text{O}_6^{\text{iv}}$ ), die übrigen vier Sauerstoffatome ( $\text{O}_1, \text{O}_2; \text{O}_1^{\text{i}}; \text{O}_3^{\text{ii}}$ ) von drei AMPA-Molekülen. Das protonierte Sauerstoffatom  $\text{O}_2$  der Phosphonatgruppe der AMPA-Moleküle trägt ebenfalls zu der Koordination des Bariumkations bei. Jeweils ein Aminomethylphosphonatanion und je eine AMPA beteiligen sich folglich mit je zwei Sauerstoffatomen an der Komplexation des Kations ( $\text{O}_1, \text{O}_2; \text{O}_4, \text{O}_5$ ). Die übrigen Aminomethylphosphonatanionen und AMPA-Moleküle beteiligen sich nur mit einem Sauerstoffatom ( $\text{O}_1^{\text{i}}, \text{O}_3^{\text{ii}}, \text{O}_4^{\text{iii}}, \text{O}_6^{\text{iv}}$ ) an der Koordination der Bariumkationen.

Die Struktur ist ähnlich wie bereits bei Pentanatriumphosphonoformiathydrogenphosphonoformiat Monohydrat (**2**)  $(\text{Na}_5[(\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_2(\text{OH})]) \cdot \text{H}_2\text{O})$  gesehen, aus zwei Fragmenten aufgebaut. Aufgrund dessen kann die Summenformel auch als  $\text{Ba}_2^+[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{PO}_3\text{H}][\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})] \cdot \text{ClO}_4^-$  formuliert werden.

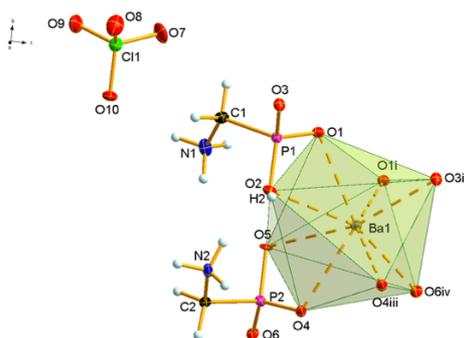


Abbildung 134: Darstellung des  $\text{BaO}_8$ -Koordinationspolyeders. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 2-z$ .

Die Ba-O-Abstände liegen im Bereich von 2.679(4) Å–2.954(4) Å und sind damit im selben Bereich wie die Abstände des bereits erwähnten Bariumkomplexes  $([\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  2.630(3) Å–2.960(9) Å.<sup>[112]</sup> Die O-Ba-O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 50.3(1)° bis 149.17(13)° und damit in einem ähnlichen Bereich wie die O-Ba-O-Bindungswinkel in  $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit 52.14(9)°–152.72(13)°.<sup>[112]</sup> In **Tabelle 61** und **Tabelle 62** sind weitere Bindungslängen und

-winkel aufgelistet. Die Struktur, die Bindungslängen und -winkel des hier auftretenden Perchloratanions entspricht den Werten der bereits bekannten und veröffentlichten Strukturen.<sup>[113]</sup>

Tabelle 60: Ausgewählte Ba-O-Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur von 15.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ba1-O1	2.797(4)	P1-C1	1.822(6)
Ba1-O1 <sup>iii</sup>	2.679(4)	C1-N1	1.498(8)
Ba1-O3 <sup>i</sup>	2.714(4)	P2-O4	1.497(4)
Ba1-O6 <sup>iv</sup>	2.747(4)	P2-O5	1.574(4)
Ba1-O4 <sup>ii</sup>	2.714(4)	P2-O6	1.510(4)
Ba1-O4	2.830(4)	P2-C2	1.811(7)
Ba1-O5	2.954(4)	C2-N2	1.491(7)
Ba1-O2	2.931(5)	C11-O7	1.429(5)
P1-O1	1.515(5)	C11-O8	1.443(5)
P1-O2	1.527(5)	C11-O9	1.443(4)
P1-O3	1.523(5)	C11-O10	1.445(4)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 2-z$ .

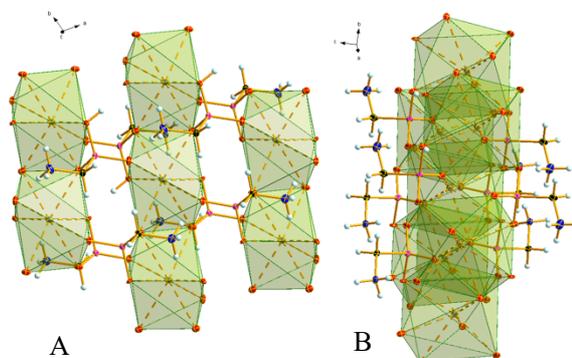
Tabelle 61: Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in der Kristallstruktur von 15.

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1-Ba1-O3	79.3(1)	Ba1-O2-P1	96.2(2)	P1-C1-N1	115.6(5)
O1-Ba1-O4	146.5(1)	Ba1-O1-P1	102.1(2)	O4-P2-O5	106.5(2)
O3-Ba1-O4	80.5(1)	Ba1-O1 <sup>iii</sup> -P1 <sup>iii</sup>	143.2(2)	O4-P2-O6	118.8(3)
O1-Ba1-O6	77.5(1)	Ba1-O3 <sup>i</sup> -P1 <sup>i</sup>	125.8(2)	O5-P2-O6	112.0(3)
O3-Ba1-O6	87.6(1)	Ba1-O6 <sup>iv</sup> -P2 <sup>iv</sup>	130.8(2)	O4-P2-C2	107.3(3)
O4-Ba1-O6	75.3(1)	Ba1-O4 <sup>ii</sup> -P2 <sup>ii</sup>	141.9(2)	O5-P2-C2	104.7(3)
O1-Ba1-O1	72.2(2)	Ba1-O4-P2	105.3(2)	O6-P2-C2	106.6(3)
O3-Ba1-O1	81.6(1)	Ba2-O5-P2	97.9(2)	P2-C2-N2	117.7(4)
O4-Ba1-O1	130.4(1)	O1-P1-O2	109.7(3)	O7-C11-O8	110.0(3)
O6-Ba1-O1	149.2(1)	O1-P1-O3	114.8(3)	O7-C11-O9	110.8(3)
O1-Ba1-O4	121.2(1)	O2-P1-O3	113.5(3)	O7-C11-O10	108.9(3)
O3-Ba1-O4	148.4(1)	O1-P1-C1	108.4(3)	O8-C11-O9	108.8(3)
O4-Ba1-O4	69.6(1)	O2-P1-C1	107.2(3)	O8-C11-O10	110.1(3)
O6-Ba1-O4	75.4(1)	O3-P1-C1	102.6(3)	O9-C11-O10	108.3(3)
O1-Ba1-O4	125.7(1)	O6-Ba1-O2	157.2(1)	O2-Ba1-O5	68.1(1)
O1-Ba1-O2	118.5(1)	O1-Ba1-O2	51.4(1)	O4-Ba1-O5	50.3(1)
O3-Ba1-O2	110.5(1)	O4-Ba1-O2	82.0(1)	-	-
O4-Ba1-O2	93.5(1)	O1-Ba1-O5	85.0(1)	-	-

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 2-z$ .

Die Verknüpfung der BaO<sub>8</sub>-Polyeder erfolgt über verschiedene Wege. Zum einen teilen sich die Polyeder die beiden benachbarten Ecken O2, O4 und werden so kantenverknüpft. Die beiden Sauerstoffatome gehören zu unterschiedlichen Aminomethylphosphonatanionen. Diese Verknüpfung ist ebenfalls von den bereits erwähnten Komplexen bekannt.<sup>[112]</sup> Die übereinander gestapelten BaO<sub>8</sub>-Polyeder-Ketten, die in der *ab*-Ebene verlaufen, werden durch die Aminomethylphosphonatanionen jeweils von der benachbarten BaO<sub>8</sub>-Polyeder-Kette getrennt (siehe **Abbildung 135**). Zum anderen werden die benachbarten BaO<sub>8</sub>-Polyeder bzw. Ketten über die Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe des Aminomethylphosphonatanions miteinander verbrückt. Dabei verbindet ein Aminomethylphosphonatanion drei verschiedene BaO<sub>8</sub>-Polyeder miteinander. So gehören O1, O2, O4 und O5 alle zum selben BaO<sub>8</sub>-Polyeder. O3 und O6 hingegen tragen bereits zu dem nächsten – entlang der *a*-Achse – benachbarten Polyeder bei. Die Verknüpfung erfolgt „inter“- (zwischen den Ketten) als auch „intra“-molekular (innerhalb einer Kette). Daraus entstehen in der *ab*-Ebene liegende BaO<sub>8</sub>-Polyeder-Aminomethylphosphonatanion-Schichten.

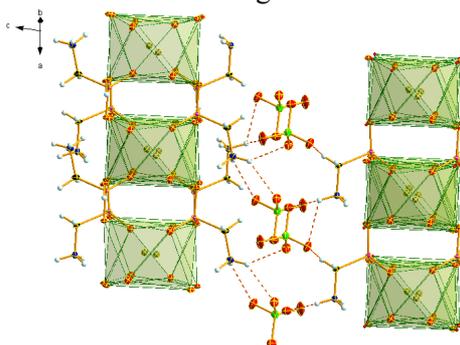
Aus der, in **Abbildung 135B** gezeigten, Seitenansicht der Schicht entlang der *b*-Achse lässt sich erkennen, dass die  $-\text{CH}_2\text{NH}_3$ -Reste der Aminomethylphosphonatanionen räumlich so angeordnet sind, dass sie nicht an der Koordination der Kationen beteiligt sind, sondern die Schicht zu einer „geschlossenen Einheit“ komplettieren, also die Schicht nach oben und unten abschließen. Wie sich in der späteren **Abbildung 136** jedoch zeigt, sind diese  $-\text{CH}_2\text{NH}_3$ -Reste der Aminomethylphosphonatanionen für die Verknüpfung der Schichten untereinander verantwortlich und somit für den Aufbau der 3D-Struktur essentiell.



**Abbildung 135:** Darstellung der BaO<sub>8</sub>-Polyeder-Schicht als Draufsicht (A) und Seitenansicht (B). Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

So werden die Aminogruppen jeweils zweier Aminomethylphosphonatanionen – aus benachbarten Schichten – über die Perchloratanionen, die zwischen den Schichten angeordnet sind, durch Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt. Daraus entsteht ein komplexes 3D-Netzwerk entlang der *c*-Achse (**Abbildung 136**).

Die Wasserstoffbrückenbindungen treten ausschließlich zwischen der Aminogruppe und den Perchloratanionen auf, während die Phosphonatgruppen über das protonierte O-Atom nicht an der H-Brückenbildung beteiligt sind. Die H-Brücken können nach *Gilli* und *Gilli* alle als moderate und schwache Wasserstoffbrückenbindung eingeordnet werden.<sup>[81]</sup> Mit 2.01(1) Å ist N2-H2B $\cdots$ O2 am kürzesten und damit vergleichsweise stärker als die übrigen H-Brücken, während N2-H2A $\cdots$ O9 mit 2.51(1) Å deutlich die längste H-Brücke und schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen (1.92(1) Å–2.01(1) Å) der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> Die Längen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 63** aufgelistet.



**Abbildung 136:** Darstellung der Schichtverknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 62: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von 15. Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
N1-H1A...O10	0.91(1)	2.23(1)	3.023(1)	145(3)
N1-H1B...O9	0.91(1)	2.45(1)	2.965(1)	116(4)
N2-H2A...O8	0.91(1)	2.27(1)	2.960(1)	132(4)
N2-H2A...O9	0.91(1)	2.51(1)	3.060(1)	97(3)
N2-H2A...O7i	0.91(1)	2.24(1)	2.791(1)	119(4)
N2-H2B...O2	0.91(1)	2.01(1)	2.821(1)	148(4)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 2-z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld-Oberfläche* (Abbildung 137) für Verbindung 15 zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche* verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von 15. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt kurze Ba...O-Wechselwirkungen (Ba...O: 20.3%) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld-Betrachtung* vernachlässigt wurden.

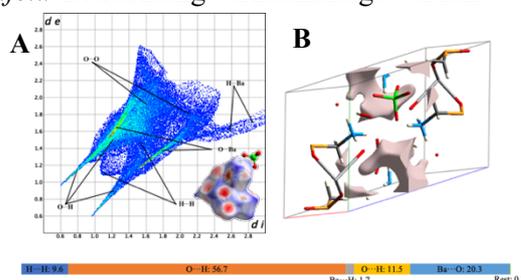


Abbildung 137: In A *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld-Oberfläche* (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals-Radien*: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals-Radien*: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals-Radien*: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 15.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden Wechselwirkungen, wie die O...H-Wechselwirkungen (O...H: 56.7 %) und die repulsiven, destabilisierenden H...H-Wechselwirkungen (H...H: 9.6 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H...H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche*, während die O...H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O...H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H...H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 137B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben.

Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 64** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

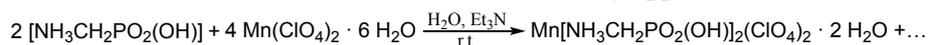
Tabelle 63: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 15.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
15	22.26	77.26	595.31(8)	3.739%

Da es möglich war, sowohl Alkali- als auch Erdalkalimetall-Aminomethylphosphonat-Komplexe über die beschriebenen Route **A** und **B** darzustellen und hinsichtlich ihrer Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu untersuchen, sollte die Syntheseroute auch auf Übergangsmetalle ausgeweitet werden. Die Auswahl der Metalle erfolgte, wie bereits weiter oben beschrieben, aufgrund der medizinischen bzw. biologischen Relevanz als Spurenelemente des menschlichen Organismus. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen und die Anwendbarkeit von Syntheseroute **A** zu überprüfen, wurden auch die bereits dargestellten Co-, Cu-, Zn- und Mg- Aminomethylphosphonat Verbindungen erneut synthetisiert.

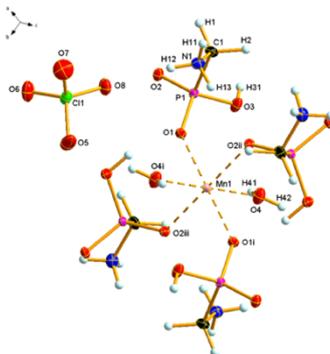
#### 4.3.2.8 Mn([NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>(OH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (16)

Mn([AMPA](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert als farblose Blöcke – aus der Umsetzung (**Abbildung 138**) von AMPA mit Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Et<sub>3</sub>N – in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*.



**Abbildung 138:** Reaktionsgleichung für die Synthese von Mn([AMPA](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (16).

Pro Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten. Messbare Kristalle wurden bei Raumtemperatur *via* Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel nach etwa einer Woche erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein Mangankation, das eine spezielle (halbbesetzte) Lage besetzt, eine ungeladene AMPA, ein Perchloratanion und ein Kristallwasser. In **Abbildung 139** ist die erweiterte asymmetrische Einheit dargestellt. Abgesehen von dem Kristallwasser enthält die Struktur keine weiteren Lösemittel.



**Abbildung 139:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 16. **Diamond-Darstellung;** Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ .

Nach unserem Wissen ist die hier gezeigte Struktur, die erste Kristallstruktur eines Mn-Aminomethylphosphonat-Komplexes. Das Mangankation wird oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Der Oktaeder wird von vier O-Atomen, die von je einem Aminomethylphosphonatanion (O1, O1<sup>i</sup>, O2<sup>ii</sup>, O2<sup>iii</sup>) stammen und von zwei Wassermolekülen (O4, O4<sup>i</sup>) aufgespannt. Die Koordinationssphäre des hier gezeigten Mn ist nahezu identisch mit der des literaturbekannten Mangankomplexes. **Abbildung 140** zeigt die Koordinationssphäre des Mn-Kations und die Verknüpfung des Perchloratanions und der Aminogruppe des Aminomethylphosphonatanions. Da die Perchloratanionen nicht direkt an der Koordination des Kations beteiligt sind, wurde auf die Darstellung dieser in den nächsten Abbildungen verzichtet und erst bei der Schichtverknüpfung wieder miteinbezogen.

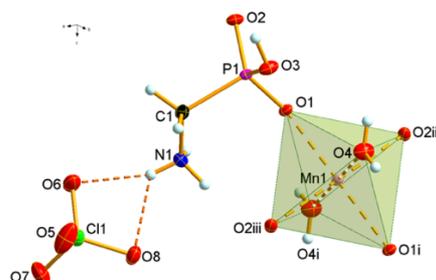


Abbildung 140: Darstellung der Koordinationssphäre von Mn1 und angelegte Verknüpfung der NH<sub>3</sub>-Gruppe des Aminomethylphosphonatanions und dem Perchloratanion *via* Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ .

Wie bereits auch bei dem Bariumkomplex, wurde bereits ein Mn-Aminomethylphosphonat-Komplex mit Iminobis(methylenphosphonsäure) ( $\text{Mn}[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ ) als Ligand veröffentlicht.<sup>[114]</sup> Die Winkel des Oktaeders, das von O1, O1<sup>i</sup>, O2<sup>ii</sup> und O2<sup>iii</sup> aufgespannt wird, betragen 89.3(1)°–180.0(6)° und entsprechen damit den Literaturwerten von  $\text{Mn}[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (86.33(9)°–180.0(1)°).<sup>[114]</sup>

Mit 2.205(1) Å–2.16(1) Å sind die Mn-O-Abstände ebenfalls vergleichbar mit den Abständen (2.123(2) Å–2.191(3) Å) des bereits erwähnten Komplexes, ebenso wie mit anderen oktaedrisch koordinierten Mn- $\alpha$ -Aminophosphonat-Verbindungen ( $\text{Mn}_2[\{(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHC}_6\text{H}_{11}\}(\text{H}_2\text{O})\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2[\{(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{H}_2\text{O})\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3)](\text{H}_2\text{O})$ ).<sup>[115]</sup> In **Tabelle 65** und **Tabelle 66** sind weitere Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengefasst.

Tabelle 64: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] in der Kristallstruktur von 16.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Mn1-O1	2.137(1)	P1-O2	1.5027(8)
Mn1-O1 <sup>i</sup>	2.137(1)	P1-O3	1.5673(9)
Mn1-O2 <sup>ii</sup>	2.16(1)	P1-C1	1.8256(12)
Mn1-O2 <sup>iii</sup>	2.16(1)	C1-N1	1.4848(16)
Mn1-O4	2.205(1)	C11-O5	1.4362(11)
Mn1-O4 <sup>i</sup>	2.205(1)	C11-O6	1.4374(10)
P1-O1	1.506(1)	C11-O7	1.4296(11)
-	-	C11-O8	1.4437(9)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ .

Tabelle 65: Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in der Kristallstruktur von 16.

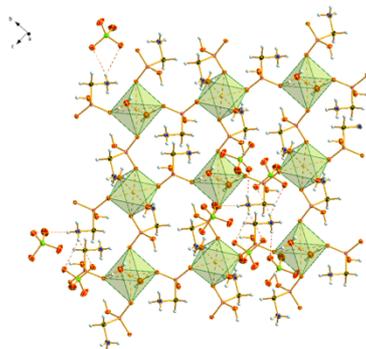
Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1-Mn1-O1 <sup>i</sup>	180.0	Mn1-O1-P1	142.8(1)	O1-P1-O2	115.2(1)
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>iii</sup>	180.0(6)	Mn1-O2 <sup>ii</sup> -P1 <sup>ii</sup>	129.4(1)	O1-P1-O3	108.2(1)
O4-Mn1-O4 <sup>i</sup>	180.0(3)	O1-O4 <sup>i</sup> -O1 <sup>i</sup>	88.2(1)	O2-P1-O3	111.1(1)
O1-Mn1-O2 <sup>ii</sup>	89.4(1)	O4-O1-O4 <sup>i</sup>	91.8(1)	O1-P1-C1	107.0(1)
O1-Mn1-O2 <sup>iii</sup>	90.6(1)	O2 <sup>ii</sup> -O4 <sup>i</sup> -O2 <sup>iii</sup>	89.9(1)	O2-P1-C1	109.6(1)
O1-Mn1-O4	89.8(1)	O4-O2 <sup>ii</sup> -O4 <sup>i</sup>	91.1(1)	O3-P1-C1	105.4(1)
O1-Mn1-O4 <sup>i</sup>	90.2(1)	P1-C1-N1	111.7(1)	O5-C11-O6	109.7(1)
O4-Mn1-O2 <sup>ii</sup>	89.3(1)	O5-C11-O7	109.6(1)	O6-C11-O8	108.3(1)
O4-Mn1-O2 <sup>iii</sup>	90.8(1)	O6-C11-O7	109.8(1)	O7-C11-O8	109.8(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ .

Die MnO<sub>6</sub>-Oktaeder sind weder ecken- noch kantenverknüpft. Sie haben also keine direkten Berührungspunkte miteinander. Da jedoch die Sauerstoffatome O1 und O2 der Phosphonatgruppe jeweils an der Koordination zweier unterschiedlicher MnO<sub>6</sub>-Oktaeder beteiligt sind, werden so benachbarte MnO<sub>6</sub>-Oktaeder miteinander verbrückt. Das dritte O-Atom O3 ist einfach protoniert und an keinen Koordinationen der Mn-Kationen beteiligt. Wie in **Abbildung 141** gezeigt, entstehen daraus Ketten, die zu einer Schicht miteinander verknüpft sind. Diese liegt in der Winkelhalbierenden der

*ac*-Ebene. Sowohl jedes zweite Aminomethylphosphonatanion als auch jedes zweite  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder innerhalb der Kette ist um  $180^\circ$  im Uhrzeigersinn gegenüber seinem Vorgänger gedreht. Zusätzlich sind diese gedrehten Oktaeder leicht, entlang der *a*-Achse, nach vorne gekippt. Die Bildung einer solchen 2D-Schicht ist ebenfalls von den bereits erwähnten, literaturbekannten Mangan- $\alpha$ -Aminophosphonat-Komplexen bekannt ( $\text{Mn}_2[\{(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHC}_6\text{H}_{11}\}(\text{H}_2\text{O})\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2[\{(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{H}_2\text{O})\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).<sup>[115b]</sup>

Darüber hinaus ähnelt der Schichtaufbau sehr dem Schichtaufbau des hier gezeigten Mg- und Ca-Aminomethylphosphonats (s.o. **Abbildung 121** und **Abbildung 127**). Auch die Verknüpfung der Schichten über Wasserstoffbrückenbindungen ist bei allen drei Strukturen ähnlich. Der große Unterschied zwischen den Verbindungen sind die H-Brückendonatoren bzw. -akzeptoren. So verlaufen die Wasserstoffbrückenbindungen im Mg-Aminomethylphosphonat, über ein verbrückendes Wassermolekül, zwischen den Aminomethylphosphonatanionen benachbarter Schichten. Im Ca-Aminomethylphosphonat verbrücken ein Wassermolekül und ein Essigsäuremolekül die benachbarten Schichten. Hier im Mn-Aminomethylphosphonat verbrücken die Perchloratanionen, die zwischen den Schichten sitzen, die benachbarten Schichten über H-Brücken miteinander. Im literaturbekannten Imino-bis(methylenphosphonsäure)-Komplex verlaufen, im Gegensatz zum Mangan- $\alpha$ -Aminophosphonat, die Wasserstoffbrückenbindungen direkt zwischen den Liganden und werden nicht zusätzlich über ein weiteres Molekül bzw. Anion verbrückt.



**Abbildung 141:** Darstellung des  $\text{MnO}_6$ -AMPA-Netzwerks in 16. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Perchloratanionen sind an der Koordination der Kationen nicht beteiligt. Wie bereits in den vorherigen Strukturen gesehen, sind sie stattdessen für die Verknüpfung der Schichten untereinander in der *bc*-Ebene verantwortlich. Hierbei verbindet ein Perchloratanion (O5, O6, O7, O8) über Wasserstoffbrückenbindungen, ein Wassermolekül (O4) mit der Aminogruppe (N1) eines benachbarten Aminomethylphosphonatanion oder eine Aminogruppe mit einer Aminogruppe der darüber- bzw. darunterliegenden Schicht (**Abbildung 142**). Nach *Gilli* und *Gilli* können sie moderaten und schwachen Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet werden.<sup>[81]</sup>  $\text{O4-H42} \cdots \text{O5}^i$  und  $\text{N1-H13} \cdots \text{O2}^{iii}$  sind mit  $2.09(2) \text{ \AA}$  bzw.  $2.10(2) \text{ \AA}$  die kürzeren und damit vergleichsweise stärkeren H-Brücken, während  $\text{N1-H13} \cdots \text{O8}$  im Gegensatz dazu mit  $2.83(2) \text{ \AA}$  die längste H-Brücke der Verbindung ist.<sup>[81]</sup> Die wichtigsten Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 67** zusammengefasst.

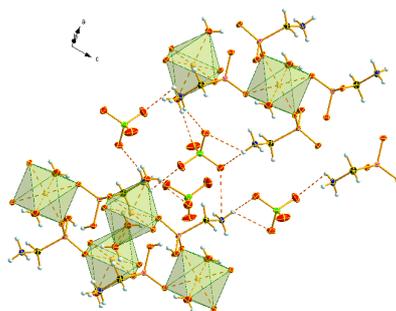


Abbildung 142: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in **16** mit angedeuteter Schichtverknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 66: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen von **16**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
N1-H12 $\cdots$ O8	0.84(2)	2.12(2)	3.050(2)	161(2)
O4-H42 $\cdots$ O3	0.74(2)	2.74(3)	3.093(2)	112(3)
O4-H42 $\cdots$ O5 <sup>i</sup>	0.77(2)	2.09(2)	2.856(2)	175(2)
N1-H11 $\cdots$ O8	0.81(2)	2.58(2)	3.050(2)	119(2)
N1-H13 $\cdots$ O8	0.86(2)	2.83(2)	3.050(2)	97(1)
N1-H13 $\cdots$ O7	0.86(2)	2.45(2)	2.805(2)	106(1)
N1-H13 $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0.86(2)	2.10(2)	2.930(2)	162(2)
N1-H11 $\cdots$ O6	0.81(2)	2.34(2)	3.010(2)	141(9)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld-Oberfläche* für Verbindung **16** (Abbildung 143) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche* verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **16**. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt kurze Mn $\cdots$ O-Wechselwirkungen (Mn $\cdots$ O 15.7%), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld-Betrachtung* vernachlässigt wurden.

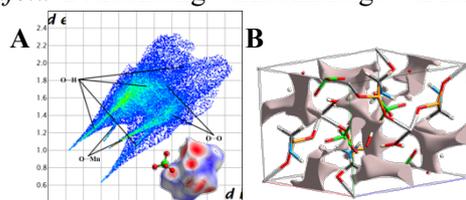


Abbildung 143: In A *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld-Oberfläche* (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **16**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (O $\cdots$ H: 64.7%) und die repulsiven, destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_c \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $>$  3Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt, dass in diesem Fall keine destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen auftreten, während die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O $\cdots$ H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H $\cdots$ H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 143B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der

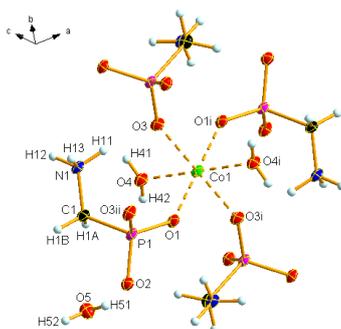
Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 68** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 67: Volumen in  $[\text{\AA}^3]$ , Oberfläche in  $[\text{\AA}^2]$ , Volumen in  $[\text{\AA}^3]$  und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 16.**

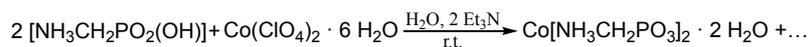
Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{\AA}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{\AA}^3]$	Porosität [%]
16	137.64	161.85	795.20(5)	17.309%

#### 4.3.2.9 $\text{Co}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (17)



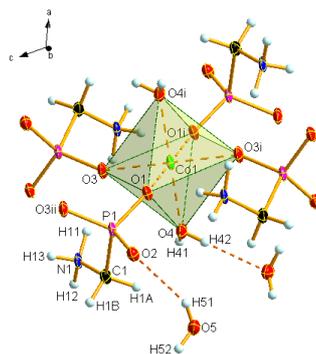
**Abbildung 144: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 17. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .**

Aus der Reaktion (**Abbildung 145**) von AMPA mit  $\text{NEt}_3$  und  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden *via* Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel messbare Kristalle erhalten.



**Abbildung 145: Synthese von  $\text{Co}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (17).**

Der Cobalt-Aminomethylphosphonat-Komplex kristallisiert bei Raumtemperatur als violette Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Cobaltkation, das eine spezielle Lage (halbbesetzt) einnimmt, einem Aminomethylphosphonatanion und zwei Kristallwasser. Zur besseren Übersicht wurde die asymmetrische Einheit in **Abbildung 144** so ergänzt, dass die Koordination des Kations vollständig erkennbar ist. Abgesehen von Wasser sind keine anderen Lösemittel im Kristall enthalten.



**Abbildung 146: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 17 mit der oktaedrischen Koordinationssphäre des Co-Kations. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .**

Die Verbindung wurde 1980 von *Glowski et al.* veröffentlicht. In der Arbeit konnte keine Angabe zur Messtemperatur gefunden werden.<sup>[51c]</sup> Zudem wurde die Verbindung aus der Reaktion von AMPA mit  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Deswegen wurde die Verbindung über den hier vorgestellten Syntheseweg A erneut dargestellt und charakterisiert. Das Cobaltkation wird oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Das Oktaeder wird von vier Sauerstoffatomen ( $\text{O1}, \text{O1}^i, \text{O3}, \text{O3}^i$ ) von vier verschiedenen Aminomethylphosphonatanionen und von zwei O-Atomen ( $\text{O4}, \text{O4}^i$ ) von je einem Wasser aufgespannt (**Abbildung 146**). Die Co-O-Winkel ( $83.8(1)^\circ$ – $96.2(1)^\circ$ ) und die Co-O-Bindungslängen ( $2.091(9) \text{\AA}$ –

2.117(4) Å) liegen in dem gleichen Bereich wie die Literaturwerte der Struktur von 1980 (Co-O: 2.104(4) Å–2.121(4) Å; O-Co-O: 84.5(1)°–91.4(1)°).<sup>[51c]</sup> Die Bindungslängen liegen außerdem in den gleichen Bereichen wie die Co-O-Abstände von [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(H<sub>6</sub>L)<sub>2</sub>] · 12 H<sub>2</sub>O (wobei (H<sub>6</sub>L) = [(H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; Co-O: 2.044(2) Å–2.127(2) Å).<sup>[114]</sup> In **Tabelle 69** und **Tabelle 70** sind weitere Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 68:** Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von von 17 in [Å].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Co1-O1	2.091(9)	Co1-O3 <sup>i</sup>	2.117(4)	N1-C1	1.482(4)
Co1-O1 <sup>i</sup>	2.091(9)	Co1-O4	2.112(2)	C1-P1	1.820(3)
Co1-O3	2.117(4)	Co1-O4 <sup>i</sup>	2.112(2)	P1-O3	1.516(2)
P1-O2	1.522(2)	P1-O1	1.525(2)	-	-

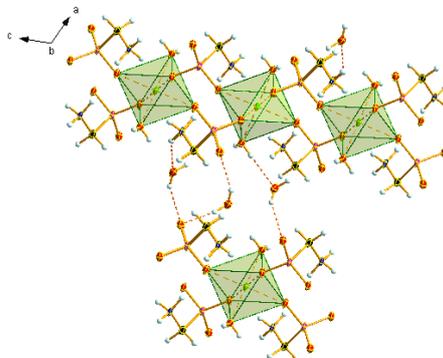
Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, -0.5+y, -0.5-z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, 0.5+z.

**Tabelle 69:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 17 in [°].

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1-Co1-O1 <sup>i</sup>	180.0(0)	O4-Co1-O3 <sup>i</sup>	96.2(1)	N1-C1-P1	111.6(2)
O1-Co1-O4	88.4(1)	O4 <sup>i</sup> -Co1-O3 <sup>i</sup>	83.8(1)	P1-O3-Co1	152.9(1)
O1 <sup>i</sup> -Co1-O4	91.7(1)	O1-Co1-O3	90.9(1)	O3-P1-O2	114.7(1)
O1-Co1-O4 <sup>i</sup>	91.7(1)	O1 <sup>i</sup> -Co1-O3	89.1(1)	P1-O1-Co1	140.9(1)
O1 <sup>i</sup> -Co1-O4 <sup>i</sup>	88.4(1)	O4-Co1-O3	83.8(1)	O2-P1-O1	109.6(1)
O4-Co1-O4 <sup>i</sup>	180.0(0)	O4 <sup>i</sup> -Co1-O3	96.2(1)	O3-P1-C1	106.1(1)
O1-Co1-O3 <sup>i</sup>	89.1(1)	O3 <sup>i</sup> -Co1-O3	180.0(0)	O2-P1-C1	104.0(1)
O1 <sup>i</sup> -Co1-O3 <sup>i</sup>	90.9(1)	O3-P1-O1	112.1(1)	O1-P1-C1	109.9(1)

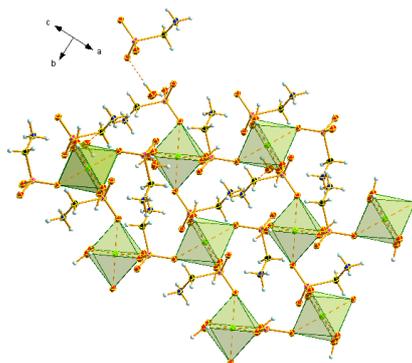
Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, -0.5+y, -0.5-z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, 0.5+z.

Benachbarte CoO<sub>6</sub>-Oktaeder werden über die Phosphonatgruppe desselben Aminomethylphosphonatanions miteinander verknüpft, wobei O1 und O3 die beiden verbrückenden Sauerstoffatome sind. Wie in **Abbildung 147** gezeigt, bilden sich auf diese Weise in der *ac*-Ebene liegende Ketten, die entlang der *c*-Achse verlaufen.



**Abbildung 147:** Darstellung der CoO<sub>6</sub>-Oktaeder-Ketten mit andeuterter Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen. **Diamond-Darstellung;** Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

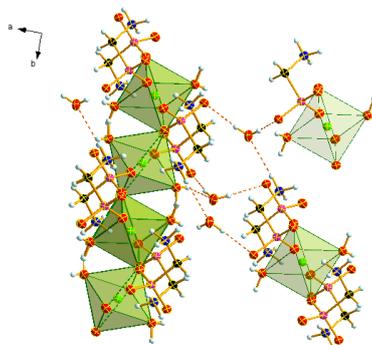
Das dritte O-Atom (O2) der Phosphonatgruppe nimmt nicht an der Koordination der Co-Kationen teil, sondern agiert in diesem Fall als Wasserstoffbrücken-Akzeptor (O5-H51···O2). Die NH<sub>3</sub>-Gruppe ist nicht an der Koordination oder an der direkten Verknüpfung der Oktaeder beteiligt. Entlang dieser Ketten ist jedes zweite Aminomethylphosphonatanion um etwa 90°, gegenüber dem vorangegangenen Aminomethylphosphonatanions gedreht. Durch die Koordination der Kationen und die damit verbundene Symmetrie ergibt sich, dass auch zwischen den alternierenden CoO<sub>6</sub>-Aminomethylphosphonatanion-Ketten eine Verknüpfung über die Phosphonatgruppe der Aminomethylphosphonatanionen besteht. Das daraus resultierende Netzwerk kann als 2D-Schicht in der *bc*-Ebene betrachtet werden (**Abbildung 148**).



**Abbildung 148:** Darstellung des schichtförmigen  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

In  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_6\text{L})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  tritt ein sehr ähnliches Strukturmotiv auf. Analog verbrückt die Phosphonatgruppe benachbarte  $\text{CoO}_6$ -Koordinationspolyeder. Daraus resultieren ebenfalls zunächst Schichten, die anschließend zu einem komplexen 3D-Netzwerk verknüpft werden.<sup>[114]</sup>

In **Abbildung 149** wird eine der 2D-Schichten von der Seite, entlang der  $c$ -Achse, betrachtet. Hier lässt sich besonders gut die Verknüpfung der Aminomethylphosphonatanionen mit den Wassermolekülen *via* Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus entstehende Schichtverknüpfung erkennen.



**Abbildung 149:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 17 mit angedeuteter Schichtverknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Es zeigt sich, dass die Wassermoleküle, die für die Verknüpfung der einzelnen Schichten essentiell sind, zwischen den einzelnen  $\text{CoO}_6$ -Aminomethylphosphonatanion-Schichten angeordnet sind. Sie agieren sowohl als Wasserstoffbrücken-Akzeptor als auch als -Donor. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich alle als moderate und schwache Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup>  $\text{O4-H42} \cdots \text{O2}^{vi}$  und  $\text{O4-H41} \cdots \text{O5}$  sind mit 1.97(1) Å bzw. 1.98(1) Å die kürzesten und damit vergleichsweise stärkeren H-Brücken der Verbindung.  $\text{N1-H11} \cdots \text{O1}^i$  ist im Gegensatz dazu mit 2.65(1) Å die längste H-Brücke und schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung.<sup>[81]</sup> In **Tabelle 71** sind die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst.

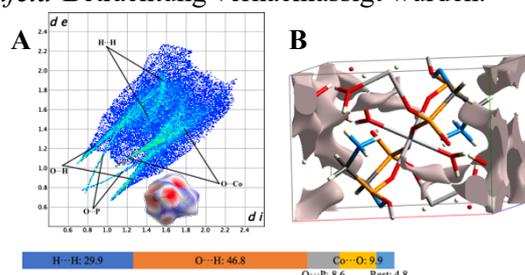
Tabelle 70: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **17**. Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O5-H51...O2	0.84(3)	2.14(1)	2.6781	153(4)
O4-H41...O5	0.76(1)	1.97(1)	2.703(1)	162(4)
O4-H42...O2 <sup>vi</sup>	0.92(6)	1.98(1)	2.710(1)	173(6)
N1-H11...O1 <sup>i</sup>	0.93(1)	2.65(1)	3.213(1)	120(3)
N1-H12...O2 <sup>iv</sup>	0.94(5)	2.58(1)	3.052(1)	111(4)
N1-H13...O1 <sup>iv</sup>	0.79(1)	2.07(1)	3.213(1)	164(4)
N1-H11...O3	0.93(1)	1.84(1)	2.756(1)	170(4)
N1-H11...O	0.93(1)	2.70(1)	3.106(1)	107(3)
N1-H12...O4 <sup>iii</sup>	0.94(5)	2.62(1)	3.365(1)	137(4)
N1-H12...O5 <sup>v</sup>	0.94(5)	2.34(1)	3.159(1)	146(4)
N1-H13...O3	0.79(1)	2.82(1)	3.026(1)	97(3)
N1-H13...O2 <sup>iv</sup>	0.79(1)	2.593(1)	3.052(1)	119(4)

Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (iv)  $x, -0.5-y, 0.5+z$ ; (v)  $-x, -y, -z$ ; (vi)  $x, 1+y, z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld-Oberfläche* für Verbindung **17** (**Abbildung 150**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche* verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **17**. Der *2D-fingerprint Plot* zeigt kurze  $\text{Co}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen ( $\text{Co}\cdots\text{O}$  9.9 %) die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld-Betrachtung* vernachlässigt wurden.



**Abbildung 150:** In **A** *2D-fingerprint Plot* und korrespondierende *Hirshfeld-Oberfläche* (**A**: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals-Radien*: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals-Radien*: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals-Radien: weiß) und in **B** Lücken der Elementarzelle von **17**.*

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{O}\cdots\text{H}$ : 46.8 %) und die repulsiven, destabilisierenden,  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen ( $\text{H}\cdots\text{H}$ : 29.9 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint Plot* zeigt die großflächige Verteilung der  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld-Oberfläche*, während die  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt. Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 150B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 72** zusammengefasst.

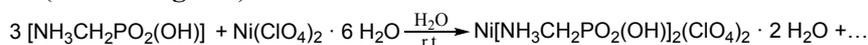
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

Tabelle 71: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 17.

Verbindung	V <sub>Lücken</sub> [Å <sup>3</sup> ]	O <sub>Lücken</sub> [Å <sup>2</sup> ]	V <sub>Zelle</sub> [Å <sup>3</sup> ]	Porosität [%]
17	37.09	150.42	585.78(9)	6.332%

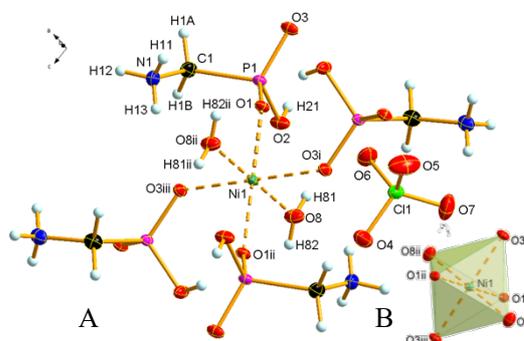
#### 4.3.2.10 Ni[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>(OH)]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (18)

Aus der Reaktion von *AMPA* und Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurden nach dem Verdunsten von Wasser messbare Kristalle erhalten (**Abbildung 151**).



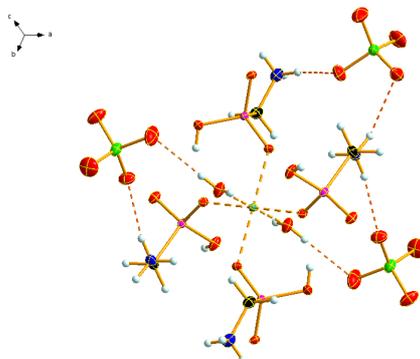
**Abbildung 151:** Reaktionsgleichung zur Synthese von Ni-Aminomethylphosphonat (18).

Bei Raumtemperatur kristallisiert Ni[(*AMPA*)(ClO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O als hellgrüne Blöcke in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. Die asymmetrische Einheit enthält ein Nickelkation, eine neutral geladene *AMPA*, ein Perchloratanion und ein Kristallwasser. Der Übersicht halber wurde die asymmetrische Einheit in **Abbildung 152** so ergänzt, dass die Koordination des Kations vollständig erkennbar wurde. Abgesehen von Wasser sind keine anderen Lösemittel im Kristall enthalten. Die Struktur enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 152:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 18 (A) und der Koordinationssphäre des Ni-Kations (B). Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, -0.5+y, -0.5-z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, 0.5+z.

Auch ein Ni-*AMPA*-Komplex wurde unseres Wissens nach bisher noch nicht veröffentlicht, so dass die Struktur hier zum ersten Mal gezeigt wird. Das Nickelkation wird oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Diese Koordination von Nickelkationen durch Aminophosphonatliganden ist beispielsweise durch (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Ni(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O und (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ni(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O bereits literaturbekannt.<sup>[116]</sup> Das Oktaeder wird von vier Sauerstoffatomen (O1, O1<sup>ii</sup>, O3<sup>i</sup>, O3<sup>iii</sup>), von vier verschiedenen *AMPA*-Molekülen und von zwei O-Atomen (O8, O8<sup>ii</sup>) von je einem Wasser aufgespannt (**Abbildung 152**). Die hier beschriebenen NiO<sub>6</sub>-Oktaeder sind weniger verzerrt als die der in der Literatur beschriebenen Verbindung.<sup>[116a,116b]</sup> Die Ni-O-Abstände sind (2.052(1) Å–2.079(1) Å) mit den Literaturwerten der Ni-O Abstände in (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Ni(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O (2.0706(15) Å–2.1013(16) Å) und (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ni(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O (2.0872(16) Å–2.0998(16) Å) vergleichbar.



**Abbildung 153:** Darstellung der Koordination von Ni1 mit der Verknüpfung der *AMPA*-Moleküle und Perchlorat-Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die O-Ni-O-Winkel ( $89.6(1)^\circ$ – $180.0(1)^\circ$ ) liegen in demselben Bereich wie die Literaturwerten der O-Ni-O-Winkel in  $((\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2)_3[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_6\text{P}_2)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; (O-Ni-O:  $85.77(6)^\circ$ – $180.00(1)^\circ$ ) und  $(\text{NH}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_6\text{P}_2)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; O-Ni-O:  $87.22(1)^\circ$ – $177.94(7)^\circ$ . In **Tabelle 73** und **Tabelle 74** sind weitere Bindungslängen und -winkel angegeben.

**Tabelle 72: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 18 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ni1-O1	2.052(1)	Ni1-O8 <sup>ii</sup>	2.054(1)	C1-N1	1.484(3)
Ni1-O3 <sup>i</sup>	2.079(1)	P1-O1	1.506(1)	C11-O4	1.432(1)
Ni1-O8	2.05(41)	P1-O2	1.568(1)	C11-O5	1.432(2)
Ni1-O1 <sup>ii</sup>	2.052(1)	P1-O3	1.505(1)	C11-O6	1.449(2)
Ni1-O3 <sup>iii</sup>	2.079(1)	P1-C1	1.822(2)	C11-O7	1.430(2)

Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (iv)  $1-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (v)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (vi)  $1-x, 1-y, -z$ ;

**Tabelle 73: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 18 in [°].**

O1-Ni1-O1 <sup>ii</sup>	180.0(1)	O1-O8 <sup>ii</sup> -O1 <sup>ii</sup>	89.9(6)	O2-P1-C1	105.7(1)
O1-Ni1-O3 <sup>i</sup>	90.4(5)	O8-Ni1-O8 <sup>i</sup>	180.0	O3-P1-C1	109.3(1)
O1-Ni1-O3 <sup>iii</sup>	89.6(1)	O8 <sup>ii</sup> -O1 <sup>ii</sup> -O8	90.1(6)	O4-C11-O6	107.8(1)
O1-Ni1-O8	90.7(1)	Ni1-O3 <sup>i</sup> -P1 <sup>i</sup>	129.5(1)	O4-C11-O7	109.8(1)
O1-Ni1-O8 <sup>ii</sup>	89.3(1)	Ni1-O1-P1	140.4(1)	O4-C11-O5	110.0(1)
O3 <sup>i</sup> -Ni1-O3 <sup>iii</sup>	180.0(1)	P1-C1-N1	111.8(1)	O5-C11-O6	109.3(1)
O8-Ni1-O3 <sup>i</sup>	89.2(1)	O1-P1-O2	107.8(1)	O5-C11-O7	109.9(1)
O8-Ni1-O3 <sup>iii</sup>	90.8(1)	O1-P1-O3	114.8(1)	O6-C11-O7	109.9(1)
O1 <sup>ii</sup> -O3 <sup>i</sup> -O1	89.3(5)	O2-P1-O3	111.3(1)	P1-O1-Ni1	140.4(1)
O3 <sup>iii</sup> -O1 <sup>ii</sup> -O3 <sup>i</sup>	90.8(5)	O1-P1-C1	107.5(1)	P1-O3-Ni1	129.5(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$ ; (iii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (iv)  $1-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (v)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (vi)  $1-x, 1-y, -z$ ;

Benachbarte NiO<sub>6</sub>-Oktaeder werden über die Phosphonatgruppe desselben Aminomethylphosphonatanions miteinander verknüpft, wobei O1 und O3 die beiden verbrückenden Sauerstoffatome sind. Das dritte O-Atom (O2) der Phosphonatgruppe ist einfach protoniert und nimmt nicht an der Koordination der Ni-Kationen teil. Aus diesen Verknüpfungen entsteht ein komplexes NiO<sub>6</sub>-Netzwerk (**Abbildung 154**). So bilden sich eindimensionale Ketten, die in der *bc*-Ebene liegen. Diese Ketten bestehen alternierend aus einem Aminomethylphosphonatanion und einem NiO<sub>6</sub>-Oktaeder. Dabei bildet jedes zweite Aminomethylphosphonatanion die Drehinversion des vorangegangenen Aminomethylphosphonatanion. Dasselbe gilt für den NiO<sub>6</sub>-Oktaeder. Durch die Koordination der Kationen und die damit verbundene Symmetrie ergibt es sich, dass auch zwischen den alternierenden NiO<sub>6</sub>-Aminomethylphosphonatanion-Ketten eine Verknüpfung über die Phosphonatgruppe der Aminomethylphosphonatanionen besteht. Wie bereits bei den vorherigen Strukturen gesehen, kann dieses entstehende Netzwerk als 2D-Schicht in der *bc*-Ebene betrachtet werden. In **Abbildung 155** ist die Verknüpfung der Perchloratanionen mit den AMPA- und den Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt.

Eine ähnliche Art der Verknüpfung und das daraus entstehende Netzwerk tritt ebenfalls bei den bereits literaturbekannten Komplexen  $(\text{NH}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_6\text{P}_2)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  auf. Auch hier verbinden die Phosphonatgruppen verschiedene, benachbarte NiO<sub>6</sub>-Oktaeder miteinander.<sup>[116a,116b]</sup>

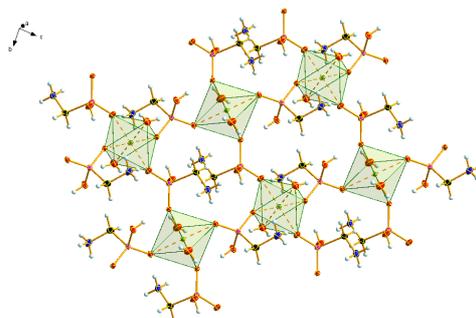


Abbildung 154: Darstellung der 2D-Schicht in der *bc*-Ebene in 18. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen wird ebenfalls in der bereits erwähnten Literatur beschrieben.<sup>[116a,116b]</sup> Diese werden zwischen O8-H82 $\cdots$ O5, N1-H11 $\cdots$ O6 und N1-H12 $\cdots$ O4 ausgebildet. In **Tabelle 74** sind die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst. In **Abbildung 155** wird eine der 2D-Schichten von der Seite betrachtet. Hier lässt sich besonders gut die Verknüpfung der Aminomethylphosphonatanionen mit den Perchloratanionen *via* Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus entstehende Schichtverknüpfung erkennen. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Perchloratanionen auch die Aminomethylphosphonatanionen innerhalb einer Schicht über H-Brücken miteinander verbrücken. Die Aufgabe der Perchloratanionen ist also die Stabilisation der Schichten und der Aufbau des 3D-Netzwerks. Nach *Gilli* und *Gilli* kann hier zwischen moderaten und schwachen Wasserstoffbrückenbindungen differenziert werden.<sup>[81]</sup> N1-H11 $\cdots$ O6<sup>v</sup> ist mit 2.08(3) Å die kürzeste H-Brücke der Verbindung. N1-H11 $\cdots$ O4<sup>v</sup> beträgt 2.75(3) Å und ist damit die längste H-Brücke und schwächste im Vergleich zu übrigen Wasserstoffbrückenbindung (2.08(3) Å–2.75(3) Å) der Verbindung.<sup>[81]</sup>

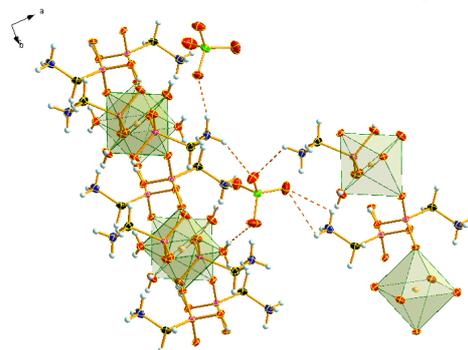


Abbildung 155: Darstellung der Seitenansicht einer 2D-Schicht von Ni-AMPA und ihrer Verknüpfung durch Perchloratanionen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

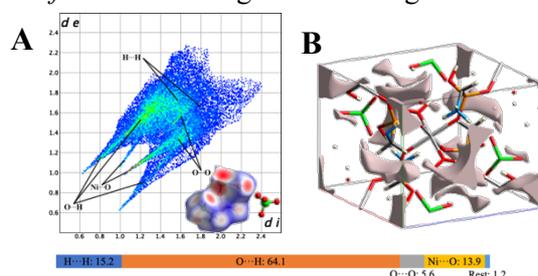
**Tabelle 74:** Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in 18, Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
N1-H11 $\cdots$ O6 <sup>v</sup>	0.84(3)	2.08(3)	2.900(3)	164(3)
N1-H11 $\cdots$ O4 <sup>v</sup>	0.84(3)	2.75(3)	3.004(3)	100(2)
O8-H82 $\cdots$ O5 <sup>ii</sup>	0.74(4)	2.16(4)	2.890(3)	167(4)
O8-H81 $\cdots$ O1	0.72(4)	2.70(4)	2.921(2)	101(3)
O8-H81 $\cdots$ O2	0.72(4)	2.37(4)	2.953(2)	140(4)
N1-H12 $\cdots$ O4 <sup>v</sup>	0.85(3)	2.30(3)	3.004(3)	145(3)
N1-H12 $\cdots$ O6 <sup>vi</sup>	0.85(3)	2.51(3)	3.036(2)	120(2)
N1-H13 $\cdots$ O7	0.83(3)	2.46(3)	2.794(2)	105(2)

Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, -0.5+y, -0.5-z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, 0.5-y, 0.5+z; (iv) 1-x, 0.5+y, -0.5-z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) 1-x, 1-y, -z;

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **18** (**Abbildung 156**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **18**. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt kurze Ni $\cdots$ O-Wechselwirkungen (Ni $\cdots$ O 14.0 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.



**Abbildung 156:** In A *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d$  intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **18**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (O $\cdots$ H: 64.1 %) und die repulsiven, destabilisierenden H $\cdots$ H-Wechselwirkungen (H $\cdots$ H: 15.2 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3 Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H $\cdots$ H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen.

Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O $\cdots$ H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H $\cdots$ H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt innerhalb des Kristalls. Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 156B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 76** zusammengefasst.

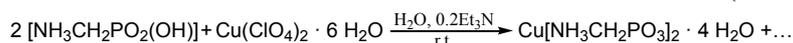
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 75:** Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **18**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>18</b>	28.93	153.21	768.95(4)	3.762%

#### 4.3.2.11 Cu[NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**19**)

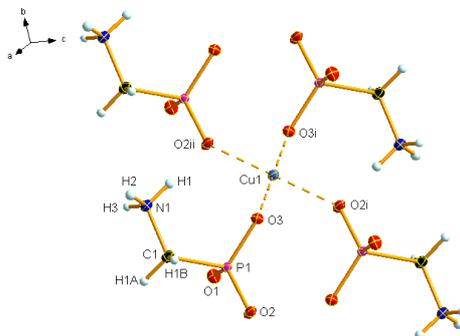
Messbare Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus der Umsetzung von *AMPA* mit Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Et<sub>3</sub>N *via* Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel erhalten (**Abbildung 157**).



**Abbildung 157:** Reaktionsgleichung zur Synthese von Kupfer-  $\alpha$ -Aminomethylphosphonat.

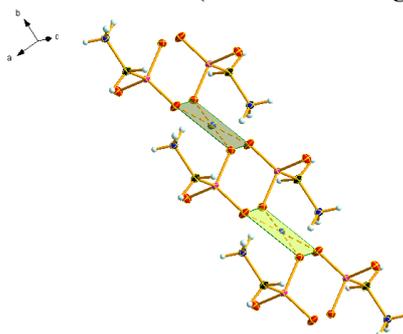
Der Kupfer-Aminomethylphosphonat-Komplex kristallisiert als blaue Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit, die in **Abbildung 158** in ihrer erweiterten Form dargestellt ist, besteht aus einem Kupferkation und einem Aminomethylphosphonatanion. Es kristallisiert kein Lösemittel in der Struktur mit. Die Struktur wurde bereits 1980 von *Głowiak et al.* über eine andere Syntheseroute dargestellt.<sup>[51d]</sup> Hier wurden CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O als Metallsalz und NaOH

zur Einstellung des pH-Werts verwendet.<sup>[51d]</sup> Über die Temperatur bei der die Kristallmessung durchgeführt wurde, konnten keine Informationen gefunden werden. Um die Anwendbarkeit und dadurch die Vergleichbarkeit der hier konzipierten Synthesestrategie zu überprüfen, wurde die Cu- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Verbindung erneut über die Umsetzung mit Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dargestellt und die Kristalle bei 123(2) K (-150.2°C) gemessen.



**Abbildung 158:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 19. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ .

Das Kupferkation ist in beiden Strukturen quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen (O2<sup>i</sup>, O2<sup>ii</sup>, O3, O3<sup>i</sup>) koordiniert. Die O-Atome stammen jeweils von der Phosphonatgruppe je eines Aminomethylphosphonatanions. Anders als bei Na<sub>5</sub>Cu([O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>])<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (**6**) und Cu<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (**8**), die im Verlauf dieser Arbeit bereits gezeigt wurden, sind die Cu-Kationen hier ausschließlich quadratisch-planar koordiniert (siehe **Abbildung 158**).



**Abbildung 159:** Darstellung der Koordinationssphäre der Cu-Kationen mit ihrer stufenförmigen Verbückung zu Ketten entlang der *b*-Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Phosphonatgruppen (O2, O3) zweier Aminomethylphosphonatanionen verbrücken benachbarte Kupferkationen zu einer stufenförmigen Kette entlang der *b*-Achse. Die gegenüberliegenden Anionen sind um 180° zueinander verdreht (**Abbildung 159**). In **Tabelle 77** und **Tabelle 78** sind die Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Die Cu-O-Abstände (1.937(1) Å) und die O-C-O-Winkel (88.7(1)°–91.3(1)°) entsprechen den Literaturwerten (Cu-O: (1.928(3) Å–1.937(3) Å); O-C-O: (88.7(1)°–91.4(1)°).<sup>[51d]</sup> Bei beiden Strukturen sind die Aminogruppen des Aminomethylphosphonatanions nicht an der Koordination der Kupferkationen beteiligt. *Głowiak et al.* wiesen bereits daraufhin, dass das der größte Unterschied zwischen dem hier gezeigten Cu-Aminomethylphosphonatanion-Komplex und beispielsweise den bereits 1977 von *Freeman et al.* beschrieben Cu-Aminosäure-Komplexen ist. Bei diesen koordiniert die Aminogruppe über das N-Atom an die Cu-Kationen.

Tabelle 76: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 19 in [Å].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Cu1-O3	1.937(1)	N1-C1	1.493(2)
Cu1-O3 <sup>i</sup>	1.937(1)	C1-P1	1.826(2)
Cu1-O2	1.937(1)	O1-P1	1.518(1)
Cu1-O2 <sup>i</sup>	1.937(1)	P1-O2	1.530(1)
-	-	P1-O3	1.534(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ .

Tabelle 77: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 19 in [°].

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3-Cu1-O3 <sup>i</sup>	180.0	N1-C1-P1	111.8(1)
O3-Cu1-O2	88.7(1)	O1-P1-O2	115.4(1)
O3 <sup>i</sup> -Cu1-O2	91.3(1)	O1-P1-O3	112.2(1)
O3-Cu1-O2 <sup>i</sup>	91.3(1)	O2-P1-O3	112.3(1)
O3 <sup>i</sup> -Cu1-O2 <sup>i</sup>	88.7(1)	O1-P1-C1	108.9(1)
O2-Cu1-O2 <sup>i</sup>	180.0	O2-P1-C1	102.7(1)
P1-O2-Cu1	129.8(1)	P1-O3-Cu1	120.8(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ .

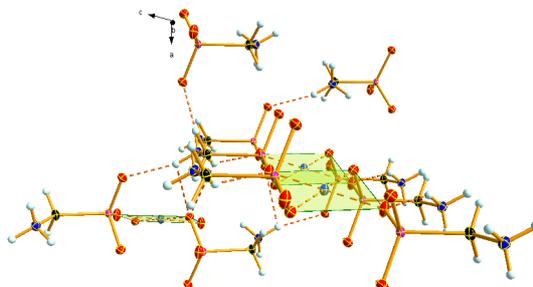


Abbildung 160: Darstellung der Stapelung benachbarter Cu-Aminomethylphosphonatanion-Ketten entlang der *b*-Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Der Blick entlang der *b*-Achse zeigt die Verknüpfung und Stapelung der benachbarten Ketten. Ähnliche Metall-O-P-O-Metall-Brücken wurden unter anderem bereits 1977 in  $\text{Br}_2[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  von *Głowiak et al.* und 1978 in  $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  von *Fenot et al.* beschrieben.<sup>[51b,117]</sup>

In **Abbildung 160** ist die Verknüpfung benachbarter  $\text{CuO}_4$ -Aminomethylphosphonatanion-Ketten zu Schichten entlang der *b*-Achse gezeigt. Zudem ist die Stapelung dieser Schichten entlang der *a*-Achse durch Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen der  $\text{NH}_3$ -Gruppe und der Phosphonatgruppe gebildet werden, angedeutet. Die Stapelung der Schichten lässt sich gut in **Abbildung 161** erkennen.

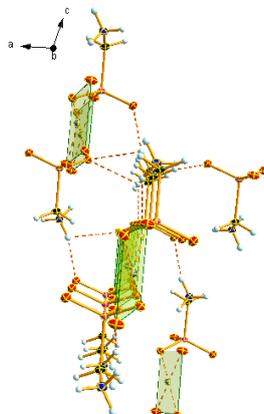


Abbildung 161: Darstellung der übereinandergestapelten Cu- Aminomethylphosphonatanionen-Schichten und ihre Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Wie *Glowiak et al.* beschrieben hat, sind nur zwei der drei Protonen der Aminogruppe (H1, H2) an der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Alle relevanten Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 79** zusammengefasst. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich alle als moderate und schwache Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> N1-H2 $\cdots$ O1 ist mit Abstand die kürzeste H-Brücke und damit vergleichsweise stärker als die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen N1-H2 $\cdots$ O3 hingegen ist die längste H-Brücke und verhältnismäßig schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung der Verbindung.<sup>[81]</sup> Es wird außerdem deutlich, dass die Cu-Kationen der übereinander liegenden Schichten gegeneinander verschoben sind. Die koordinierten Cu-Kationen liegen oberhalb bzw. unterhalb der Aminomethylphosphonatanionen der aufeinander folgenden Schichten.

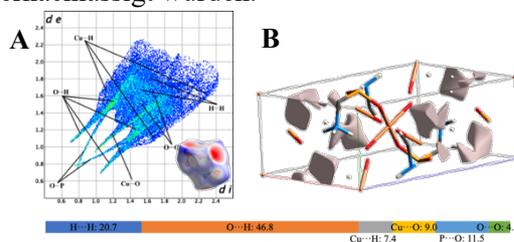
**Tabelle 78:** Daten der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **19**. Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
N1-H1 $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0.86(3)	2.12(3)	2.859(2)	144(3)
N1-H1 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0.86(3)	2.67(3)	3.137(2)	116(2)
N1-H2 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0.88(3)	2.74(3)	3.137(2)	109(2)
N1-H2 $\cdots$ O1 <sup>v</sup>	0.88(3)	1.94(3)	2.800(2)	165(3)
N1-H3 $\cdots$ O1 <sup>vi</sup>	0.88(3)	1.94(3)	2.740(2)	170(3)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (v)  $-0.5+x, -0.5-y, -0.5+z$ ; (vi)  $0.5-x, -0.5+y, -0.5-z$ .

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche von Verbindung **19** (**Abbildung 162**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **19**. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt kurze Cu $\cdots$ O-Wechselwirkungen (Cu $\cdots$ O 9.1%), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.



**Abbildung 162:** In A *2D-fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d_i$  intermolekulare Abstände  $<$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände  $>$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **19**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen (O $\cdots$ H: 46.8 %) und die repulsiven, destabilisierenden H $\cdots$ H-Wechselwirkungen (H $\cdots$ H: 20.7 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der *2D-fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H $\cdots$ H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O $\cdots$ H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H $\cdots$ H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 162B** zeigt, nur punktuell an den äußeren Bereichen der Elementarzelle angeordnet sind und keine Verbindung

untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 80** zusammengefasst.

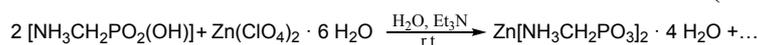
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 79: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 19.**

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
19	103.97	123.81	402.66(7)	25.821%

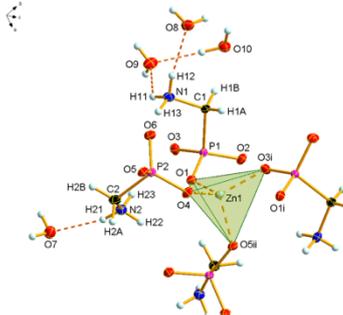
#### 4.3.2.12 $\text{Zn}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (20)

Messbare Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus der Umsetzung von *AMPA* mit  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  *via* Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel erhalten (**Abbildung 163**).



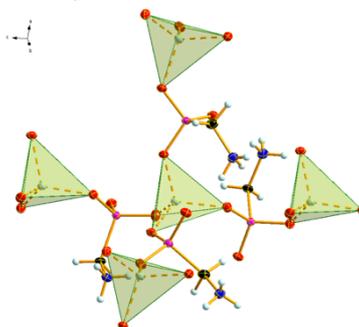
**Abbildung 163: Reaktionsgleichung zur Darstellung von  $\text{Zn}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (20).**

$\text{Zn}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert als farblose Stäbchen in der orthorhombischen Raumgruppe *P21ca*. Die asymmetrische Einheit, die in **Abbildung 164** in ihrer erweiterten Form dargestellt ist, besteht aus einem Zinkkation, zwei, jeweils einfach negativ geladenen, *AMPA*-Molekülen und vier Kristallwassern. Wie auch bei den bisherigen *AMPA*-Komplexen kristallisiert außer Wasser kein weiteres Lösemittel mit in der Struktur.



**Abbildung 164: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 20. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5-x, y, 0.5+z$ ; (ii)  $0.5+x, 2-y, z$ .**

Der Komplex, dessen Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält, wurde bereits 1978 von *Fenot et al.* beschrieben und diskutiert.<sup>[51b]</sup> *Fenot et al.* erhielten die Verbindung über die Umsetzung von  $\text{ZnSO}_4$  und Kaliumaminomethylphosphonat. Um die Anwendbarkeit und dadurch die Vergleichbarkeit der hier konzipierten Synthesestrategie zu überprüfen, wurde die *Cu-α-Aminomethylphosphonat*-Verbindung erneut über die Umsetzung mit  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  dargestellt und die Kristalle bei 123(2) K ( $-150.2^\circ\text{C}$ ) gemessen. Die dadurch erhaltene Struktur ist hier gezeigt und beschrieben. Die Summenformel, das Kristallsystem, ebenso wie die Raumgruppe und die Formeleinheiten pro Elementarzelle unterscheiden sich nicht von der bereits beschriebenen Struktur. Wie auch bereits von *Fenot et al.* festgestellt, wird das Zinkkation verzerrt tetraedrisch von vier O-Atomen, die zu vier verschiedenen *AMPA*-Molekülen gehören, koordiniert.



**Abbildung 165: Darstellung der verknüpften  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $0.5-x, y, 0.5+z$ ; (ii)  $0.5+x, 2-y, z$ .**

Die Zn-O-Abstände liegen in einem Bereich von 1.922(3) Å–1.955(3) Å. Die O-Zn-O-Bindungswinkel betragen 102.6(1)°–117.5(1)°. *Fenot et al* gibt für die Zn-O-Abstände Werte von 1.893(2) Å–1.968(2) Å an. Für die O-Zn-O-Bindungswinkel gibt *Fenot et al.* hier einen Bereich von 103.3°–117.5° an. Sowohl die Zn-O-Abstände als auch die O-Zn-O-Winkel sind damit mit den Literaturwerten vergleichbar. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 81** und **Tabelle 82** zusammengefasst.

**Tabelle 80:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung in [Å] im Kristall.

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Zn1-O1	1.931(3)	N2-C2	1.481(6)
Zn1-O4	1.922(3)	P1-C1	1.825(5)
Zn1-O3 <sup>i</sup>	1.922(3)	P2-C2	1.819(5)
Zn1-O5 <sup>ii</sup>	1.955(3)	N1-C1	1.482(6)
P1-O1	1.531(4)	P2-O6	1.512(3)
P1-O3	1.515(4)	P2-O5	1.533(3)
P1-O2	1.509(4)	P2-O4	1.521(3)

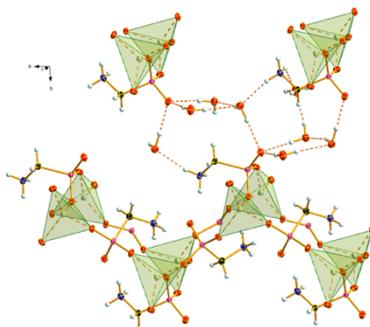
Symmetrie-Operationen: (i) 0.5–x, y, 0.5+z; (ii) 0.5+x, 2–y, z.

**Tabelle 81:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung in [°] im Kristall.

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O3 <sup>i</sup> -Zn1-O4	117.5(1)	O1-Zn1-O5 <sup>ii</sup>	111.0(1)
O3 <sup>i</sup> -Zn1-O1	112.2(1)	P2-O4-Zn1	131.3(2)
O4-Zn1-O1	108.3(1)	P2 <sup>ii</sup> -O5 <sup>ii</sup> -Zn1	123.6(2)
O3 <sup>i</sup> -Zn1-O5 <sup>ii</sup>	104.7(1)	P1-O1-Zn1	125.8(2)
O4-Zn1-O5 <sup>ii</sup>	102.6(1)	P1 <sup>i</sup> -O3 <sup>i</sup> -Zn1	126.7(2)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5–x, y, 0.5+z; (ii) 0.5+x, 2–y, z.

Die Phosphonatgruppe des Anions verbrückt jeden ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder mit vier weiteren, benachbarten Tetraedern (**Abbildung 165**). Daraus entsteht, wie in **Abbildung 166** gezeigt, ein ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder-Netzwerk, das ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben wurde. Dieses Netzwerk kann als Schicht aus vernetzten ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder-Aminomethylphosphonat-Ketten entlang der *c*-Achse betrachtet werden. Die Tetraeder werden zum einen – entlang der *c*-Achse – über die Atome O1-P1-O3 der Phosphonatgruppe verbrückt. Zum anderen werden die Tetraeder entlang der *a*-Achse über die Atome O4-P2-O5 verbrückt, so dass eine Zickzack-Struktur entsteht.



**Abbildung 166:** Darstellung der ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder-Schichten entlang der *a*- und *c*-Achse und der Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen mit weiteren Schichten. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5–x, y, 0.5+z; (ii) 0.5+x, 2–y, z.

Diese Schichten werden durch ein ausgeprägtes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Wie **Abbildung 166** zeigt, spielen vor allem die Kristallwassermoleküle sowohl als Wasserstoffbrücken-Donatoren als auch als -Akzeptoren eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung der Struktur. Die wichtigsten Daten der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 83** dargestellt. Nach *Gilli* und *Gilli* lassen sie sich als moderate (1.89(1) Å–2.17(1) Å) und schwache (2.28(1) Å–2.68(1) Å) Wasserstoffbrückenbindung einordnen.<sup>[81]</sup> O8-H81⋯O2<sup>iii</sup> (1.89(1) Å) ist die

kürzeste H-Brücke, während N2-H21...O4<sup>ii</sup> im Gegensatz dazu mit 2.68(1) Å die längste H-Brücke ist.<sup>[81]</sup>

Tabelle 82: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von **20**. Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
N1-H11...O9	0.84(1)	2.28(1)	2.891(1)	130(4)
N1-H12...O8	0.85(1)	1.98(1)	2.824(1)	168(5)
O9-H92...O8 <sup>i</sup>	0.80(1)	2.17(1)	2.962(1)	171(6)
O9-H91...O2 <sup>ii</sup>	0.73(1)	2.00(1)	2.730(1)	175(7)
O8-H82...O10 <sup>iii</sup>	0.86(1)	1.98(1)	2.790(1)	156(7)
O8-H81...O2 <sup>iii</sup>	0.89(1)	1.89(1)	2.779(1)	176(6)
O10-H102...O2 <sup>iii</sup>	0.85(1)	1.96(1)	2.787(1)	165(4)
O10-H101...O9	0.85(1)	1.98(1)	2.815(1)	165(4)
N2-H21...O7	0.82(1)	2.02(1)	2.801(1)	160(5)
O7-H72...O6 <sup>iv</sup>	0.85(1)	1.95(1)	2.768(1)	161(6)
O7-H72...O10 <sup>v</sup>	0.87(1)	1.97(1)	2.817(1)	164(4)
N1-H13...O6	0.86(1)	2.06(1)	2.855(1)	154(2)
N2-H23...O1	0.83(1)	2.34(1)	3.018(1)	139(5)
N2-H22...O1	0.85(1)	2.61(1)	3.018(1)	111(4)
N2-H21...O7	0.82(1)	2.02(1)	2.801(1)	160(5)
N2-H21...O4 <sup>ii</sup>	0.82(1)	2.68(1)	2.965(1)	102(4)

Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, y, 0.5+z; (ii) 0.5+x, 2-y, z; (iii)-0.5+x, 3-y, z; (iv) -x, 2-y, -0.5+z, (v) x, -1+y, z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **20** (Abbildung 167) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **20**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze C...O-, Cu...O- und Na...O-Wechselwirkungen (Zn...O 12.2 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.

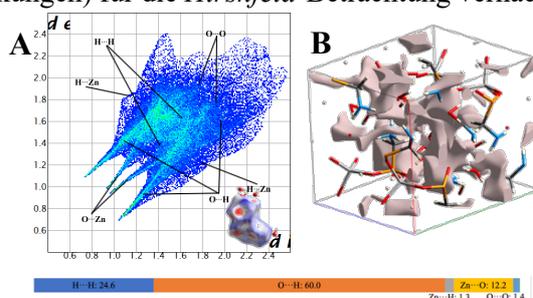


Abbildung 167: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung:  $d_i + d_e < \sum r_{vdw}$ : rot;  $d_i + d_e > \sum r_{vdw}$ : blau;  $d_i + d_e \approx \sum r_{vdw}$ : weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **20**.

Für die Stabilität und damit die physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O...H-Wechselwirkungen (O...H: 60.0 %) und die repulsiven, destabilisierenden H...H-Wechselwirkungen (H...H: 24.6 %) betrachtet. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen  $> 3$  Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D *fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H...H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O...H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Durch das deutliche Überwiegen der stabilisierenden O...H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H...H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 167B** zeigt, kanalähnlich in der Struktur verteilt sind. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 84** zusammengefasst.

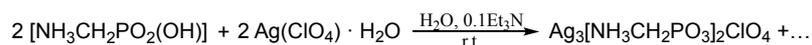
Die Porosität [%] ist der Quotient aus  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 83:** Volumen in  $[\text{Å}^3]$ , Oberfläche in  $[\text{Å}^2]$ , Volumen in  $[\text{Å}^3]$  und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von **20**.

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>20</b>	89.71	352.16	1234.69(9)	7.266%

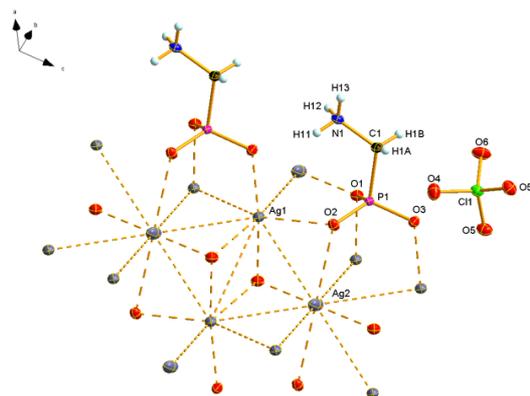
#### 4.3.2.13 $\text{Ag}_3[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2\text{ClO}_4$ (**21**)

Messbare Kristalle wurden aus der Reaktion (**Abbildung 168**) von *AMPA* mit  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  via Dampfdiffusion aus Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel erhalten.



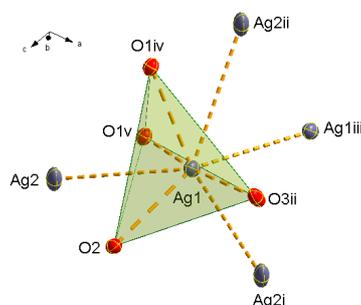
**Abbildung 168:** Reaktionsgleichung zur Synthese von Ag-Aminomethylphosphonat (**21**).

Das Silbersalz **21** kristallisiert als farblose Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die asymmetrische Einheit, die in **Abbildung 169** in ihrer erweiterten Form gezeigt ist, enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Silberkationen, ein Aminomethylphosphonatanion, ein halbes Perchloratanion, das eine spezielle Lage (halbesetzt) besetzt. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Die Struktur enthält weder Kristallwasser noch andere Lösemittel.



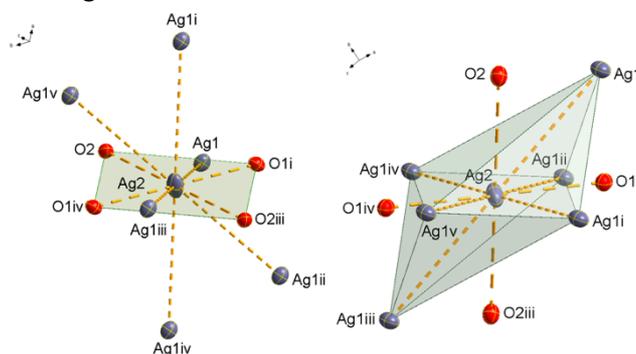
**Abbildung 169:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von **21**. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Nach einem *Review* von *Schmidbaur et al.* werden für alle Abstände, die  $\leq 3.44 \text{ Å}$  liegen, argentophile Wechselwirkungen angenommen.<sup>[118]</sup> Die Ag-Ag-Abstände hier liegen in einem Bereich von 3.012(1) bis 3.308(1) Å. Also kann davon ausgegangen werden, dass die hier gezeigte Struktur sowohl durch die attraktiven Ag-O-Wechselwirkungen, also auch durch die argentophilen Ag-Ag-Wechselwirkungen aufgebaut wird.



**Abbildung 170:** Darstellung der Koordinationssphäre von **Ag1**. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $x, y, -1+z$ ; (iii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iv)  $-1+x, y, -1+z$ ; (v)  $1-x, -y, -z$ .

Bei Ag1 kann zwischen zwei verschiedenen Koordinationssphären (**Abbildung 170**) differenziert werden. So umgeben vier Ag-Kationen (Ag1<sup>iii</sup>, Ag2, Ag2<sup>i</sup>, Ag2<sup>ii</sup>; 3.012(1) Å–3.308(1) Å), durch die argentophilen Wechselwirkungen, quadratisch-planar das Kation Ag1. Außerdem gibt es eine tetraedrische Koordinationssphäre durch vier Sauerstoffatome (O1<sup>iv</sup>, O1<sup>v</sup>, O2, O3<sup>ii</sup>; 2.173(3) Å–2.541(2) Å). Bei Ag2 lassen sich ebenfalls zwei unterschiedliche Koordinationssphären (**Abbildung 171**) erkennen. Eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre, die durch die argentophilen Wechselwirkungen mit 6 Silberatomen entsteht. Die Spitzen des Ag(2)Ag6-Oktaeders sind, bezogen auf das zentrale Ag2-Kation, gegeneinander verschoben. Die zweite Koordinationssphäre ist quadratisch-planar und entsteht durch die ionischen, attraktiven Wechselwirkungen mit vier Sauerstoffatomen. Die Bindungswinkel (O-Ag1-O: 82.8(1)°–167.2(1)°; O-Ag2-O: 180.0(0)° entsprechen den Literaturwerten beispielsweise in {[Ag<sub>3</sub>(ampa)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub> (113.1(3)°–167.3(4)°).<sup>[119]</sup> Ag1 wird von allen O-Atomen der Phosphonatgruppe koordiniert, während Ag2 nur durch O1 und O2 koordiniert wird. Ag1 wird sowohl von Ag1- als auch Ag2-Atomen umgeben. Ag2 wird nur von Ag1-Atomen koordiniert.



**Abbildung 171:** Darstellung der Koordinationssphären von Ag2. **Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.** Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) x, y, -1+z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -1+x, y, -1+z; (v) 1-x, -y, -z.

Der Abstand zwischen Ag1<sup>v</sup>/Ag1<sup>ii</sup> und O1<sup>iv</sup>/O1<sup>i</sup> beträgt 3.544(1) Å. Der Eindruck, dass die Atome so nah nebeneinander liegen, entsteht ausschließlich durch die grafische Darstellung (**Abbildung 171**).

Alle Ag-O- und Ag-Ag-Abstände (Ag-O: 2.173(3) Å–2.541(2) Å; Ag-Ag: 3.012(1) Å–3.308(0) Å) liegen im gleichen Bereich wie die Literaturwerte beispielsweise von {[Ag<sub>6</sub>(AMPA)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (Ag-O: 2.9029(9) Å–3.2442(9) Å; Ag-Ag: 2.9181 Å–3.1642 Å).<sup>[51a]</sup> Die Koordination der beiden Silberkationen Ag1 und Ag2 unterscheidet sich von den literaturbekannten Ag-Aminomethylphosphonat-Komplexen.<sup>[51a]</sup>

*Samanamu et al.* beschreiben 2008 vier unterschiedliche mono- und polymere Silber-Aminomethylphosphonatverbindungen: {[Ag<sub>6</sub>(AMPA)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>, [Ag(AMPA)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, {[Ag<sub>3</sub>(AMPA)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub>, [Ag(AMPA)Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]. Die Verbindungen wurden aus den Umsetzungen von AMPA mit Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> und Cu(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Wasser erhalten.<sup>[51a]</sup>

In diesen Verbindungen werden die Ag-Kationen von 5 oder 7 Atomen koordiniert. Die beiden Ag-Kationen in der hier gezeigten Verbindung werden von 8 (Ag1) bzw. 10 (Ag2) Atomen umgeben. Sowohl in der Struktur hier als auch in den Literaturverbindungen werden die Kationen sowohl von O- als auch Ag-Atomen koordiniert. Diese Literaturverbindungen bestehen, genau wie das Ag-Salz **21**, aus ausgedehnten Netzwerken argentophiler Ag-Ag- und ionischer Ag-O-Wechselwirkungen.<sup>[134,135]</sup>

Ausgewählte Ag-Ag-Bindungslängen und Bindungswinkel sind in **Tabelle 85** und **Tabelle 86** aufgelistet.

Tabelle 84: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 21 in [Å].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ag1-Ag2	3.239(1)	Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	3.238(7)	P1-O3	1.519(3)
Ag1-O2	2.430(2)	O1-Ag2 <sup>i</sup>	2.236(3)	P-O2	1.520(2)
Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	3.222(1)	Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	3.308(0)	P1-O1	1.540(3)
Ag1-O3 <sup>iv</sup>	2.173(3)	Ag1-Ag1 <sup>v</sup>	3.012(1)	P1-C1	1.814(4)
Ag1-Ag2 <sup>iv</sup>	3.308(1)	Ag1 <sup>iii</sup> -O1	2.541(2)	C11-O5	1.444(3)
Ag1 <sup>ii</sup> -O1	2.263(2)	Ag2-Ag1 <sup>v</sup>	3.221(7)	C11-O4	1.445(4)
Ag2-Ag1	3.238(7)	Ag2-O1 <sup>v</sup>	2.236(3)	C11-O6	1.449(4)
Ag2-Ag1 <sup>vi</sup>	3.308(0)	Ag2-Ag1 <sup>vii</sup>	3.221(7)	N1-C1	1.492(5)
-	-	-	-	C11-O5 <sup>vi</sup>	1.444(3)

Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) x, y, -1+z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -1+x, y, -1+z; (v) 1-x, -y, -z; (vi) x, 0.5-y, z; (vii) -1+x, y, -1+z; (viii) x, y, 1+z; (ix) -1+x, y, z; (x) -x, -y, -z; (xi) -x, -y, -1-z.

Tabelle 85 Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 21 in [°].

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ag2 <sup>i</sup> -Ag1-Ag2 <sup>iv</sup>	125.0(1)	O3 <sup>iv</sup> -Ag1-O1 <sup>ii</sup>	167.2(1)	Ag1 <sup>ii</sup> -Ag2-Ag1 <sup>ix</sup>	180.0(0)
Ag2-Ag1-Ag2 <sup>iv</sup>	113.1(1)	O3 <sup>iv</sup> -Ag1-O2	95.4(1)	Ag1 <sup>ii</sup> -Ag2-Ag1	80.2(1)
Ag1 <sup>v</sup> -Ag1-Ag2 <sup>iv</sup>	61.0(1)	O1 <sup>ii</sup> -Ag1-O2	94.1(1)	Ag1 <sup>ix</sup> -Ag2-Ag1	99.8(1)
Ag1 <sup>v</sup> -Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	64.0(1)	O3 <sup>iv</sup> -Ag1-O1 <sup>vii</sup>	102.5(1)	Ag1-Ag2-Ag1 <sup>x</sup>	180.0(0)
Ag1 <sup>v</sup> -Ag1-Ag2	127.8(1)	O1 <sup>ii</sup> -Ag1-O1 <sup>vii</sup>	82.8(1)	Ag1 <sup>ii</sup> -Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	54.9(1)
Ag2 <sup>i</sup> -Ag1-Ag2	99.8(1)	O2-Ag1-O1 <sup>vii</sup>	106.4(3)	Ag1 <sup>ix</sup> -Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	125.0(9)
O1 <sup>ii</sup> -Ag2-Ag1 <sup>ii</sup>	75.5(1)	O1 <sup>ii</sup> -Ag2-O1 <sup>ix</sup>	180.0(0)	Ag1-Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	113.1(3)
O1 <sup>ix</sup> -Ag2-Ag1 <sup>ii</sup>	104.5(1)	Ag2 <sup>i</sup> -O1-Ag1 <sup>ii</sup>	92.1(1)	Ag1-Ag2-Ag1 <sup>xi</sup>	66.9(1)
O1 <sup>ii</sup> -Ag2-Ag1	44.3(1)	Ag2 <sup>i</sup> -O1-Ag1 <sup>iii</sup>	87.4(1)	Ag1 <sup>x</sup> -Ag2-Ag1 <sup>viii</sup>	66.9(1)
O3 <sup>iv</sup> -Ag1-Ag1 <sup>v</sup>	82.3(1)	O1 <sup>ix</sup> -Ag2-Ag1 <sup>x</sup>	44.3(1)	O2-Ag1-Ag2	53.1(1)
O1 <sup>ix</sup> -Ag2-Ag1	135.7(1)	O2-Ag1-Ag1 <sup>v</sup>	150.2	O2-Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	86.19(6)
O1 <sup>ii</sup> -Ag1-Ag1 <sup>v</sup>	85.2(1)	O1 <sup>vii</sup> -Ag1-Ag1 <sup>v</sup>	103.1(1)	O3 <sup>iv</sup> -Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	82.5(1)
O2-Ag1-Ag2 <sup>iv</sup>	148.7(1)	O1 <sup>ii</sup> -Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	89.8(1)	O3 <sup>iv</sup> -Ag1-Ag2	147.8(1)
O1 <sup>ii</sup> -Ag1-Ag2	43.6(1)	O1 <sup>vii</sup> -Ag1-Ag2 <sup>i</sup>	165.7(1)	O1 <sup>vii</sup> -Ag1-Ag2	83.2(1)

Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) x, y, -1+z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -1+x, y, -1+z; (v) 1-x, -y, -z; (vi) x, 0.5-y, z; (vii) -1+x, y, -1+z; (viii) x, y, 1+z; (ix) -1+x, y, z; (x) -x, -y, -z; (xi) -x, -y, -1-z.

Sämtliche Ag-Ag-Abstände der Ag1-Koordinationssphäre unterscheiden sich. Beim Ag2-Kation lassen sich bezüglich der Bindungslängen Ag2-Ag1-Pärchen bilden. So ist Ag2<sup>iii</sup>-Ag1 = Ag2<sup>i</sup>-Ag1<sup>ii</sup> (3.308(1) Å) und Ag2<sup>i</sup>-Ag1 = Ag2<sup>iii</sup>-Ag1<sup>ii</sup> (3.222(1) Å). Der kürzeste Abstand herrscht zwischen Ag1 und Ag1<sup>ii</sup> (3.012(1) Å). Daraus entsteht für die Verknüpfung der Silberkationen (Ag1, Ag2) ein rhomboedrisches Strukturmotiv (siehe **Abbildung 172**).

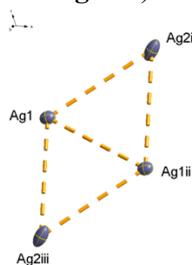
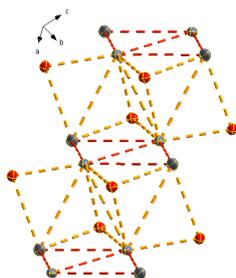


Abbildung 172: Darstellung des Ag1-Ag2-Rhomboeders. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) x, y, -1+z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -1+x, y, -1+z; (v) 1-x, -y, -z.

*Samanamu et al.* konnten dieses Strukturmotiv ebenfalls für die Ag-Kationen in  $\{[Ag_6(AMPA)_4](CF_3SO_3)_2(H_2O)_2\}_n$  beobachten.<sup>[51a,120]</sup> Eine weitere Koordination der Ag1-Kationen wird durch die Nähe der beiden Ag1-Kationen zueinander behindert. **Abbildung 173** zeigt die Vernetzung zwischen den Ag<sub>4</sub>-Rhomboedern. Jedes Ag<sub>4</sub>-Rhomboeder (dunkelorange Bindungen) ist mit einem benachbarten Ag<sub>4</sub>-Rhomboeder über drei zusätzliche Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rhomboeder (gelbe

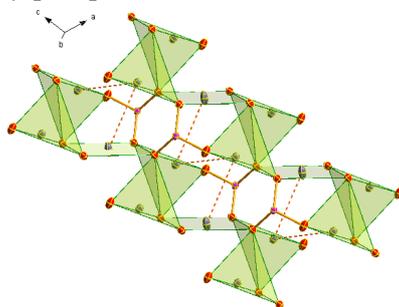
Bindungen) verknüpft. Daraus entsteht ein komplexes, stufenförmiges Netzwerk aus verknüpften  $\text{Ag}_4\text{-Ag}_2\text{O}_2$ -Rhomboederketten parallel zur  $ac$ -Ebene.



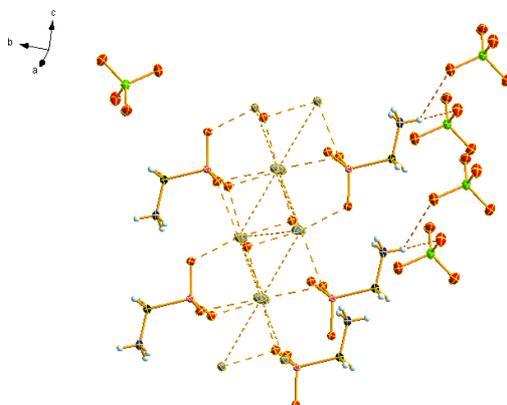
**Abbildung 173:** Darstellung der verknüpften  $\text{Ag}_4\text{-Ag}_2\text{O}_2$ -Rhomboider von 21. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Das  $\text{Ag1}$ -Kation liegt nicht zentral innerhalb des stark verzerrten Tetraeders (**Abbildung 170**) ( $\text{O-Ag-O}$ :  $82.8(1)^\circ$ – $167.2(1)^\circ$ ). Stattdessen ist es wegen der argentophilen Wechselwirkungen und des kurzen Abstandes der  $\text{Ag1-Ag1}$ -Kationen ( $3.012(1)$  Å) seitlich in die  $\text{O1}^{ii}\text{-O1}^{iii}\text{-O3}^i$ -Fläche verschoben. Darüber hinaus würden die Sauerstoffatome mehr Platz benötigen, um die Koordinationssphäre eines idealen Tetraeders zu bilden.

Zwei verzerrte Tetraeder sind durch die  $\text{O1}^{iv}\text{-O1}^v$ -Bindung kantenverknüpft. Gleichzeitig spannen  $\text{O1}^i$  und  $\text{O1}^{iv}$  zusammen mit  $\text{O2}$  und  $\text{O2}^{iii}$  die quadratisch-planare Ebene um  $\text{Ag2}$  auf. Zusätzlich sind sowohl benachbarte Tetraeder als auch Tetraeder der darüber bzw. darunter liegenden Ebene miteinander verknüpft. Zusätzlich sind die Tetraeder mit der quadratisch-planaren Ebene um  $\text{Ag2}$  über die gemeinsamen Sauerstoffatome  $\text{O1}$  und  $\text{O2}$  der Phosphonatgruppe verknüpft. Daraus resultiert eine stufenähnliche Kette entlang der  $c$ -Achse (**Abbildung 174**). Diese zeigt zusätzlich, dass benachbarte Ketten entlang der  $a$ -Achse zum einen durch argentophile Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Ag1}$ - und  $\text{Ag2}$ -Kationen verknüpft und zum anderen durch die Sauerstoffatome ( $\text{O1}$ ,  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}$ ) der Phosphonatgruppe der Aminomethylphosphonataneionen miteinander verbrückt sind.



**Abbildung 174:** Darstellung der verknüpften  $\text{Ag-O}$  Koordinationssphären von 21. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.



**Abbildung 175:** Darstellung des verknüpften  $\text{Ag-O}$ - bzw.  $\text{Ag-Ag-AMPA}$ -Netzwerks von 21. Zusätzlich ist hier die Verknüpfung mit den Perchloratanionen *via* Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Insgesamt zeigt sich, dass das Ag-Salz **21**, wie bereits dargestellt, eine Vielzahl von Analogien zu den Literaturverbindungen besitzt. Ein Unterschied ist, dass die Ag-Ag-Abstände (3.308(0) Å) von **21** etwas länger als die Ag-Ag-Wechselwirkungen (3.1642 Å; 3.268 Å) der erwähnten Literaturverbindungen sind (s.o.). Die argentophilen Wechselwirkungen in **21** sind an manchen Stellen der Verbindung schwächer im Vergleich zu den Literaturverbindungen. Bei den Ag-O-Wechselwirkungen verhält es sich genau andersrum. Die Perchloratanionen sind, wie bereits in den vorherigen Strukturen gesehen, an der Koordination der Silberkationen nicht beteiligt. Stattdessen sind sie auch in diesem Fall für die Verknüpfung der polymeren Ketten bzw. Schichten zuständig (**Abbildung 175**). Nach *Gilli* und *Gilli* können die Wasserstoffbrückenbindungen (**Tabelle 87**) als moderat und schwach eingeordnet werden.<sup>[81]</sup> Die mit Abstand kürzeste H-Brücke ist mit 1.93(4) Å N1-H12 $\cdots$ O2<sup>i</sup>. N1-H12 $\cdots$ O5<sup>iii</sup> ist mit 2.80(5) Å die längste H-Brücke und schwächer als die übrigen Wasserstoffbrückenbindung (1.92(1) Å–2.01(1) Å) der Verbindung ist.<sup>[81]</sup>

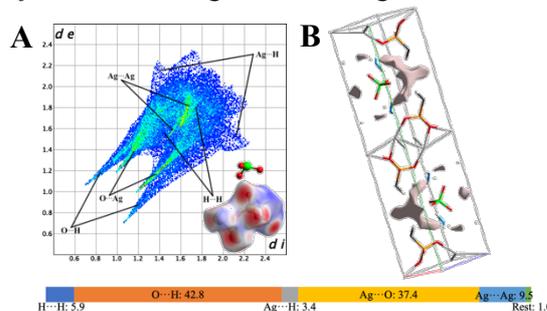
**Tabelle 86: Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 21 in [Å] und in [°].**

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(D-H $\cdots$ A)
N1-H13 $\cdots$ O5 <sup>iii</sup>	0.79(5)	2.55(6)	3.092(1)	127(4)
N1-H13 $\cdots$ O6 <sup>iv</sup>	0.79(5)	2.37(5)	2.961(1)	132(4)
N1-H11 $\cdots$ O3	0.80(5)	2.07(5)	2.794(1)	150(5)
N1-H12 $\cdots$ O5 <sup>iii</sup>	0.85(5)	2.80(5)	2.794(1)	102(4)
N1-H12 $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0.85(5)	1.93(4)	2.759(1)	167(5)

Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) x, y, -1+z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -1+x, y, -1+z; (v) 1-x, -y, -z; (vi) x, 0.5-y, z; (vii) -1+x, y, -1+z; (viii) x, y, 1+z; (ix) -1+x, y, z; (x) -x, -y, -z; (xi) -x, -y, -1-z.

### Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche

Die *Hirshfeld*-Oberfläche für Verbindung **6** (**Abbildung 176**) zeigt, dass die kürzesten Abstände zwischen der Oberfläche der asymmetrischen Einheit und dem benachbarten Atom des nächsten, externen Fragments über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche verteilt sind. Dies bestätigt die Ausbildung des komplexen 3D-Netzwerks der Kristallstruktur von **6**. Der 2D-*fingerprint* Plot zeigt kurze Ag $\cdots$ O-Wechselwirkungen (Ag $\cdots$ O 37.4 %), die als kovalente Bindungen (intermolekulare Wechselwirkungen) für die *Hirshfeld*-Betrachtung vernachlässigt wurden.



**Abbildung 176: In A 2D-*fingerprint* Plot und korrespondierende *Hirshfeld*-Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: *d* intermolekulare Abstände < Summe der *Van-der-Waals*-Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der *Van-der-Waals*-Radien: blau; intermolekulare Abstände  $\approx$  Summe der *Van-der-Waals*-Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von **21**.**

Für die Stabilität und damit den physikalischen Eigenschaften der Verbindung werden am besten die attraktiven, stabilisierenden, Wechselwirkungen, wie die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen und die repulsiven, destabilisierenden, H $\cdots$ H-Wechselwirkungen betrachten. Zu beachten ist, dass die Betrachtung der Wechselwirkungen nur in einem Bereich mit Abständen bis 3 Å ( $d_i + d_e \leq 3$  Å) stattfand. Wechselwirkungen mit Abständen > 3Å wurden in die Betrachtung nicht einbezogen. Der 2D *fingerprint* Plot zeigt die großflächige Verteilung der H $\cdots$ H-Wechselwirkung über die gesamte *Hirshfeld*-Oberfläche, während die O $\cdots$ H-Wechselwirkungen eine erhöhte Populationsdichte (hellblaue bis hellgrüne Farbe) in ihren beiden *Spikes* zeigen. Durch das deutliche Überwiegen der

stabilisierenden O··H-Wechselwirkungen gegenüber den repulsiven H··H-Wechselwirkungen hat die Struktur einen guten, stabilen Zusammenhalt.

Zusätzlich wurden die Lücken der Verbindung dargestellt, die wie sich in **Abbildung 176B** zeigt, nur punktuell in der Struktur verteilt sind und keine Verbindung untereinander haben. Das Volumen der Lücken und der Elementarzelle, die Oberfläche der Lücken und die damit einhergehende Porosität sind in **Tabelle 88** zusammengefasst.

Die Porosität [%] ist der Quotient von  $V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$  und  $V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$ . Der Inhalt der Elementarzellen wurde als Stabmodell dargestellt, damit die dargestellten Lücken leichter erkennbar sind.

**Tabelle 87: Volumen in [Å<sup>3</sup>], Oberfläche in [Å<sup>2</sup>], Volumen in [Å<sup>3</sup>] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 21.**

Verbindung	$V_{\text{Lücken}} [\text{Å}^3]$	$O_{\text{Lücken}} [\text{Å}^2]$	$V_{\text{Zelle}} [\text{Å}^3]$	Porosität [%]
<b>21</b>	22.78	109.45	628.62(4)	3.624%

#### 4.4 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war die Entwicklung einer allgemeinen Synthesestrategie für Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonate und die strukturelle Untersuchung der dargestellten Komplexe. Die entwickelte Synthesestrategie (A), die einen verlässlichen, gruppenübergreifenden Zugang zu Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonate-Komplexen bietet, beruht auf der Umsetzung von *AMPA* mit Metallperchloraten, Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ), in Wasser. Die Perchloratverbindungen wurden wegen ihrer Eigenschaft als nicht nucleophile Anionen und  $\text{NEt}_3$  als nicht nucleophile (Hilfs-)Base ausgewählt.

Messbare Kristalle wurden durch Verdunstung des Lösemittels oder durch das Eindampfen eines leichter flüchtigen Lösemittels (Konterlösemittel), also Dampfdiffusion gewonnen (hier Wasser mit Dioxan als Konterlösemittel). Die Darstellung der Alkali-*AMPA*-Komplexe bildet eine Ausnahme in dieser Synthesestrategie. Hier wurden die jeweiligen Hydroxide statt der entsprechenden Perchlorate verwendet.

Es zeigt sich, dass an der Koordination sämtlicher Kationen ausschließlich die Phosphonatgruppen der Aminophosphonate beteiligt sind, während die Aminogruppen vollständig protoniert vorliegen und deshalb die Kationen nicht mit komplexieren. Die Kationen sind tetraedrisch von vier (**10**, **19**, **20**), oktaedrisch von 6 (**13**, **14**, **16**, **17**, **18**) oder 8 (**12**, **15**) Sauerstoffatomen koordiniert. Unabhängig ihrer Koordinationssphären lassen sich sowohl bei einwertigen als auch zweiwertigen Kationen ein analoger 2D- und 3D-Strukturaufbau und eine Aufgabenverteilung zwischen Phosphonat- und Aminogruppe des Anions erkennen. Es bilden sich zunächst alternierende Metall-Aminophosphonat-Ketten. Benachbarte Ketten werden ausschließlich über die O-Atome der Phosphonatgruppe miteinander verbrückt. Die daraus resultierenden Schichten werden ebenfalls über die Phosphonatgruppe zu einer komplexen 3D-Struktur verknüpft. Diese wird zusätzlich über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Hier dienen die Aminogruppen der Anionen als H-Brücken-Donatoren. Eine besondere Rolle nimmt hier die Ag-Struktur ein. Hier werden die Kationen sowohl von O- als auch von Ag-Atomen (Koordinationszahlen 8, 10) koordiniert. Aus dem Zusammenspiel der argentophilen Ag-Ag-Wechselwirkungen und den attraktiven, ionischen Ag-O-Wechselwirkungen entsteht ein bemerkenswertes, komplexes 3D-Netzwerk. Die Perchloratanionen, die durch den Syntheseweg in die Reaktionen eingespeist werden, sind in keiner der gezeigten Strukturen an der Koordination der Kationen beteiligt. Es zeigt sich jedoch, dass es Verbindungen (**15**, **16**, **18**, **21**) gibt, bei denen die Perchloratanionen als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor eine bedeutende Rolle für die Verknüpfung, also den Aufbau, des 3D-Netzwerks spielen. Dem gegenüber stehen Verbindungen (**13**, **20**), bei denen die Perchloratanionen nicht einmal in der Struktur enthalten sind, obwohl die Metallperchlorate eingesetzt wurden.

## 5 Phosphonsäuren und das SARS-CoV-2-Virus

### 5.1 Allgemeines

Seit dem Ausbruch des SARS-CoV-2-Virus im Dezember 2019 in Wuhan sind fast drei Jahre vergangen. Fast 36 Monate, in denen sich die Welt grundlegend verändert hat. Monate, die Mediziner\*innen und Pfleger\*innen Tag für Tag Höchstleistungen abverlangten und in denen Forscher\*innen händeringend nach Medikamenten und Wirkstoffen suchten, um die Pandemie einzudämmen. Zunächst hieß das primäre Ziel, die Symptome zu lindern, das Überleben der Patienten zu sichern und eine langfristige „*Long-Covid*“-Behandlungsstrategie zu entwickeln. Das langfristige Ziel war jedoch, abgesehen von präventiven Maßnahmen wie beispielsweise einer Impfung, Wirkstoffe zur erfolgreichen Therapie gegen das SARS-CoV-2-Virus zu entwickeln.

Zu Beginn weckten bereits zugelassene Wirkstoffe, wie *Remdesivir*, *Ritonavir* und *Chloroquin* die Aufmerksamkeit. Ursprünglich wurden diese Wirkstoffe als Medikamente gegen Krankheiten wie das *Ebola*-Virus, *HIV*-Infektionen und *AIDS*. *Chloroquin* wurde als Antiprotozoikum gegen *Malaria* und *Lupus erythematosus* eingesetzt.

Am 25.06.2020 ließ der Humanarzneimittelausschuss (*human medicines committee, CHMP*) der Europäischen Arzneimittel-Agentur (*European Medicines Agency's, EMA*) den Wirkstoff *Remdesivir* (*Veklury*®) für die Behandlung von Lungenentzündungen mit zusätzlicher Sauerstoffunterstützung bei mit SARS-CoV-2 infizierten Erwachsenen und Heranwachsenden ab einem Alter von 12 Jahren zu.<sup>[121]</sup>

Antivirale Medikamente können als Virustatika grundsätzlich einen Virus nur abschwächen, aber nie vollständig unschädlich machen. Weitere Herausforderungen einer antiviralen Therapie stellen folgende Punkte dar:<sup>[74]</sup>

- Die Wirkstoffe müssen für eine antivirale Aktivität in ausreichender inhibitorischer Konzentration in die Wirtszellen eindringen. Daraus resultiert die Beeinträchtigung der Wirtszellfunktionen.
- Antivirale Medikamente sind gegenüber nicht-replizierenden Viren unwirksam. Sie können meist nur die aktive Replikation hemmen.
- Die virale Replikation wird nach dem Absetzen des Medikaments fortgesetzt, so dass eine dauerhafte Anwendung erforderlich sein kann.
- Antivirale Wirkstoffe inhibieren meist nur ein spezifisches virales Protein bzw. Enzym. Folglich kann eine Mutation beispielsweise eine Punktmutation – das Austauschen, Entfernen oder Einfügen einer einzelnen Base der DNA – in einem einzigen viralen Gen zu einer Resistenz gegen den jeweiligen Wirkstoff führen.
- Die Applikation antiviraler Wirkstoffe erfolgt in der Regel erst nach klinischer Manifestation. Viele Zellen sind wegen der weit fortgeschrittenen viralen Replikation zu diesem Zeitpunkt irreversibel geschädigt.<sup>[74b]</sup>

Die Realisierung einer wirksamen Behandlung, in Kombination mit einer nebenwirkungsarmen antiviralen Therapie, ist somit oftmals nicht umsetzbar. Der Ansatz aller antiviraler Medikamente ist die Inhibition bestimmter Schritte des viralen Replikationszyklus.

Ein viraler Replikationszyklus besteht aus mehreren Schritten:<sup>[122]</sup>

- Andocken des Virus an die Oberflächenproteine der Wirtszelle
- Penetration in die Wirtszelle
- Uncoating – Freisetzung – des viralen Genoms
- Replikation und Transkription des viralen Genoms
- Assemblierung – Zusammenbau bzw. Reifung – und Freisetzung von Viruspartikeln

Die folgende Tabelle (**Tabelle 100**) gibt einen kurzen, beispielhaften Überblick über antivirale Wirkstoffe und den entsprechenden, inhibiert Replikationszyklusschritt.

**Tabelle 100: Überblick über den viralen Replikationszyklus und antivirale Wirkstoffe.**<sup>[74,123]</sup>

Replikationsschritt	Mechanismus/Enzyme	Virusstatikum
Andocken und Penetration	Entry- und Penetrations-Inhibitoren	<i>Maraviroc</i>
Uncoating	Penetrations-Inhibitoren	<i>Amantadin</i>
Replikation	DNA-(RNA)-Polymerase-Inhibitoren RNA-Polymerase-Inhibitoren Reverse-Transkriptase-Inhibitoren	<i>Acyclovir, Foscarnet</i> <i>Remdesivir, Tenofovir</i>
Freisetzung	Neuraminidase-Inhibitoren	<i>Zanamivir, Oseltamivir</i>

## 5.2 Überblick über den Stand der Forschung

Im Dezember 2020 wurde der erste Impfstoff in der *Europäischen Union* zugelassen, weitere folgten wenig später (**Tabelle 101**). Diese greifen auf verschiedene Wirkungs-Mechanismen zurück. Diese können aber bis heute nicht vollständig vor eine Infektion mit dem Virus schützen, sondern tragen vor allem zu einer Abmilderung schwerer Symptome und Krankheitsverläufen bei.

**Tabelle 101: Überblick über die in der Europäischen Union zugelassenen Impfstoffe.**

Impfstoff	Impfstoff-Typ	Unternehmen	Zulassung
<i>Comirnaty</i>	mRNA	BioNTech and Pfizer	21/12/2020
<i>Spikevax</i>	mRNA	Moderna Biotech Spain S.L.	06/01/2021
<i>Vaxzevria</i>	Vektor (Adenovirus)	AstraZeneca AB	29/01/2021
<i>COVID-19 Vaccine Janssen</i>	Vektor (Adenovirus)	Janssen-Cilag International NV	11/03/2021
<i>Nuvaxovid</i>	Protein	Novavax CZ, a.s.	20/12/2021

Zusätzlich wurde im Juli 2020 das erste Medikament (*Veklury*®) in der Europäischen Union zugelassen. Weitere, vor allem auf Antikörpern basierende, Medikamente folgten kurze Zeit später. **Tabelle 102** gibt eine Übersicht über die in der *EU* zugelassenen Medikamenten und ihren Wirkungsmechanismus.

**Tabelle 102: Überblick über die in der Europäischen Union zugelassenen antiviralen Medikamente.**

Medikament (Wirkstoff)	Wirkungsmechanismus	Zulassung
<i>Veklury (Remdesivir)</i>	Inhibition viraler RNA-Polymerasen	03/07/2020
<i>Ronapreve (Casirivimab/Imdevimab)</i>	Zwei monoklonale IgG1-Antikörper	12/11/2021
<i>Regkirona (Regdanvimab)</i>	Monoklonaler IgG1-Antikörper	12/11/2021
<i>RoActemra (Tocilizumab)</i>	Interleukin-6-Rezeptor-Antagonist	07/12/2021
<i>Kineret (Anakinra)</i>	Interleukin-1-Rezeptorantagonist	17/12/2021
<i>Xevudy (Sotrovimab)</i>	Antikörper gegen virales <i>Spike</i> -Protein	17/12/2021
<i>Paxlovid (PF-07321332 /Ritonavir)</i>	Kombination zweier Virustatika	28/01/2022

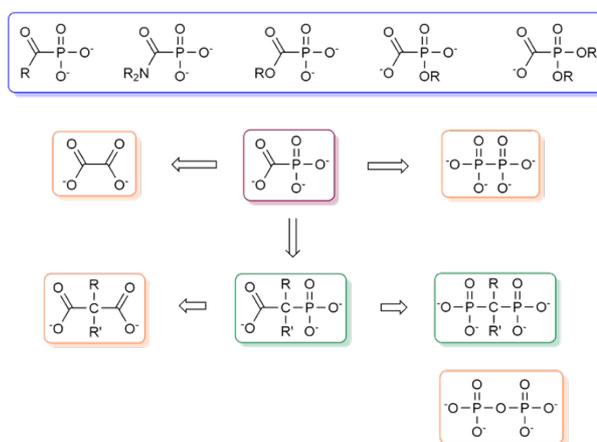
Wie sich zeigt, ist *Remdesivir* der einzige Wirkstoff, der auf der Inhibition der viralen RNA-Polymerase durch die Umwandlung zu einem phosphathaltigen Nucleosidanalogen (*ATP*) basiert. Aufgrund des während dieser Arbeit gesammelten Wissens und Verständnisses für *Foscarnet* und biologisch aktiven (Amino)Phosphonaten im Allgemeinen, eröffnete sich die Möglichkeit das Wissen anzuwenden und für die Suche nach biologisch aktiven (Amino)Phosphonaten gegen SARS-CoV-2 einzusetzen.

## 5.3 Herangehensweise und Ergebnisse

Die erste Überlegung war, ob *Foscarnet*, als bereits bekannter, zugelassener und wirksamer antiviraler Wirkstoff, gegen Corona eingesetzt oder zumindest sein Wirkungsmechanismus, ähnlich wie bei *Remdesivir*, übertragen werden kann. Der Wirkungsmechanismus von *Foscarnet* und *Remdesivir* beruht, wie bereits erwähnt, auf der Inhibition der viralen Polymerase. Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes von *Foscarnet*, wurde dessen Strukturmotiv als Leitstruktur (*lead structure*) für einen

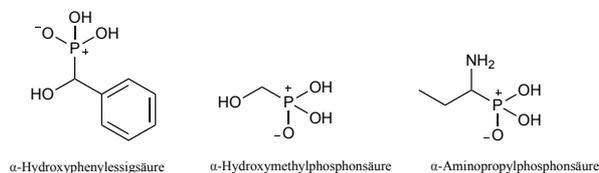
potentiellen Anti-SARS-CoV-2-Wirkstoff ausgewählt. In Kooperation mit Frau Dr. Schneider (Department Chemie, LMU) konnte über Computer modulierte Darstellungen (*structure based drug design*) bestätigt werden, dass das Phosphonoformiatanion in die Bindestelle der Polymerase passt, aber das Bindungsverhalten durch strukturelle Veränderungen, zum Beispiel andere Reste, optimiert werden könnte. Darauf basierend wurde mithilfe von weiteren Simulationen ein Screening nach zusätzlichen geeigneten Gruppen durchgeführt.

Ausgehend vom Phosphonoformiatanion (roter Rahmen) wurden verschiedene, verwandte Struktur motive und ihre Kombinationsmöglichkeiten skizziert und in **Abbildung 129** dargestellt. Es zeigt sich hier erneut die enorme strukturelle Variationsbreite des Phosphonoformiat-Strukturmotivs. So führen kleinste strukturelle Veränderungen bereits zu carbonsäurefreien Diphosphonsäuren (gelber Rahmen) oder zu phosphonsäurefreien Dicarbonsäuren (gelber Rahmen). Ebenso lässt sich beides zu einer Kombination zusammenfügen und man erhält Phosphonsäuren mit zwei Carbonsäuren bzw. Diphosphonsäuren mit einer Carbonsäure. Um jedoch möglichst nahe an der strukturellen Einfachheit und damit möglichst nahe am Phosphonoformiatanion zu bleiben, wurden zunächst die Struktur motive im blauen Kasten ausgewählt.



**Abbildung 129:** Darstellung möglicher Struktur motive.

Daraus resultierend wurden 6 Phosphonsäuren ausgewählt, die anschließend in den Arbeitsgruppen von Frau Dr. Schneider (Department Chemie, LMU) und Herrn Dr. Roidl (Department Pharmazie, LMU) auf ihre Eigenschaften untersucht wurden. Aus diesen untersuchten Phosphonsäuren konnten schließlich drei Verbindungen herausgearbeitet werden, die eine leichte (1-Aminopropylphosphonsäure) bis vollständige (Hydroxyphenylmethylphosphonsäure, Hydroxymethylphosphonsäure) inhibitorische Aktivität in Bezug auf die Polymerase des SARS-CoV-2 Virus in einem *Primer Extension Assay* zeigten (**Abbildung 130**). Diese wurden anschließend noch cytotoxisch untersucht. Hier bestätigte die Hydroxymethylphosphonsäure ihre vielversprechenden Eigenschaften.



**Abbildung 130:** Strukturformeln der untersuchten Phosphonsäuren.

## 6 (Amino)Bisphosphonsäuren

### 6.1 Allgemeines

Seit Ende der fünfziger Jahre hat die Forschung im Bereich der Polyphosphonate und besonders im Bereich der Diphosphonate enorm zugenommen. Zunächst konzentrierte sich die Forschung auf die, durch den Waschmittelsektor der chemischen Industrie hervorgerufene, Eutrophierung (Überdüngung)

der Gewässer. Obwohl die Phosphate der Waschmittel nicht den Hauptbestandteil der Phosphate in Gewässern ausmachten, betrieben die chemische Industrie und Forschung einen enormen Aufwand um der Umweltverschmutzung, dem Tier- und Pflanzensterben durch Eutrophierung der Gewässer entgegenzuwirken.<sup>[89,124]</sup> Es zeigte sich, dass Polyphosphonate die Eigenschaften der Triphosphate in Bezug auf ihre Waschmittelfähigkeit besitzen, aber im Gegensatz zu Phosphaten keine Wasser-Eutrophierung hervorrufen. Abgesehen von der ausgeprägten Komplexationsfähigkeit der Polyphosphonate – vor allem wenn eine geminale Diphosphonat- oder eine Phosphona-Carboxylat-Gruppe im Molekül enthalten ist – wurde entdeckt, dass viele der Verbindungen eine Threshold-Eigenschaft besitzen. Als Threshold-Eigenschaft wird die Fähigkeit eines Komplexbildners bezeichnet, die Ausfällung von Verbindungen aus übersättigten Lösungen zu hemmen oder zumindest zu verzögern.<sup>[125]</sup>

Des Weiteren erkannte man schnell, dass die Eigenschaften der Diphosphonate auch auf anderen Gebieten eingesetzt werden können und so entwickelten sich Bisphosphonate zu etablierten Wirkstoffen in der Medizin. Strukturell betrachtet, stellen Diphosphonate die Analoga zu Diphosphaten dar. Chemisch betrachtet und damit letztlich biologisch relevant, unterscheiden sich die P-O-P- bzw. die P-C-P-Bindung. So ist die P-O-P-Bindung des Diphosphats im Vergleich zur P-C-P-Bindung von Diphosphonaten deutlich instabiler bezüglich chemischer bzw. enzymatischer Hydrolyse. So kann beispielsweise eine metabolische Knochenstörungen mit einem Wirkstoff, der P-O-P-Bindung enthält, nicht behandelt werden.

Aufgaben des Pyrophosphats im menschlichen Organismus sind zum Beispiel die Regulierung der Hydroxyapatit-Auflösung im Knochen oder der Schutz von Nieren und Arterien vor Verkalkung.

Diphosphonate werden in der Medizin als Wirkstoffe bei metabolischen Knochenerkrankungen mit einer gesteigerten Osteoklastenaktivität, also den knochenabbauenden Zellen, wie

- Tumorassoziierte Hypercalcämie
- Tumorosteolyse
- Morbus Paget
- Postmenopausale und glucocorticoid-induzierte Osteoporose
- Ossifikationen

und als Regulatoren des Calciumstoffwechsels eingesetzt.<sup>[124]</sup>

Studien zeigen, dass Bisphosphonate wirksam auch als Frühtherapie gegen Osteoporose eingesetzt werden können, um so einen Knochenabbau und daraus resultierende Knochenbrüche zu verhindern. Es zeigte sich hier aber auch die Abhängigkeit der biochemischen Stoffwechselwege von beispielsweise Calcium. Der Wirkungsmechanismus beruht auf der hohen Affinität zum Hydroxylapatit der Knochenmatrix.<sup>[124]</sup>

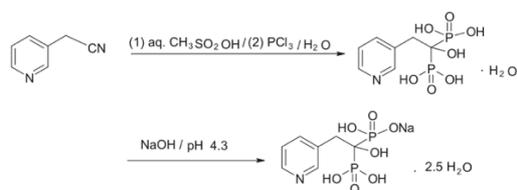
Einfache Bisphosphonate wie *Clodronat* oder *Etidronat* destabilisieren die Osteoklasten Homöostase durch die Umwandlung in ein *ATP*-ähnliches Molekül. Dieses Molekül dient in der Folge als Inhibitor *ATP*-abhängiger Enzyme und grundsätzlicher Prozesse. Daraus resultiert die Apoptose der Osteoklasten und somit eine Inhibition des osteoklastischen Knochenabbaus.<sup>[124]</sup> *Alendronat* und *Zolendronat* beispielsweise zählen zu der Gruppe der stickstoffhaltigen Bisphosphate. Ihr Mechanismus läuft über die Inhibition des Enzyms *Farnesylpyrophosphatsynthase*. Daraus resultiert eine Osteoklasten-Dysfunktion und somit eine Verminderung des Knochenabbaus. Vor kurzem wurden auch antitumorale Eigenschaften bei Weichteil-Primärtumoren beschrieben.<sup>[124]</sup>

## 6.2 Stand der Technik

Es gibt viele unterschiedliche Syntheserouten für Bisphosphonsäuren. Die Synthesen sind zum Teil sehr aufwendig, bestehen zudem aus vielen Zwischenschritten.

So verwendete *Motaleb et al.* 2016 beispielsweise für die Synthese von Risedronsäure (1-Hydroxy-2-(3-pyridyl)ethylidenebisphosphonsäure) ein Gemisch aus wässriger Methansulfonsäure

und 3-Pyridinacetonitril, das nach Erhitzen mit Phosphortrichlorid versetzt wurde (**Abbildung 177**).<sup>[126]</sup>



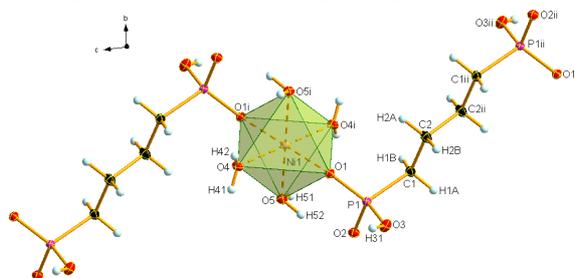
**Abbildung 177:** Synthese von Risedronsäure nach *Motaleb et al.*<sup>[126]</sup>

Diese Bisphosphonsäure setzte er dann ein um  $^{99m}\text{Tc}(\text{NaBH}_4)$ -risedronat und  $^{99m}\text{Tc}(\text{Sn})$ -risedronat Komplexe darzustellen. Solche Komplexe finden bei der Bekämpfung von Knochenkrebs Anwendung. In der Literatur werden Metall-Bisphosphonat-Komplexe vor allem bei der Entwicklung nanoporöser Materialien, wie *metal-organic frameworks (MOFs)* beschrieben. So stellen *Bein et al.* ein  $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit einer komplexen, kanalähnlichen 3D-Struktur.<sup>[112]</sup> Diese besteht aus, miteinander verknüpften,  $\text{Ba}(1)\text{O}_8$ - und  $\text{Ba}(2)\text{O}_{10}$ -Polyedern. *Bein et al.* bestätigten in diesem Zusammenhang die entscheidende Rolle des pH-Werts bei Synthese von Metall-(Bis)Phosphonat-Komplexen.<sup>[112]</sup> *Lopez-Perez et al.* setzen sich mit selbstheilenden (*self-healing*) Hydrogelen, die auf der Komplexbildung von Calcium mit bisphosphonatfunktionalisierten Polymeren beruhen, auseinander.<sup>[127]</sup> Hydrogele finden beispielsweise Anwendung im Bereich der Geweberegeneration und der Wirkstoffverabreichung.<sup>[127]</sup>

## 6.2.1 Allgemein

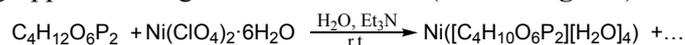
Aus den Salz-Metathese-Reaktionen unter anderem mit 1,4-Butandiphosphonsäure, 1,5-Pentandiphosphonsäure und 1,6-Hexandiphosphonsäure konnten keine kristallinen Produkte isoliert werden. Deswegen wurden die oben beschriebenen Synthesewege A–C angewendet. Die Nickelverbindung ist bisher die einzige Verbindung, die über Syntheseweg A kristallin isoliert werden konnte.

### 6.2.1.1 Synthese von $\text{Ni}([\text{C}_4\text{H}_8(\text{PO}_2(\text{OH}))_2][\text{H}_2\text{O}]_4)$ (22)



**Abbildung 178:** Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 22. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -1-z$ .

Die Verbindung kristallisiert aus der Umsetzung von 1,4-Butandiphosphonsäure (*BBP*, *1,4-Butanebisphosphonic acid*) mit  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nach dem oben beschriebenen Syntheseweg A in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  als grün-blaue Stäbchen (**Abbildung 179**).



**Abbildung 179:** Reaktionsgleichung für die Synthese von Ni-1,4-Butandiphosphonat.

Pro Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Nickelkation, das halbesetzt ist und damit eine spezielle Lage einnimmt, einem halben 1,4-Butandiphosphonats und zwei Kristallwasser. Die erweiterte asymmetrische Einheit ist in **Abbildung 178** gezeigt. Zur besseren Veranschaulichung wurde nur ein 1,4-Butandiphosphonat und die koordinierenden Atome beschriftet.

Das Nickelkation wird symmetrisch von 6 Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Vier der O-Atome ( $\text{O}_4, \text{O}_4^i, \text{O}_5, \text{O}_5^i$ ) gehören zu Wassermolekülen, die restlichen zwei O-Atome ( $\text{O}_1, \text{O}_1^i$ )

gehören jeweils zu einem der beiden Bisphosphonatanionen. Die Koordinationsgeometrie entspricht einem Oktaeder, sodass die O-Ni-O Bindungswinkel etwa  $90^\circ$  für cis-stehende Sauerstoff-Atome und  $180^\circ$  für trans-positionierte O-Atome betragen. Die P-O-Bindungen liegen in einem Bereich von 1.523(1) Å bis 1.567(1) Å. Die O-P-O-Winkel liegen in einem entsprechen, ebenso wie die Bindungswinkel den Literaturwerten, für  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des *BBPA*-Liganden und der koordinierenden Wassermolekülen sind in **Tabelle 89** und **Tabelle 90**.

**Tabelle 88:** Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von **22** in [Å].

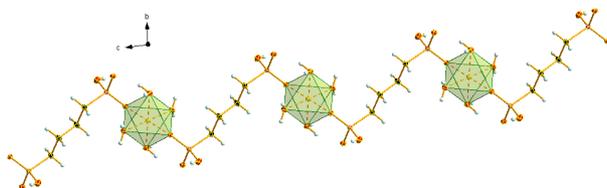
Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ni1-O1	2.130(1)	P1-O1	1.530(1)
Ni1-O4	2.036(1)	P1-O2	1.523(1)
Ni1-O5	2.055(1)	P1-O3	1.567(1)
Ni1-O1 <sup>i</sup>	2.130(1)	P1-C1	1.792(1)
Ni1-O4 <sup>i</sup>	2.036(1)	C1-C2	1.531(1)
Ni1-O5 <sup>i</sup>	2.055(1)	C2-C2 <sup>ii</sup>	1.527(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -1-z$ .

**Tabelle 89:** Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **22** in [°].

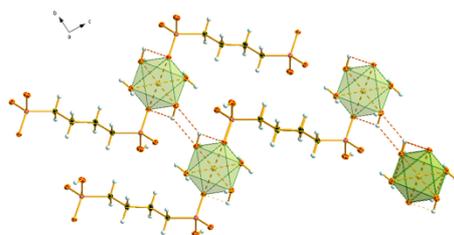
Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
O1-Ni1-O1 <sup>i</sup>	180.0(2)	O1-Ni1-O5 <sup>i</sup>	89.0(1)
O4-Ni1-O4 <sup>i</sup>	180.0(2)	O4-Ni1-O5	90.4(1)
O5-Ni1-O5 <sup>i</sup>	180.0(2)	O4-Ni1-O5 <sup>i</sup>	89.6(1)
O1-Ni1-O5	91.0(1)	O4-O5-O4 <sup>i</sup>	89.5(1)
O1-Ni1-O4	89.5(1)	O1-O5-O1 <sup>i</sup>	92.1(1)
O1-Ni1-O4 <sup>i</sup>	90.5(1)	O1-O4-O1 <sup>i</sup>	92.6(1)
O2-P1-O1	112.0(1)	P1-O1-Ni1	125.5(1)
O2-P1-O3	110.0(1)	C2-C1-P1	115.0(1)
O1-P1-O3	110.5(1)	O2-P1-C1	108.3(1)
O1-P1-C1	111.9(1)	O3-P1-C1	103.8(1)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -1-z$ .



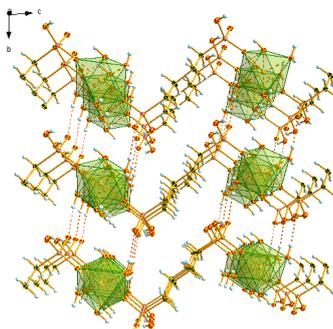
**Abbildung 180:** Darstellung der zick-zack-förmigen Kation-Anion-Verknüpfung in **22**. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Durch die Verbrückung der  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder *via* Butanbisphosphonatanionen entsteht, wie in **Abbildung 181** gezeigt, eine eindimensionale, stufenähnliche Kette. Diese stufenförmigen Ketten sind entlang der *b*-Achse übereinandergestapelt und durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Daraus resultiert eine schichtähnliche Struktur in der *bc*-Ebene.



**Abbildung 181:** Darstellung der Verknüpfung benachbarter Kation-Anion-Ketten *via* Wasserstoffbrückenbindungen in **22**. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Schichten sind, wie in **Abbildung 182** dargestellt, entlang der *a*-Achse übereinandergestapelt. Durch die Verknüpfung *via* Wasserstoffbrückenbindungen (O4-H1 $\cdots$ O1, und O5-H51 $\cdots$ O1) entsteht ein symmetrisches, kanalähnliches Netzwerk.



**Abbildung 182:** Darstellung des 3D-Netzwerks von **22** entlang der *a*-Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Tabelle 91** aufgelistet. Alle der Wasserstoffbrückenbindungen können nach *Gilli* und *Gilli* moderaten Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden.<sup>[81]</sup> Nach unserem Kenntnisstand ist die hier gezeigte Struktur die erste Kristallstruktur eines 1D-Koordinationspolymers bestehend aus Nickel und *BBPA*. Ein ähnlicher 1D-Komplex wurde von *Fu et al.* synthetisiert, wobei hier ein Kupferkation das Metallzentrum des Komplexes bildet.<sup>[128]</sup> Das dort beschriebene Koordinationspolymer zeigt eine ähnliche Struktur wie die hier gezeigte Verbindung. Auch hier verknüpft *BBPA* CuO<sub>4</sub>-Quadrate zu einer stufenförmigen Kettenstruktur. Es wurde ebenfalls ein null-dimensionaler Nickelkomplex bestehend aus [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [HO<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>H]<sup>2-</sup> Einheiten und zwei freien Wassermolekülen synthetisiert.<sup>[128]</sup>

**Tabelle 90:** Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen von **22** in [Å] und in [°].

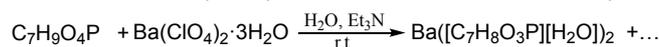
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(D-H $\cdots$ A)
O4-H42 $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0.73(3)	2.09(3)	2.784(1)	161(3)
O5-H52 $\cdots$ O1	0.82(3)	2.67(2)	2.990(2)	105(2)
O4-H41 $\cdots$ O2	0.7728	1.93(3)	2.684(2)	170(3)
O4-H42 $\cdots$ O5 <sup>iii</sup>	0.73(3)	2.70(3)	3.003(1)	108(2)
O5-H52 $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0.82(3)	2.74(2)	2.884(2)	105(2)
O5-H51 $\cdots$ O2	0.82(3)	1.89(2)	2.684(2)	161(2)

Symmetrie-Operationen: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -1-z$ ; (iii)  $1+x, y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, -z$ .

Die  $\alpha$ -Hydroxyphenylphosphonsäure gehört, neben  $\alpha$ -Aminopropylphosphonsäure und  $\alpha$ -Hydroxymethylphosphonsäure, zu den drei Verbindungen, die, wie in **Kapitel 5** gezeigt, eine vielversprechende, inhibitorische Wirkung gegen die Polymerase des SARS-CoV-2 Virus besitzen. Daraus resultierte die Motivation auch diese Verbindung hinsichtlich ihrer Komplexationseigenschaften zu untersuchen.

### 6.2.1.2 Synthese von Ba([C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P][H<sub>2</sub>O])<sub>2</sub> (**23**)

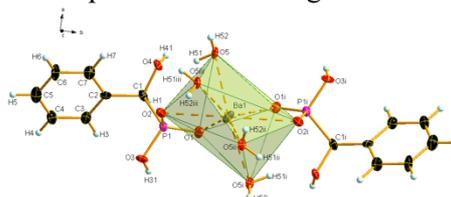
Das Barium- $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonat wurde aus der Umsetzung von  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonsäure mit Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Et<sub>3</sub>N in H<sub>2</sub>O erhalten (**Abbildung 183**).



**Abbildung 183:** Reaktionsgleichung für die Synthese von Ba([C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P][H<sub>2</sub>O])<sub>2</sub> (**23**).

Messbare Kristalle wurden nach etwa einer Woche über Dampfdiffusion aus Wasser mit Methanol als Konterlösemittel erhalten. Das Bariumsalz **23** kristallisiert als farblose Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe *Aba2*. Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Bariumkation, einem einfach protonierten  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonsäure-(*HBPA*)-Molekül und einem Kristallwasser. In **Abbildung 184** ist

die erweiterte asymmetrische Einheit dargestellt. Für die bessere Übersicht ist nur das *HBPA*-Molekül der asymmetrischen Einheit, sowie hauptsächlich die übrigen koordinierenden Atome beschriftet.



**Abbildung 184: DIAMOND-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 23. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, 2-y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $1.5-x, y, -1.5+z$ .**

Das Ba-Kation wird von 8 Sauerstoffatomen koordiniert, wobei vier O-Atome ( $O5, O5^i, O5^{ii}, O5^{iii}$ ) von Wassermolekülen und vier O-Atome von den zwei Phosphonatgruppen des Anions stammen. Diese Phosphonatgruppen agieren hier also als zweizählige Chelatliganden. Die Koordinationsgeometrie des Kations kann als Dodekaeder beschrieben werden. Die Ba-O-Abstände liegen im Bereich von  $2.800(2) \text{ \AA} - 2.927(1) \text{ \AA}$  und damit im selben Bereich wie die Abstände des Bariumkomplexes  $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ :  $2.630(3) \text{ \AA} - 2.960(9) \text{ \AA}$ .<sup>[112]</sup>

Die O-Ba-O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von  $52.2(1)^\circ$  bis  $166.8(1)^\circ$  und damit in einem ähnlichen Bereich wie die O-Ba-O-Bindungswinkel in  $[\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  mit  $52.1(1)^\circ$  bis  $152.7(1)^\circ$ .<sup>[112]</sup> Der  $[\text{O1-Ba1-O2}]$ -Greifwinkel des Liganden (*bite angle*) beträgt  $52.2(1)^\circ$ . Die drei P-O-Bindungen zeigen deutliche Längenunterschiede. Die kürzeste Bindung stellt die P1-O1-Bindung mit  $1.503(1) \text{ \AA}$  dar, was auf eine  $\text{P}^+\text{-O}^-$ -Bindung schließen lässt. Die P1-O2-Bindung beträgt knapp  $1.526(1) \text{ \AA}$ , koordiniert ebenfalls wie O1 der P1-O1-Bindung das Ba1-Kation und kann einer P-O-Bindung zugeschrieben werden. Die längste der drei Bindungen ist mit  $1.569(1) \text{ \AA}$  die P1-O3-Bindung. Bei dieser ist als einzige Bindung das Sauerstoffatom noch protoniert. Alle drei P-O-Bindungslängen entsprechen den Literaturwerten für P-O-Bindungen in  $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ .<sup>[129]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den **Tabelle 92** und **Tabelle 93** zusammengefasst.

**Tabelle 91: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 23 in [Å].**

Verbindung	[Å]	Verbindung	[Å]
Ba1-O1	2.927(1)	C1-O4	1.429(1)
Ba1-O2	2.800(1)	C1-C2	1.502(1)
Ba1-O5	2.915(1)	C2-C3	1.411(1)
Ba1-O5 <sup>ii</sup>	2.889(1)	C3-C4	1.373(1)
P1-O1	1.503(1)	C4-C5	1.387(1)
P1-O2	1.526(1)	C5-C6	1.395(1)
P1-O3	1.569(1)	C6-C7	1.366(1)
P1-C1	1.828(1)	C2-C7	1.394(1)

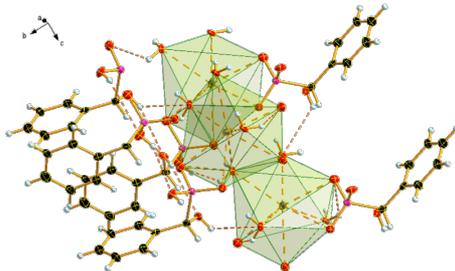
Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, 2-y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $1.5-x, y, -1.5+z$ .

**Tabelle 92: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 23 in [°].**

Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]	Verbindung	[°]
$\text{O2}^i\text{-Ba1-O2}$	166.8(1)	$\text{O1}^i\text{-Ba1-O1}$	68.1(1)	$\text{O2}^i\text{-Ba1-O1}^i$	52.2(1)	C2-C1-P1	113.5(1)
$\text{O2}^i\text{-Ba1-O5}^{ii}$	75.9(1)	O1-P1-O2	112.7(1)	$\text{O2-Ba1-O1}^i$	115.0(1)	C4-C5-C6	119.4(1)
$\text{O2-Ba1-O5}^{ii}$	115.9(1)	O1-P1-O3	112.5(1)	$\text{O5}^{ii}\text{-Ba1-O1}^i$	127.2(1)	C4-C3-C2	120.4(1)
$\text{O5}^{ii}\text{-Ba1-O5}^{iii}$	64.5(1)	O2-P1-O3	107.6(1)	$\text{O5}^{iii}\text{-Ba1-O1}^i$	142.8(1)	C7-C2-C3	117.5(1)
$\text{O2}^i\text{-Ba1-O5}^i$	69.9(1)	O1-P1-C1	110.8(1)	$\text{O5}^i\text{-Ba1-O1}^i$	73.9(1)	C7-C2-C1	122.1(1)
$\text{O2-Ba1-O5}^i$	105.2(1)	O2-P1-C1	105.5(1)	$\text{O5-Ba1-O1}^i$	71.6(1)	C3-C2-C1	120.4(1)
$\text{O5}^{ii}\text{-Ba1-O5}^i$	80.6(1)	O3-P1-C1	107.3(1)	$\text{O2}^i\text{-Ba1-O1}$	115.0(1)	C6-C7-C2	122.260
$\text{O5}^{iii}\text{-Ba1-O5}^i$	140.2(1)	O4-C1-C2	112.8(1)	$\text{O2-Ba1-O1}$	52.2(1)	C3-C4-C5	120.9(1)
$\text{O5}^i\text{-Ba1-O5}$	138.1(1)	O4-C1-P1	103.8(1)	$\text{O5}^{ii}\text{-Ba1-O1}$	142.8(1)	C7-C6-C5	119.6(1)

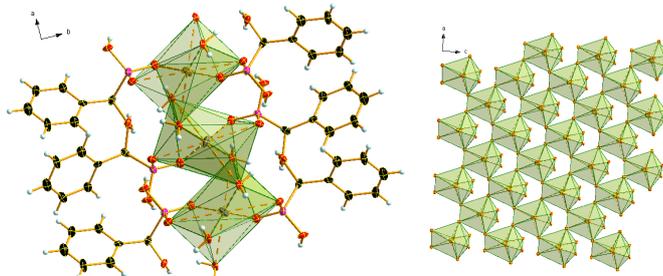
Symmetrie-Operationen: (i)  $1-x, 2-y, z$ ; (ii)  $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii)  $1.5-x, y, -1.5+z$ .

Die Phosphonatgruppe der  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonsäure ist am O3 einfach protoniert und nicht an der Koordination der Bariumkationen beteiligt. Stattdessen ist O3 sowohl Wasserstoffbrücken-Donor als auch -Akzeptor und so für die Stabilisierung der Struktur mit verantwortlich.



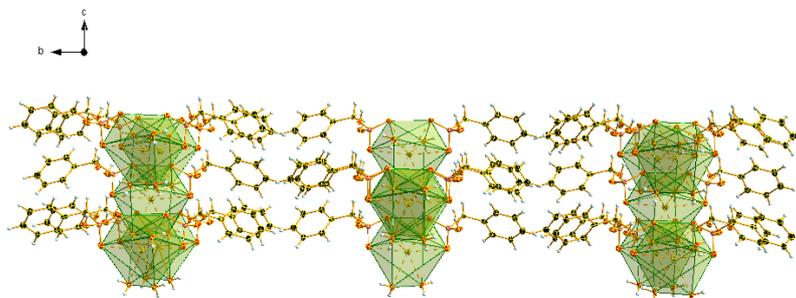
**Abbildung 185:** Darstellung der BaO<sub>8</sub>-Polyeder und den zueinander verdrehten Phenylringen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

Wie in **Abbildung 185** gezeigt, sind jeweils zwei benachbarte Phenylringe der  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonsäure gegeneinander verdreht und stehen in einem Winkel von etwa  $94^\circ$  zueinander. Die BaO<sub>8</sub>-Polyeder sind über die Wassermoleküle miteinander verknüpft. Dadurch entsteht eine BaO<sub>8</sub>-Polyeder-Kette entlang der  $a$ -Achse, die von den koordinierenden Phosphonsäuren eingerahmt wird. Die Phenylgruppen der Phosphonatliganden ragen hierbei auf beiden Seiten in Richtung der  $b$ -Achse heraus.



**Abbildung 186:** Darstellung der Draufsicht entlang der  $c$ -Achse auf das Barium-Sauerstoff-Phosphonat-Geflecht. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

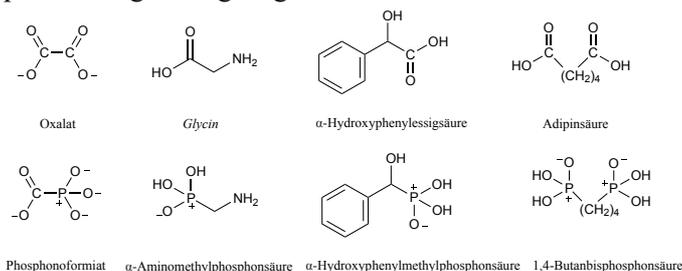
Diese 2D-Netzwerke sind entlang der  $b$ -Achse übereinandergestapelt (Schicht senkrecht zur Projektionsebene) und bilden so eine Schichtstruktur des Barium-Sauerstoff-Phosphonat-Geflechts (**Abbildung 186**). Nach unserem Wissen ist die hier gezeigte Struktur die erste Kristallstruktur eines 2D-Koordinationspolymers bestehend aus Barium und *HBPA*. Ähnliche Struktur motive wurden von *Padalwar et al.* bei Phenylphosphonatkomplexen mit verschiedenen Alkalimetallen, Silber und Quecksilber beobachtet.<sup>[130]</sup> Die BaO<sub>8</sub>-PO<sub>3</sub>-Schichten sind durch die hydrophoben Eigenschaften der Phenylringe voneinander getrennt. Wie bereits erwähnt, liegen die Phenylringe in der  $ac$ -Ebene oder stehen senkrecht zu dieser ohne Verschränkungen oder sich dabei zu berühren. Somit gibt es keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) zwischen den Phenylresten (**Abbildung 187**).



**Abbildung 187:** Darstellung der Seitenansicht entlang der  $a$ -Achse auf das 3D-Polyeder-Netzwerks von 23. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

## 7 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die Koordinationseigenschaften von biologisch aktiven  $\alpha$ -funktionalisierten Phosphonsäuren gegenüber in biologischen Systemen auftretenden Metallkationen zu untersuchen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Phosphonoameisensäure bzw. das stabile Phosphonoformiatanion (biososter zum Oxalatanion) und die  $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure (*AMPA*) (biososter zu *Glycin*) (**Abbildung 188**). Zusätzlich wurden die  $\alpha$ -Hydroxyphenylmethylphosphonsäure und eine Reihe von Diphosphonsäuren in die Untersuchungen mit einbezogen. Bei der Auswahl der Metallkationen lag der Schwerpunkt auf den biologisch relevanten Metallen Na, K, Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Fe, Ni und Zn, wobei auch Li, Ba, und Ag zum Vergleich für die Komplexbildung herangezogen wurden.

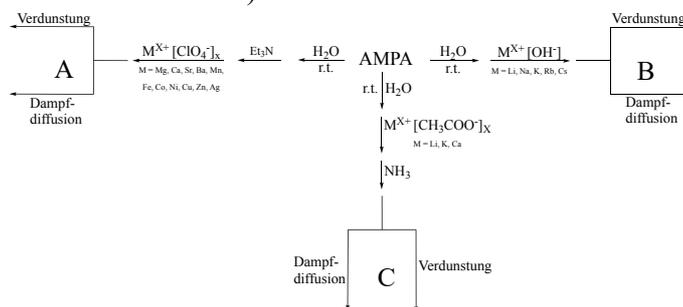


**Abbildung 188:** Eingesetzte Phosphonate und Phosphonsäuren und ihre Carbonsäureanaloga.

### *Synthese von Phosphonatkomplexen – eine präparative Herausforderung*

Für die Synthese der Metallkomplexe wurden Synthesestrategien entwickelt, die es ermöglichen die auftretenden Schwierigkeiten bezüglich Stabilität und Reaktivität der Ausgangsverbindungen und der Komplexbildung zu lösen. Entscheidend bei der Entwicklung der Synthesestrategien waren die pH-Kontrolle, die Wahl des Lösemittels, des Anions, einer Hilfsbase und die Kristallisation.

Im Fall der Metall-Phosphonoformiate erwies sich das Trinatriumphosphonoformiat (*Foscarinet*) als die beste Ausgangsverbindung. Entscheidend war hier eine exakte pH-Kontrolle. So wird bei einem zu niedrigen pH-Wert das Phosphonoformiatanion protoniert und zerfällt unter Decarboxylierung zur Phosphonsäure. Der pH-Wert beeinflusste auch entscheidend das Koordinationsverhalten von *AMPA* (Zwitterion): Bei zu hohen pH-Werten, die auch eine Koordination der Aminogruppe ermöglicht hätten, bildeten sich in vielen Fällen die schwerlöslichen Metallhydroxide. Als Lösemittel eignete sich am besten Wasser wegen der guten Löslichkeit der meisten Edukte. Die Kristallisation erfolgte in einem sehr engmaschigen Kristallisationsfenster durch Dampfdiffusion und durch Verdunstung des Lösemittels (Kristallisationshilfe: Bindfaden).

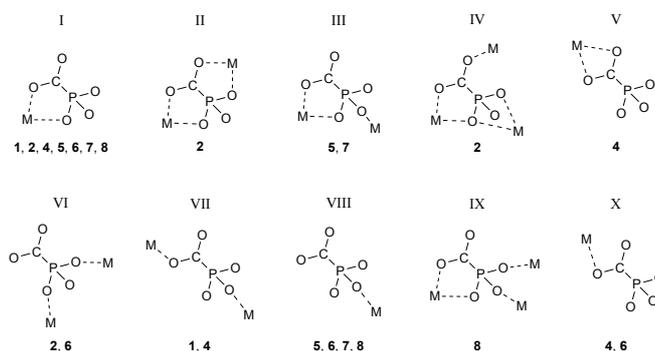


**Abbildung 189:** Zusammenfassende Darstellung der drei Synthesewege A, B, C.

Es wurden drei Synthesewege (**A**: Ca, Mg, Sr, Zn, Ba, Cu, Co, Ag; **B**: Li, Na, Ka; **C**: Li, K, Ca) für die Herstellung der neuen Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexe angewendet (**Abbildung 189**). Besonders Syntheseweg **A** bot einen verlässlichen, gruppenübergreifenden Zugang zu den Komplexen. Die Metallperchlorate wurden wegen den nur schwach koordinierenden Perchloratanionen in mehreren Fällen verwendet.  $NEt_3$  wurde als nicht koordinierende (Hilfs-)Base eingesetzt.

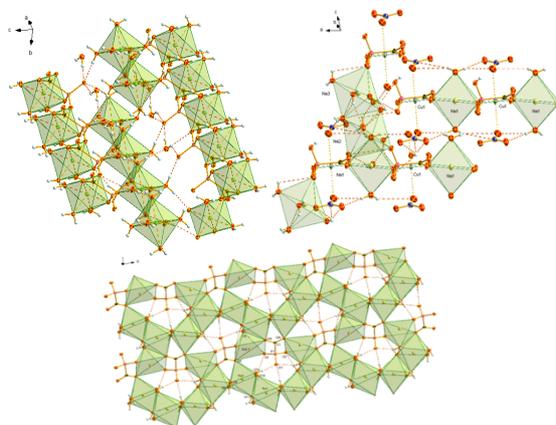
## *Das Phosphonoformiatanion – ein koordinationschemisches Chamäleon*

Im Zuge der Promotionsarbeit ist es gelungen 7 neue Verbindungen mit dem Phosphonoformiatanion zu isolieren –  $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $\text{K}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $\text{Na}_5\text{Cu}([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{NO}_3])_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{NaZn}(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (**8**) – und die Strukturen im Kristall durch Röntgenbeugung an Einkristallen aufzuklären. Es zeigte sich, dass das Phosphonoformiatanion ein spannendes und äußerst vielseitiges Koordinationsverhalten aufweist (**Abbildung 190**): Je nach Art des Metallkations und der Stöchiometrie der Verbindung kann es chelatisierend über je einem Sauerstoffatom an der Phosphonat- und Carboxylgruppe (Bildung eines fünfgliedrigen Ringes; **I, II, III, IV, IX**) oder über zwei Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe (Bildung eines viergliedrigen Ringes; **IV, V**) koordinieren. Darüber hinaus kann es eine verbrückende Funktion (**III, IV, VI, VII, IX**) zwischen Metallkationen übernehmen. Außerdem können diese Koordinationsmodi gleichzeitig in derselben Verbindung auftreten.



**Abbildung 190:** Beobachtete Koordinationsmodi des Phosphonoformiatanions in den neuen Verbindungen.

Dies führt zu einer enormen strukturellen Vielfalt der Salze des Phosphonoformiatanions, die sich von Ketten (in **1, 3**) über Schichten (in **1**) bis hin zu einem dreidimensionalen Netzwerk (in **1, 8**) erstreckt (**Abbildung 191**).



**Abbildung 191:** Beobachtete Ketten-, Schicht- und 3D-Netzwerk-Motive der neuen Metall-Phosphonoformiat-Verbindungen.

Besonders schöne Beispiele sind das Magnesiumsalz **5** und das Kupfersalz **8**. Beide zeigen eindrucksvoll das Zusammenspiel zwischen Koordination des Phosphonoformiatanions, welches als „Klebstoff“ zwischen den Metallionen bindet und dem Netzwerk von Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der koordinierten Wassermoleküle, das die dreidimensionale Struktur zusätzlich stabilisiert. Das dreidimensionale Netzwerk von Kationen und Anionen ist im Falle des Kupfersalzes **8** durch die Bildung von Kanälen besonders bemerkenswert (**Abbildung 192**).

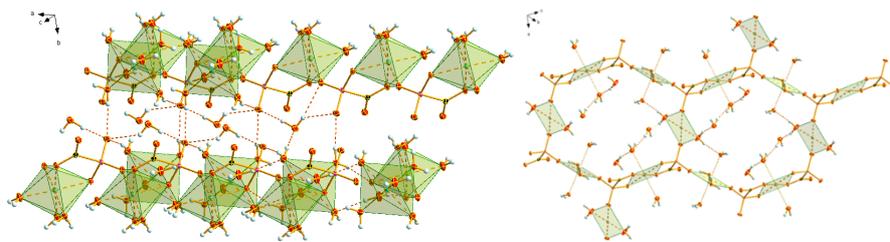


Abbildung 192: Komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk am Beispiel von Mg- und Cu-Phosphonoformiat.

Die Kombination von  $[\text{O}_2\text{CPO}_3]_3^-$  mit  $\text{Na}^+$  erwies sich als besonders spannend. Es konnten drei Salze mit unterschiedlichem Wassergehalt isoliert und deren Strukturen aufgeklärt werden. Das Salz **2** enthält das Hydrogenphosphonoformiatanion  $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]_2^-$ , welches erstmals strukturell charakterisiert werden konnte. Ebenso wurde in **6** das Anion  $[\text{O}_2\text{CPO}_2\text{O-H-OPO}_2\text{CO}_2]_5^-$  (analog  $[\text{F-H-F}]^-$ ) erstmals beobachtet und strukturell charakterisiert (Abbildung 193).

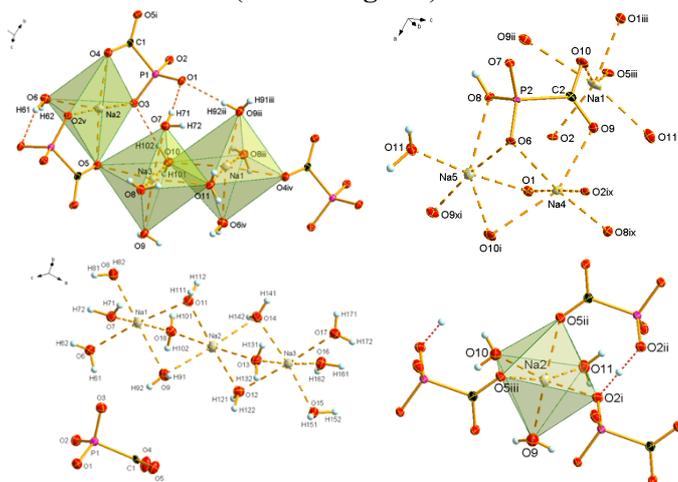
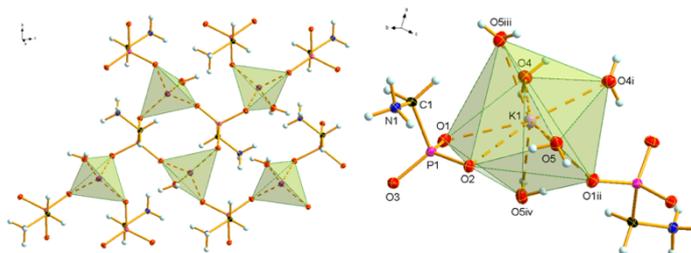


Abbildung 193:  $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]_2^-$  aus  $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{O}_2\text{CPO}_2\text{O-H-OPO}_2\text{CO}_2]_5^-$ .

Die experimentellen Ergebnisse haben eine, bis auf wenigen Abweichungen, gute Übereinstimmung mit den von *Khalili et al.* auf der Basis von *DFT*-Rechnungen vorhergesagten Koordinationsweise des Phosphonoformiatanions an den Metallen Na, K, Mg, ergeben.<sup>[77]</sup>

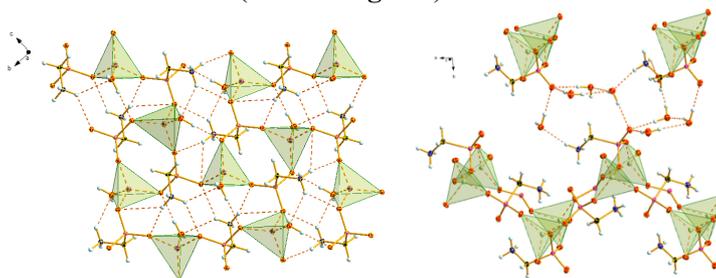
### *$\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure – ein Ligand mit zwei Gesichtern*

*AMPA* – die einfachste  $\alpha$ -Aminophosphonsäure - und *Glycin* – die einfachste  $\alpha$ -Aminocarbonsäure – sind strukturell miteinander verwandt (Biosisosterie). Das Biosisosterie-Konzept könnte ein ähnliches Komplexverhalten dieser beiden Säuren erwarten lassen. Während dieser Arbeit ist es gelungen 11 neue Metallkomplexe mit *AMPA* ohne Hilfsliganden –  $\text{NH}_4^+$ , Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Mn, Ni, Ag – zu isolieren und die Strukturen im Festkörper durch Röntgenbeugung an Einkristallen aufzuklären. Die Untersuchungen ergeben, dass sich *AMPA* und *Glycin* in ihrem Verhalten als Liganden gegenüber Metallkationen signifikant unterscheiden. Wie bekannt koordiniert *Glycin* gerne über ein Sauerstoffatom und das Stickstoffatom der Aminogruppe chelatisierend an Metallkationen. Hingegen wurde bei allen untersuchten *AMPA*-Komplexen ausschließlich die Koordination der Phosphonatgruppe an das Metallkation beobachtet. Dabei kann die Phosphonatgruppe entweder chelatisierend über zwei Sauerstoffatome an das Metallkation binden (wie z. B. in **12**, **15** unter Bildung eines viergliedrigen Ringes) oder zwei Metallkationen miteinander verbrücken (**10**). Auch die Koordination über ein einziges Sauerstoffatom wurde beobachtet, wie z. B. in **10**, **12**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19** (Abbildung 194).



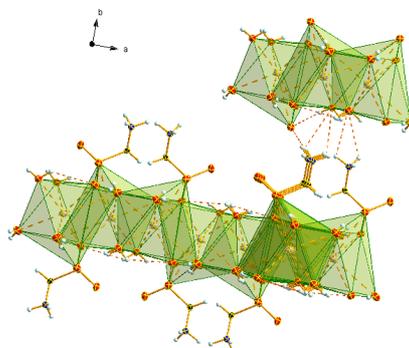
**Abbildung 194:** Beobachte Koordinationsmodi und Kombinationen dieser in den Metall-Aminomethylphosphonaten.

Die Aminogruppe von *AMPA* – bereits in dem als Zwitterion vorliegenden *AMPA* protoniert – geht keine koordinative Bindung zum Metallkation ein. Sie beteiligt sich vielmehr nur über Wasserstoffbindungen an den Wechselwirkungen mit den Nachbarn im Kristall und trägt dadurch zur Stabilisierung des Kristallnetzwerks bei (**Abbildung 195**).



**Abbildung 195:** Verknüpfung und Stabilisierung der Strukturen durch die Aminogruppe des Aminomethylphosphonats.

Diese Rollenverteilung der beiden funktionellen Einheiten in *AMPA* – Phosphonatgruppe am Metall koordinierend und  $\text{-NH}_3^+$  als H-Donor in Wasserstoffbrücken – bestimmt entscheidend die Kristallstruktur, insbesondere bei Komplexen mit zweiwertigen Kationen (Co, Ca, Mg, Ni, Zn). Sie führt im Kristall zur Ausbildung von Ketten und Schichten, welche übereinandergestapelt sind und über H-Brückenbindungen zusammengehalten werden (**Abbildung 196**).



**Abbildung 196:** Schichtverknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen durch  $\text{-NH}_3^+$  als H-Donor und Verdeutlichung der Aufgabenverteilung zwischen Phosphonat- und Aminogruppe.

Eine besonders interessante Struktur wurde für das Silber- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat **21** beobachtet. In dieser Verbindung treffen die Koordination der Phosphonatgruppe von *AMPA* und die argentophilen Wechselwirkungen zwischen den Ag-Kationen aufeinander und aus dieser seltenen Kombination ergibt sich eine faszinierende Schichtstruktur (**Abbildung 197**). Alle Abstände zwischen den Ag-Kationen sind  $< 3.44 \text{ \AA}$  und deuten auf argentophile Wechselwirkungen hin. Die Ag-Kationen werden durch O-Atome der Phosphonatgruppe von *AMPA* zusammengehalten, wobei die drei Sauerstoffatome einer Phosphonatgruppe bis zu 6 Ag-Kationen verbrücken. Die  $\text{-NH}_3^+$  terminierten Schichten werden durch  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen über H-Brückenbindungen zusammengehalten – insgesamt eine fast einzigartige Struktur.

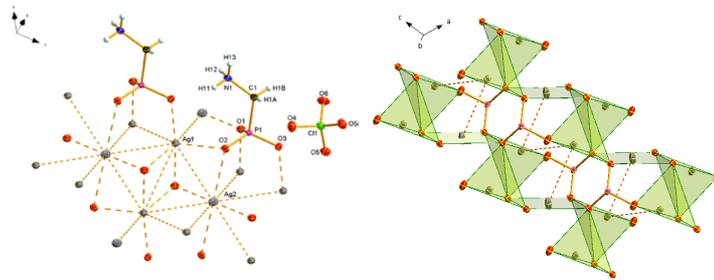


Abbildung 197: Netzwerk aus argentophilen Ag-Ag- und attraktiven, ionischen Ag-O-Wechselwirkungen und daraus resultierende Schichtstruktur.

### ***$\alpha$ -funktionalisierte Phosphonsäuren – Wirkstoffe der Zukunft?***

$\alpha$ -funktionalisierte Phosphonsäuren dienen als wichtige Leitstruktur für Wirkstoffe beispielsweise gegen SARS-COV-2. Aus 6 untersuchten Phosphonsäuren konnten drei Verbindungen (**Abbildung 198**) herausgearbeitet werden, die eine leichte (1-Aminopropylphosphonsäure) bis vollständige ( $\alpha$ -Hydroxyphenylmethylphosphonsäure,  $\alpha$ -Hydroxymethylphosphonsäure) inhibitorische Aktivität in Bezug auf die Polymerase des SARS-CoV-2 Virus in einem *Primer Extension Assay* zeigten.

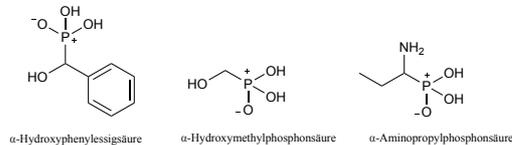


Abbildung 198: Phosphonsäuren mit inhibitorischer Aktivität in Bezug auf die SARS-CoV-2 Virus-Polymerase.

Die  $\alpha$ -Hydroxyphenylmethylphosphonsäure ist eine der drei Verbindungen, die eine inhibitorische Aktivität gegen die SARS-CoV-2-Polymerase aufweist. Deswegen war es von Interesse ihr Koordinationsverhalten zu untersuchen. Ihr Carbonsäureanalogon ist die  $\alpha$ -Hydroxyphenylelessigsäure (Mandelsäure), die im medizinischen Bereich Anwendung findet. Es ist gelungen das Ba-Salz **23** zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die Verbindung bildet komplexe Schichten aus  $BaO_8$ -Polyedern und Phosphonatanionen, die durch die hydrophoben Eigenschaften der Phenylringe voneinander getrennt sind (**Abbildung 199**).

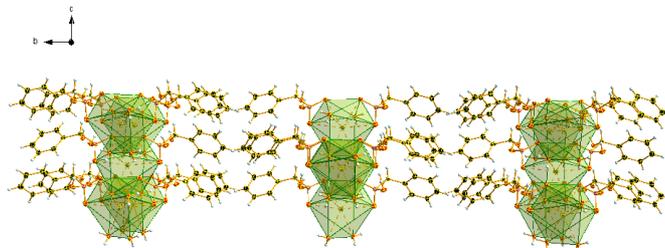


Abbildung 199: Darstellung der  $BaO_8-PO_3$ -Schichten in Verbindung 23.

Bisphosphonsäuren finden in der Medizin unter anderem als Wirkstoffe gegen Osteoporose Anwendung, weshalb hier ihr Koordinationsverhalten näher untersucht wurde. Im Rahmen der Arbeit wurde das Ni-1,4-Butanbisphosphonat nach Syntheseweg A dargestellt (**Abbildung 200**). Es bildet ein sehr symmetrisches, kanalähnliches 3D-Netzwerk.

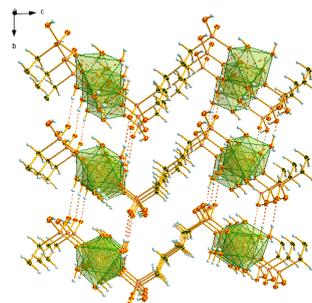


Abbildung 200: Darstellung des kanalähnlichen Netzwerks im Ni-1,4-Butanbisphosphonat.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell von den Firmen MERCK, FLUKA/ALDRICH/RIEDL-DE-HÄHN, ACROS ORGANICS und ABCR in laborüblicher Reinheit erworben und wie erhalten eingesetzt oder waren im Arbeitskreis KLAPÖTKE/KARAGHIOFF vorhanden. Das eingesetzte *Foscarnet*, ebenso wie die verwendeten Liganden waren, wenn nicht anders angegeben, großzügige Spenden der Dr. Felgenträger & Co. Öko.-chem. und Pharma GmbH und des Arbeitskreises Prof. Dr. Hägele.

### 8.2 Charakterisierung der Proben

Aufgrund dessen, dass die Reaktionen so sensibel auf die Reaktionsbedingungen reagierten, wurde in der Regel ein Gemisch aus dem gewünschten, kristallinen Produkt und den unerwünschten kristallinen oder amorphen Nebenprodukten erhalten. Da für die Strukturanalyse ein Einkristall der Verbindung ausreicht, gestaltete sich die Charakterisierung der Verbindungen darüber hinaus als herausfordernd und zum Teil nicht umsetzbar. So wurde abgesehen von Röntgen-Einkristall-Analyse bei Verbindungen, bei denen es möglich war, Elementar-Analytik, IR-Spektroskopie und DSC bzw. DTA durchgeführt.

#### 8.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen des C-, H- und N-Gehalts der Verbindungen wurden entweder an einem Elementar Analysator Vario EL oder an einem Elementar Vario micro cube durchgeführt.

#### 8.2.2 DSC

Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde mit Hilfe eines Mettler Toledo DSC822e Geräts untersucht. Die Proben wurden in 40  $\mu\text{L}$  Aluminium-Tiegeln mit einer Heizrate von  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , im Stickstoffstrom (Flussrate:  $30\text{ mL min}^{-1}$ ), auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Temperatur wurde für 10 Minuten gehalten und anschließend wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe der Mettler Toledo StarE Software Version 16.2 ausgewertet.

#### 8.2.3 DTA

Die DTA-Analysen wurden mit einem OZM DTA 552 Ex-Gerät durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diente als Standard-Referenz. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe der Meavy 2.0 Software ausgewertet.

#### 8.2.4 NMR

Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL 400 Eclipse, einem Bruker AV400 B ( $9.4\text{ T}$ ;  $400\text{ MHz}$ ) oder einem Bruker AV400TR gemessen. Als Referenz für die chemische Verschiebungen diente  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) während  $85\text{ \% H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externer Standard genutzt wurde. Alle Spektren wurden bei  $25^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) werden in ppm und die Kopplungskonstante (J) in Hz angegeben. Die Multiplizitäten werden als s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, m = Multiplett abgekürzt.

#### 8.2.5 Schwingungsspektroskopie (Infrarotspektroskopie)

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Spektrum BX FT-ITSsystem (Dura-SamplIR II-ATR-Einheit) der Firma Smith Detecton aufgenommen und mithilfe des Opus 6.4-Programms der Bruker Optik GmbH ausgewertet.

#### 8.2.6 Röntgenbeugung an Einkristallen

### 8.2.6.1 Allgemeines

Die Datensammlung erfolgte mithilfe eines Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometers mit einem Spellman Generator (Spannung 50 kV, Stromstärke 40 mA) und einem Kappa CCD Detektor mit MoK $\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) oder einem D8 Venture System mit einer Bruker D8 Venture TXS Drehanode, einer Röntgenröhre mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) und einem „multilayer mirror optics“ Monochromator.

### 8.2.6.2 Datensammlung und Lösen der Strukturen

Die Datensammlung erfolgte mit der CrysAlisPro Software.<sup>[131]</sup> Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 gelöst.<sup>[132]</sup> Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL-14 und wurde mit PLATON überprüft.<sup>[133]</sup> Nicht-Wasserstoffatome wurden dabei anisotrop verfeinert, während die Wasserstoffatome auf ihre idealen Positionen gerechnet und isotrop verfeinert wurden. Die erhaltenen cif-Dateien wurden mit dem online verfügbaren checkCIF Service der *International Union of Crystallography* überprüft. Mit DIAMOND wurden die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen dargestellt.<sup>[134]</sup>

## 8.3 Experimente

### 8.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

#### 8.3.1.1 Darstellung des Trialkylphosphonoameisensäureesters

Zu Chlorameisensäuremethylester (4.00 mL, 50.0 mmol, 1.00 eq.) wurde Triethylphosphit (8.90 mL, 50.0 mmol, 1.00 eq.) hinzugefügt und für 30 Minuten gerührt. Der ohne Nebenprodukte erhaltene Ester wurde direkt weiterverarbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -3.52.

### 8.3.2 Synthese *via* Verseifung

#### 8.3.2.1 Darstellung des Kaliumphosphonoformiats (4)

Das frisch synthetisierte Methyl(diethoxyphosphoryl)formiat (1.171 mL, 10.2 mmol, 1.00 eq) wurde innerhalb 1h langsam zu einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (1.72 g, 30.6 mmol, 3.00 eq) hinzugegeben. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Reaktionslösung, währenddessen 15°C nicht überschritt. Anschließend wurde die Lösung für 1h bei Raumtemperatur gerührt, auf 95°C erhitzt und über Nacht bei 95°C gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 184.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 217.75$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.8.

### 8.3.3 Synthese *via* Kationentauscher

#### 8.3.3.1 Darstellung von Trinatriumphosphonoformiat Dodecahydrat (3)

Na $_3$ [O $_2$ CPO $_3$ ] · 12 H $_2$ O wurde bei dem Versuch eines Kationenaustauschs von Na $^+$  mit Ba $^{2+}$  *via* Ba(OH) $_2$  erhalten. Dafür wurde eine Glassäule (162 ml, 259 meq) mit Dowex Marathon MSC hydrogen form gepackt, mit Essigsäure und H $_2$ O gewaschen und mit Ba(OH) $_2$  beladen. Als Eluent diente Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrat, das in H $_2$ O gelöst wurde. Na $_3$ [O $_2$ CPO $_3$ ] · 12 H $_2$ O kristallisierte aus der Reaktionslösung durch Dampfdiffusion, wobei Methanol als Konterlösemittel eingesetzt wurde.

### 8.3.4 Synthese *via* Salzmetathese

#### 8.3.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrat (*Foscarnet*) und das jeweilige Metall-Salz wurden jeweils getrennt voneinander zunächst in ca. 5mL Wasser (*Foscarnet*: H $_2$ O/MeOH 3:2) gelöst. Die beiden Lösungen wurden anschließend unter Rühren auf 70°C erwärmt. Nach dem vollständigen Lösen der

beiden Verbindungen wurde unter Rühren die Metall-Salz-Lösung zur *Foscarnet*-Lösung gegeben. Anschließend wurden langsam wenige Tropfen 1M der zum Metall-Salz korrespondierenden Säure zugegeben, bis eine anfängliche Trübung wieder verschwunden war. Der pH-Wert wurde mit Hilfe eines pH-Meters (pH ~ 6) eingestellt. Die erhaltenen Reaktionslösungen wurden mit einem durchlöchernten Parafilm abgedeckt und an einem staubfreien, erschütterungsfreien und trockenen Ort durch langsames Verdunsten zur Kristallisation gebracht.

### 8.3.4.2 Einwaagen

Tabelle 103: Einwaagen der Salzmetathese-Reaktionen.

Nr.	<i>Foscarnet</i>	Metall-Salz
2	0.564 g, 2.00 mmol, 1 eq.	0.994g, 6.00 mmol, 3 eq. (HNEt <sub>3</sub> Cl)
5	0.564 mg, 2.00 mmol, 1 eq.	0.575 g, 2.00 mmol, 1 eq. (MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O)
6	0.075g, 0.25mmol, 1 eq.	0.060g, 0.25 mmol, 1 eq. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O
7	0.150g, 0.50 mmol, 2 eq.	0.090g, 0.75 mmol, 3 eq. (ZnBr <sub>2</sub> )
8	0.100g, 0.33 mmol, 2 eq	0.239 mg, 1.5 mmol, 9 eq. (CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O)

### 8.3.4.3 Elementaranalyse

Tabelle 104: Berechnete und experimentell bestimmte Werte der Elementaranalysen.

Nr.	EA <sub>berechnet</sub>		EA <sub>bestimmt</sub>	
	H	C	H	C
1	4.99	3.96	4.91	3.97
4	2.58	3.85	2.63	3.83
7	3.34	3.98	3.30	3.98
8	2.78	4.14	2.78	4.34

Im Folgenden sind die Metallsalze und die Stöchiometrien der Einwaagen (Tabelle 94) weiterer durchgeführter Reaktionen von *Foscarnet* aufgelistet. Aus den Reaktionen konnten keine Kristalle isoliert werden.

Tabelle 93: Auflistung weiterer Metallsalze und Einwaagen (Stöchiometrien) für Versuche mit *Foscarnet*.

1	CuSO <sub>4</sub>	1:1	31	CuSO <sub>4</sub>	1:3
2	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1:1	32	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1:3
3	CaCl <sub>2</sub>	1:1	33	CaCl <sub>2</sub>	1:3
4	Sr(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:1	34	Sr(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:3
5	ZnBr <sub>2</sub>	1:1	35	ZnBr <sub>2</sub>	1:3
6	NH <sub>4</sub> Cl	1:1	36	NH <sub>4</sub> Cl	1:3
7	KOH	1:1	37	KOH	1:3
8	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:1	38	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:3
9	KBr	1:1	39	KBr	1:3
10	CuBr	1:1	40	CuBr	1:3
11	LiOH	1:1	41	LiOH	1:3
12	Sr(OH) <sub>2</sub>	1:1	42	Sr(OH) <sub>2</sub>	1:3
13	FeCl <sub>3</sub>	1:1	43	FeCl <sub>3</sub>	1:3
14	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1:1	44	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1:3
15	FeCl <sub>2</sub>	1:1	45	FeCl <sub>2</sub>	1:3
16	CuSO <sub>4</sub>	1:2	46	CuSO <sub>4</sub>	2:3
17	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1:2	47	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	2:3
18	CaCl <sub>2</sub>	1:2	48	CaCl <sub>2</sub>	2:3
19	Sr(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:2	49	Sr(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	2:3
20	ZnBr <sub>2</sub>	1:2	50	ZnBr <sub>2</sub>	2:3
21	NH <sub>4</sub> Cl	1:2	51	NH <sub>4</sub> Cl	2:3
22	KOH	1:2	52	KOH	2:3
23	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1:2	53	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	2:3
24	KBr	1:2	54	KBr	2:3

25	CuBr	1:2	55	CuBr	2:3
26	LiOH	1:2	56	LiOH	2:3
27	Sr(OH) <sub>2</sub>	1:2	57	Sr(OH) <sub>2</sub>	2:3
28	FeCl <sub>3</sub>	1:2	58	FeCl <sub>3</sub>	2:3
29	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1:2	59	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	2:3
30	FeCl <sub>2</sub>	1:2	60	FeCl <sub>2</sub>	2:3

#### 8.3.4.4 Infrarotspektroskopie

**1:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3208 (m), 1668 (w), 1549 (m), 1368 (m), 1101 (m), 1053 (s), 972 (s), 745 (w), 462 (s).

**4:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3205 (s), 3119 (s), 1648 (m), 1520 (s), 1451 (m), 1369 (s), 1061 (s), 966 (s), 879 (m), 786 (m), 724 (m), 564 (s), 508 (s).

**5:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3209 (m), 3078 (m), 1674 (w), 1653 (w), 1558 (m), 1389 (w), 1079 (s), 986 (s), 730 (m).

**6:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3473 (m), 1632 (m), 1584 (s), 1347 (s), 1137 (s), 978 (s), 824 (s), 697 (m).

**7:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3057 (s), 1621 (w), 1524 (s), 1409 (w), 1371 (m), 1108 (s), 1051 (s), 667 (s).

**8:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3197 (m), 1575 (s), 1409 (w), 1369 (m), 1120 (s), 1051 (s), 987 (s), 855 (s), 629 (s).

#### 8.3.4.5 Thermogravimetrische Untersuchungen

Verbindungen beginnen im DSC bei unterschiedlichen Temperaturen thermische Veränderungen zu zeigen. So beginnt bei **1** die Veränderung bei etwa 105°C, während sich **4** schon bei circa 100°C verändert. In der TGA verliert **2** bereits ab 85°C Kristallwasser. Der Kristall ist bis 400°C stabil.

Bei 80 °C verdampft im DTA das, dem Kristall von **5** anheftende, „äußere“ Lösemittel, bei etwa 150°C verliert der Kristall das „innere“ Kristallwasser. Die Verbindung ist über 400 °C stabil. Im DTA verliert zwischen 60 und 85°C **6** das, dem Kristall anheftende, „äußere“ Lösemittel, von 130 bis 150 °C verliert der Kristall sein Kristallwasser und bei circa 310 °C tritt die Zersetzung der Verbindung ein.

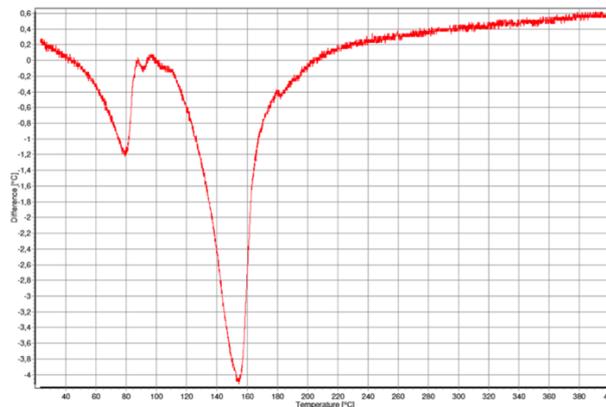


Abbildung 201: DTA-Spektrum von Mg-Phosphonoformiat (5).

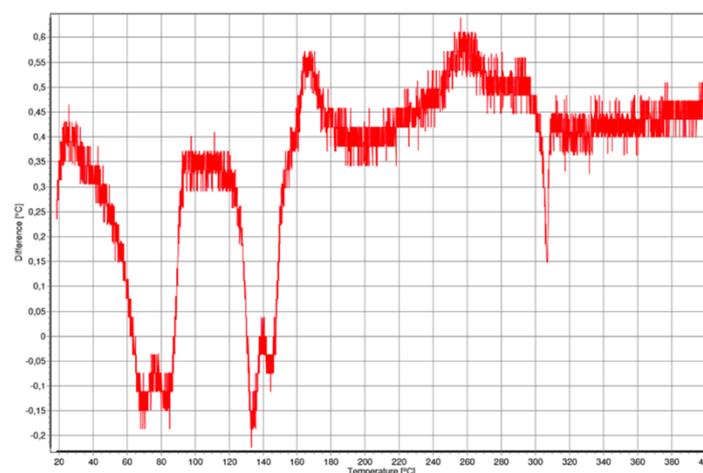


Abbildung 202: DTA-Spektrum von Na<sub>5</sub>Cu([O<sub>2</sub>CPO<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>])<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (6).

### 8.3.5 Synthese der Metall-Aminomethylphosphonsäure-Komplexe

Da sich Synthesen nur in wenigen Punkten unterschieden, werden im Folgenden die Synthesevorschriften für  $\text{NH}_4^-$ , Li- und Mg-Aminomethylphosphonat als Beispiel angegeben. Die übrigen Synthesen verliefen analog und die jeweiligen Einwaagen sind in der darunter stehenden **Tabelle 95** zusammengefasst. In der sich anschließenden **Tabelle 96** sind die Analytik-Ergebnisse (EA, DSC) der Verbindungen dargestellt.

#### 8.3.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift

$\text{NH}_4$ -Komplex:

Bei Raumtemperatur wurde AMPA (0.50 mg, 0.45 mmol, 1 eq.) in einem Rollrandgläschen vollständig in 3 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.486 mg, 0.9 mmol, 2.0 eq; in 2 mL MeOH) hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt für weitere 15 Minuten gerührt. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde in ein kleines Glasgefäß, das in einem größeren Rollrandgläschen platziert wurde, gefüllt. Dioxan wurde als Konterlösemittel für *vapour diffusion* (Dampfdiffusion) in das Rollrandgläschen gefüllt, dieses mit einem Schnappdeckel verschlossen und anschließend stehen gelassen. Der zweite Teil verblieb im ursprünglichen Rollrandgläschen, ein Bindfaden wurde als Kristallisationshilfe in die Lösung gehängt und das Gläschen mit einem mehrfach durchstochenen Parafilm abgedeckt. Die Gläschen wurden an einem trockenen, staubfreien Ort für die Verdunstung des Lösemittels gelagert.

Alkalimetall-Komplexe:

AMPA (0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.) wurde bei Raumtemperatur in einem Rollrandgläschen vollständig in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Zu dieser klaren Lösung wurde anschließend LiOH (0.036 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.) unter Rühren hinzugefügt. Nachdem zu den Reaktionslösungen hinzugeben wurden, wurden diese für weitere 15 Minuten gerührt. Bei entstandenem, amorphem Niederschlag wurde dieser mithilfe von Spritzenfiltern entfernt. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde in ein kleines Glasgefäß, das in einem größeren Rollrandgläschen platziert wurde, gefüllt. Dioxan wurde als Konterlösemittel für *vapour diffusion* (Dampfdiffusion) in das Rollrandgläschen gefüllt, dieses mit einem Schnappdeckel verschlossen und anschließend stehen gelassen. Der zweite Teil verblieb im ursprünglichen Rollrandgläschen, ein Bindfaden wurde als Kristallisationshilfe in die Lösung gehängt und das Gläschen mit einem mehrfach durchstochenen Parafilm abgedeckt. Die Gläschen wurden an einem trockenen, staubfreien Ort für die Verdunstung des Lösemittels gelagert.

Analog: Na, K, Rb, Cs.

Erdalkali- und Übergangs-Metalle:

Bei Raumtemperatur wurde zunächst AMPA (0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.) in einem Rollrandgläschen vollständig in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, danach wurde Triethylamin (0.05 mL, 0.38 mmol, 1.0 eq.) hinzugefügt. Zu dieser klaren Lösung wurde  $\text{Mg}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.085 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.) hinzugefügt und die Lösung wurde für weitere 15 Minuten gerührt. Bei entstandenem, amorphem Niederschlag wurde dieser mithilfe von Spritzenfiltern entfernt. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde in ein kleines Glasgefäß, das in einem größeren Rollrandgläschen platziert wurde, gefüllt. Dioxan wurde als Konterlösemittel für *vapour diffusion* (Dampfdiffusion) in das Rollrandgläschen gefüllt, dieses mit einem Schnappdeckel verschlossen und anschließend stehen gelassen. Der zweite Teil verblieb im ursprünglichen Rollrandgläschen, ein Bindfaden wurde als Kristallisationshilfe in die Lösung gehängt und das Gläschen mit einem mehrfach durchstochenen Parafilm abgedeckt. Die Gläschen wurden an einem trockenen, staubfreien Ort für die Verdunstung des Lösemittels gelagert.

Analog: Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag.

### 8.3.5.2 Einwaagen

Tabelle 94: Einwaagen der Synthesen.

Nr.	AMPA	Metall-Salz	Et <sub>3</sub> N /NaOH
9	0.50 mg, 0.45 mmol, 1 eq.	0.486 mg, 0.9 mmol, 2.0 eq.	-
10	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.036 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.	-
11	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.061 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.	-
12	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.085 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.	-
13	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.085 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.	0.05 mL, 0.38 mmol, 1.0 eq
Rb	0.084 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.	0.31 mL, 1.52 mmol, 2.0 eq.	-
Cs	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.23 g, 1.52 mmol, 2.0 eq	-
14	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.22 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.	0.091 g, 2.28 mmol, 3.0 eq.
Sr	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.12 g, 0.38 mmol, 1.0 eq	0.05 mL, 0.38 mmol, 1.0 eq.
15	0.084g, 0.76 mmol, 1 eq.	0.26 g, 0.76 mmol, 1.0 eq	0.01 mL, 0.076 mmol, 0.1 eq.
16	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.55 g, 1.52 mmol, 4.0 eq.	0.05 mL, 0.38 mmol, 1.0 eq.
17	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.14 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.	0.01 mL, 0.076 mmol, 0.2 eq.
18	0.126 g, 0.84 mmol, 3.0 eq.	0.14 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.	-
19	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.14 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.	0.01 mL, 0.076 mmol, 0.2 eq.
20	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.14 g, 0.38 mmol, 1.0 eq.	0.05 mL, 0.38 mmol, 1.0 eq.
21	0.084 g, 0.76 mmol, 2.0 eq.	0.34 g, 1.52 mmol, 2.0 eq.	0.01 mL, 0.076 mmol, 0.1 eq

### 8.3.5.3 Elementaranalyse

Tabelle 95: Berechnete und experimentell bestimmte Werte der Elementaranalysen.

Nr	EA <sub>berechnet</sub>				EA <sub>bestimmt</sub>			
	H	C	N	Cl	H	C	N	Cl
10	5.23	8.90	10.38	-	5.14	8.92	10.29	-
12	4.90	6.49	7.56	-	4.53	6.70	7.97	-
14	5.79	15.93	6.19	-	5.75	15.74	6.21	-
15	2.42	5.25	6.12	7.74	2.45	5.53	6.12	7.39
16	3.15	4.69	5.47	-	3.05	4.80	5.17	-
18	3.13	4.66	5.43	13.75	3.12	4.69	5.14	13.44
19	3.55	8.47	9.88	-	3.91	8.80	9.72	-
21	1.57	3.74	4.36	5.51	1.59	3.73	4.27	4.49

### 8.3.5.4 Infrarotspektroskopie

9:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 2832 (s), 2609 (s), 2199 (m), 1965 (m), 15556 (s), 1477 (s), 1428 (s), 1278 (w), 1051 (s), 730 (s), 667 (m).

10:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3175 (w), 2805 (w), 2615 (w), 1621 (w), 1537 (w), 1537 (w), 1438 (w), 1296 (w), 1133 (m), 1117 (m), 1064 (m), 1011 (m), 977 (m), 748 (m), 667 (m).

12:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3129 (m), 2902 (m), 2837 (s), 2597 (m), 1614 (w), 1533 (m), 1446 (m), 1333 (w), 1107 (s), 1046 (s), 970 (s), 828 (s), 803 (s), 730 (s).

13:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3269 (m), 3144 (m), 2922 (m), 1520 (m), 1124 (m), 1066 (s), 1022 (m), 992 (s), 724 (m), 496 (s).

14:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3136 (m), 2902 (m), 1693 (s), 1634 (m), 1529 (m), 1416 (m), 1271 (m), 1117 (s), 1045 (s) 968 (s), 890 (m), 813 (m), 735 (s), 667 (m).

15:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3247 (w), 3179 (w), 3017 (w), 2765 (w), 1621 (m), 1520 (m), 1435 (w), 1174 (m), 1032 (s), 953 (s), 909 (s), 814 (m), 716 (s).

16: 3583, 3478, 3212, 2160, 2020, 1995, 1965, 16725, 1495, 1438, 1308, 1231, 1098, 981, 930, 805, 746, 722, 666

21:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3251 (w), 2806 (w), 1614 (w), 1538 (m), 1427 (m), 1304 (m), 1018 (s), 958 (s), 806 (s), 729 (s), 621 (s), 541 (s), 474 (s), 419 (s)

### 8.3.6 Synthese von Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>) (22)

1,4-Butandiphosphonsäure (109 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wurde in 1 mL H<sub>2</sub>O gelöst und NEt<sub>3</sub> (51 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) zu der Lösung hinzugegeben. In einem separaten Gefäß wurde Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (183 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) in 1 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Nach dem vollständigen Lösen der beiden Verbindungen wurde unter Rühren die 1,4-Butandiphosphonsäure/ NEt<sub>3</sub>-Lösung zur Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-Lösung gegeben. Die Lösung wurde in ein kleines Glasgefäß, das in einem größeren Rollrandgläschen platziert wurde, gefüllt. MeOH wurde als Konterlösemittel für *vapour diffusion* (Dampfdiffusion) in das Rollrandgläschen gefüllt, dieses mit einem Schnappdeckel verschlossen und anschließend stehen gelassen.

#### 8.3.6.1 Elementaranalyse

Nr.	EAberechnet		EAbestimmt	
	H	C	H	C
22	5.23	13.85	5.09	13.93

### 8.3.7 Synthese von Ba(H<sub>2</sub>O)(C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>P) (23)

HBPA (94 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wurde in 1 mL H<sub>2</sub>O gelöst und NEt<sub>3</sub> (51 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) zu der Lösung hinzugegeben. In einem separaten Gefäß wurde Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O (166 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) in 1 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Nach dem vollständigen Lösen der beiden Verbindungen wurde unter Rühren die HBPA-Lösung zur Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O-Lösung gegeben. Die Lösung wurde in ein kleines Glasgefäß, das in einem größeren Rollrandgläschen platziert wurde, gefüllt. MeOH wurde als Konterlösemittel für *vapour diffusion* (Dampfdiffusion) in das Rollrandgläschen gefüllt, dieses mit einem Schnappdeckel verschlossen und anschließend stehen gelassen.

#### 8.3.7.1 Infrarotspektroskopie

23: (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  = 3580 (w), 3530 (w), 3314 (m), 3050 (w), 3030 (w), 2324 (w), 1620 (w), 1603 (w), 1491 (w), 1477 (w), 1450 (m), 1393 (w), 1377 (w), 1320 (w), 1298 (w), 1263 (w), 1224 (w), 1205 (w), 1188 (m), 1071 (s), 1040 (s), 1018 (s), 989 (s), 942 (s), 917 (m), 847 (m), 794 (m), 732 (m), 723 (m), 698 (s).

Im Folgenden sind die Metallsalze und die Stöchiometrien der Einwaagen weiterer durchgeführter Reaktionen von Diphosphonsäuren aufgelistet. Aus den Reaktionen konnten keine Kristalle isoliert werden (Tabelle 97).

Tabelle 96: Stöchiometrien weiterer Versuche mit 1,4-Butandiphosphonsäure.

Salz	eq. Salz	eq. 1,4-Butan-diphosphonsäure	eq. 1,5- Pentan-diphosphonsäure	eq. 1,6-Hexan-diphosphonsäure
KOH	4	1	1	1
NaOH	4	1	1	1
LiOH	4	1	1	1
CsOH	4	1	1	1
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	1.5	2	2	2
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2	1	1

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	2	2	2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	1	1
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	1	2	2	2
Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2	-	2
Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	2	-	2
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	2	-	2
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	1	2	-	2
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	2	-	1
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	1	-	2
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	1	2	-	1
K(CH <sub>3</sub> COO)	4	1	-	1
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	1	1	-	1
Na(CH <sub>3</sub> COO)	4	1	-	2

## 9 Kristallparameter der Verbindungen

Tabelle 97: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 1, 2, 3, 5.

	1	2	3	5
Summenformel	CH <sub>12</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>11</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Na <sub>5</sub> O <sub>11</sub> P <sub>2</sub>	CH <sub>24</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>17</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>28</sub> Mg <sub>3</sub> O <sub>24</sub> P <sub>2</sub>
Molekülgewicht [g/mol]	300.05	379.93	408.14	571.11
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)	173(2)
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.20 x 0.05	0.40 x 0.20 x 0.1	0.20 x 0.15 x 0.05	0.21 x 0.12 x 0.07
Kristallbeschreibung	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	Monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/n</i> (#14)	<i>Pn</i> (#7)	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/c</i> (#14)
a [Å]	9.0193(5)	6.5170(3)	12.8107(9)	5.2676(2)
b [Å]	12.0781(5)	8.9960(3)	9.0671(5)	6.6482(2)
c [Å]	10.1312(5)	9.2790(4)	15.5239(11)	29.4496(12)
α = γ (°)	90	90	90	90
β (°)	103.816(5)	104.565(4)	111.993(8)	92.796(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1071.72(9)	526.52(4)	1672.0(2)	1030.10(7)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2	4	2
ρ <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.860	2.396	1.621	1.841
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.423	0.677	0.320	0.415
<i>F</i> (000)	616	376	856	596
Θ range [°]	3.37 – 25.24	4.39 – 25.24	3.44 – 25.24	4.13 – 27.10
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 5
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Reflns. collected	11126	9277	12409	8145
Reflns. obsd.	2625	2721	2461	1948
Reflns. unique	3251 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0383)	2804 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0383)	3383 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0383)	2256 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0292)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2σ data)	0.0367, 0.0866	0.0344, 0.0910	0.0503, 0.1150	0.0261, 0.0623
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0489, 0.0941	0.0356, 0.0924	0.0750, 0.1284	0.0326, 0.0651
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.010	1.063	1.039	1.084
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.590/-0.527	0.775 / -0.435	0.538 / -0.382	0.383 / -0.348

**Tabelle 98: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 6, 8, 15, 22.**

	6	8	15	22
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>2</sub> Na <sub>5</sub> O <sub>24</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>17</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>18</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> BaClN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> NiO <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekülgewicht [g/mol]	693.61		457.86	346.83
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.16 x 0.09	0.35 x 0.10 x 0.04	0.10 x 0.08 x 0.01	0.20 x 0.04 x 0.04
Kristallbeschreibung	hellblauer Block	blauer Block	farbloses Plättchen	grünblaues Stäbchen
Kristallsystem	triklin	Triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1(#2)
a [Å]	6.5775(3)	6.6098(3)	5.3872(4)	4.7582
b [Å]	9.4937(5)	6.7558(3)	8.8349(5)	6.2275
c [Å]	9.6183(6)	8.6978(4)	13.2461(12)	10.2637
α (°)	73.234(5)	86.761(4)	90.278(6)	93.544
β (°)	75.672(5)	85.669(4)	98.701(7)	100.655
γ (°)	79.756(4)	77.380(4)	106.937(6)	100.829
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	553.51(6)	377.61(3)	595.31(8)	292.09
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1	1	2	1
ρ <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.081	2.558	2.554	1.972
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.343	4.496	3.878	1.976
<i>F</i> (000)	349	290	440	180
Θ range [°]	4.30 – 25.24	3.093– 30.50	2.41 – 25.24	2.03 – 25.24
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflns. collected	10848	7791	5396	5742
Reflns. obsd.	2793	1986	3699	1567
Reflns. unique	3369	2277	5396	1777
	( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0292)	( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0327)		( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0379)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2σ data)	0.0350, 0.0784	0.0251, 0.0561	0.0441, 0.0660	0.0263, 0.0602
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0472, 0.0857	0.0321, 0.595	0.0711, 0.0698	0.0320, 0.0634
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.084	1.018	0.812	1.051
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.768 / -0.582	0.482/ -0.618	2.678 / -1.164	0.579 / -0.377

**Tabelle 99: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 7, 10, 11, 12.**

	7	10	11	12
Summenformel	CH <sub>10</sub> Na <sub>10</sub> PZn	CH <sub>7</sub> LiNO <sub>4</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>13</sub> P <sub>2</sub>	CH <sub>9</sub> KNO <sub>5</sub> P
Molekülgewicht [g/mol]	301.42	134.99	392.15	185.16
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.15 x 0.10	0.15 x 0.15 x 0.05	0.40 x 0.25 x 0.20	0.45 x 0.21 x 0.04
Kristallbeschreibung	farbloser Block	farbloser Block	farbloses Plättchen	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	Monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/n</i> (#14)	<i>C2/c</i> (#15)	<i>P21ca</i> (#29)
a [Å]	8.2976(2)	5.7724(3)	19.8899(8)	5.7724(3)
b [Å]	11.7374(3)	9.3491(3)	6.6094(3)	9.3491(3)
c [Å]	9.7940(2)	9.4692(4)	11.9200(5)	9.4692(4)
$\alpha = \gamma$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	106.277(2)	107.588(5)	91.828(4)	107.588(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	915.63(4)	1071.72(9)	1566.21(12)	487.13(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.187	1.841	1.663	1.786
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.940	0.474	0.396	0.964
<i>F</i> (000)	608	280	824	384
$\Theta$ range [°]	2.78 – 25.24	3.71 – 25.24	3.25 – 25.24	1.99 – 25.24
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 9
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Reflns. collected	17907	4602	15164	5372
Reflns. obsd.	2492	1310	2090	1499
Reflns. unique	2772 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0327)	1461 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0239)	2353 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0317)	1680 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0377)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ data)	0.0214, 0.0483	0.0240, 0.0575	0.0233, 0.0561	0.0310, 0.0611
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0258, 0.0502	0.0281, 0.0602	0.0289, 0.0589	0.0382, 0.0638
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.076	1.036	1.036	1.027
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.462 / -0.326	0.484 / -0.240	0.462 / -0.213	0.323 / -0.263

**Tabelle 100: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 13, 14, 16, 17.**

	13	14	16	17
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>18</sub> MgN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> CaNO <sub>7</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>18</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekülgewicht [g/mol]	316.43	452.31	511.95	351.05
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.10 x 0.02	0.10 x 0.10 x 0.02	0.20 x 0.20 x 0.03	0.10 x 0.06 x 0.02
Kristallbeschreibung	farbloses Plättchen	farbloser Block	farbloser Block	violetter Block
Kristallsystem	monoklin	Monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/c</i> (#14)
a [Å]	9.6731(5)	13.1709(5)	9.7780(3)	9.5859(9)
b [Å]	6.8453(3)	7.1698(2)	8.2361(3)	6.8673(4)
c [Å]	9.8027(5)	10.5137(4)	9.9607(3)	9.8607(8)
α = γ (°)	90	90	90	90
β (°)	115.588(6)	110.928(4)	97.551(3)	115.523(11)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	585.43(6)	927.34(6)	795.20(5)	585.78(9)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	2	2	2
ρ <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.795	1.620	2.138	1.990
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.473	0.580	1.456	1.785
<i>F</i> (000)	332	476	518	362
Θ range [°]	2.11 - 32.36	3.29 - 25.24	3.25 - 25.24	2.35 - 25.24
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflns. collected	10876	17807	15267	7808
Reflns. obsd.	1547	2350	2249	1023
Reflns. unique	1761 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0338)	2811 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0474)	2395 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0477)	1172 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0713)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2σ data)	0.0259, 0.0649	0.0293, 0.0664	0.0222, 0.0569	0.0366, 0.0888
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0320, 0.0683	0.0395, 0.0712	0.0241, 0.0581	0.0435, 0.0939
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.036	1.063	1.066
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.491 / -0.221	0.457 / -0.262	0.452 / -0.327	0.779 / -0.427

**Tabelle 101: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 18, 19, 21.**

	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>21</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>16</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> Ag <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekülgewicht [g/mol]	515.72	283.60	643.12
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.15 x 0.10	0.12 x 0.05 x 0.02	0.20 x 0.10 x 0.02
Kristallbeschreibung	blassgrüner Block	blauer Block	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i> (#14)	<i>P21/n</i> (#14)	<i>P21/m</i> (#11)
a [Å]	9.7603(3)	7.5567(8)	4.9417(2)
b [Å]	8.1660(3)	4.9473(4)	25.2087(6)
c [Å]	9.7237(3)	11.1944(12)	5.4633(2)
$\alpha = \gamma$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	97.165(3)	105.817(11)	112.534(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	768.95(4)	402.66(7)	628.62(4)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.227	2.339	3.398
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.909	3.111	5.145
<i>F</i> (000)	524	286	608
$\Theta$ range [°]	2.10 – 25.24	3.78 – 25.24	3.23 – 25.24
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 7	-31 ≤ <i>k</i> ≤ 31
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Reflns. collected	13963	7069	9156
Reflns. obsd.	2003	1018	1292
Reflns. unique	2334 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0446)	1193 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0341)	1328 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0267)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ data)	0.0286, 0.0676	0.0256, 0.0594	0.0223, 0.0520
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0369, 0.0731	0.0325, 0.0628	0.0231, 0.0524
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.070	1.047	1.114
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.498 / -0.409	0.399 / -0.318	1.584 / -0.866

**Tabelle 102: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 4, 9, 20, 23**

	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>20</b>	<b>23</b>
Summenformel	CH <sub>8</sub> K <sub>3</sub> O <sub>9</sub> P	CH <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Zn	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BaO <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekülgewicht [g/mol]	312.34	128.07	348.39	547.58
T[K]	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.04	0.40 x 0.20 x 0.1	0.40 x 0.04 x 0.03	0.20 x 0.15 x 0.010
Kristallbeschreibung	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Stäbchen	farbloser Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 212121 (#19)	<i>P</i> na21 (#33)	<i>P</i> 21ca (#29)	<i>A</i> ba2 (#41)
a [Å]	6.0415(2)	9.6826(3)	9.9824(4)	7.2177
b [Å]	7.0361(2)	8.9953(3)	12.0989(5)	36.445
c [Å]	24.4243(7)	6.5040(2)	10.2230(4)	6.9689
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90	90	90	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1038.24(5)	566.48(3)	1234.69(9)	1833.2
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.998	1.502	1.923	1.984
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.491	0.398	2.293	2.393
<i>F</i> (000)	632	272	736	1080
$\Theta$ range [°]	3.34 – 25.24	3.87 – 25.24	2.63 – 31.50	3.04 – 25.24
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$	$-13 \leq h \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$	$-8 \leq h \leq 8$
	$-10 \leq k \leq 10$	$-12 \leq k \leq 12$	$-15 \leq k \leq 15$	$-44 \leq k \leq 44$
	$-34 \leq l \leq 34$	$-9 \leq l \leq 9$	$-12 \leq l \leq 12$	$-8 \leq l \leq 8$
Reflns. collected	20527	10204	18063	11790
Reflns. obsd.	3062	1623	2359	1610
Reflns. unique	3129 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0292)	1714 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0239)	2514 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0627)	1763 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0672)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ data)	0.0155, 0.0363	0.0229, 0.0558	0.0270, 0.0583	0.0368, 0.0677
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0162, 0.0366	0.0258, 0.0579	0.0301, 0.0598	0.0424, 0.0694
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.084	1.101	1.047	1.109
Peak/hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.306 / -0.190	0.321 / -0.221	0.382 / -0.283	0.730 / -0.857

## A1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Tautomerie der Phosphonsäure und Dialkyl-Derivate. <sup>[1a,4]</sup> .....	1
Abbildung 2: Ergebnisse der massenspektrometrisch-kinetischen Untersuchungen nach <i>Pietro</i> und <i>Hehre</i> . <sup>[5]</sup> .....	1
Abbildung 3: Reaktionsschema der <i>Michaelis-Arbuzov</i> -Reaktion mit möglichen Aufarbeitungswegen. <sup>[7c]</sup> .....	2
Abbildung 4: Bioisostere Carbon- und Phosphonsäuren sowie Phosphorsäureestern. <sup>[16]</sup> .....	2

Abbildung 5: Darstellung der chemischen Grundstruktur von (Organo)Phosphonsäureester nach der <i>Schrader-Formel</i> . <sup>[19]3</sup>	
Abbildung 6: Mitglieder der <i>G-Reihe</i> ( <i>Tabun</i> , <i>Sarin</i> , <i>Soman</i> ), der <i>V-Reihe</i> ( <i>VX</i> , <i>R-VX</i> ) und das Grundgerüst der <i>Novichok-Reihe</i> . <sup>[20b,21]</sup>	3
Abbildung 7: Übertragung an einer cholinergen Synapse durch <i>Acetylcholin</i> . <sup>[23]</sup>	3
Abbildung 8: Darstellung der Struktur von N-(Phosphonomethyl)glycin, <i>Glyphosat</i> .	4
Abbildung 9: Chemische Strukturen der Phosphonsäuren von <i>Cidofovir</i> <sup>®</sup> , <i>Clodron</i> <sup>®</sup> , <i>Didornel</i> <sup>®</sup> , <i>Tenofovir</i> <sup>®</sup> und <i>Fosfomycin</i> <sup>®</sup> . <sup>[30,39]</sup>	5
Abbildung 10: Darstellung der Inhibitorbindung an die <i>cPEPCK</i> einer Ratte. (A) <i>PEPCK-Mn<sup>2+</sup>-Oxalat</i> , (B) <i>PEPCK-Mn<sup>2+</sup>-Phosphonoformiat</i> . Abbildung nach <i>Stiffin et al.</i> <sup>[42]</sup>	5
Abbildung 11: Mögliche Koordinationsmodi und Notation nach <i>Harris</i> für Phosphonat-Liganden. Die Bindungswinkel und Bindungsabstände sind nicht repräsentativ. <sup>[48]</sup>	7
Abbildung 12: Allgemeine Synthese von Alkali-Phosphonoformiaten nach der <i>Hoechst AG</i> . <sup>[55]</sup>	9
Abbildung 13: Zusammenfassung der Phosphonat-Synthese <i>via</i> Kationentauscher.	9
Abbildung 14: Einfluss des pH-Werts auf die Stabilität des <i>Foscarnets</i> .	9
Abbildung 15: Struktureller Vergleich von <i>Glyphosat</i> , <i>Glycin</i> und <i>AMPA</i> . <sup>[59]</sup>	10
Abbildung 16: Protonierungszustände der $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure in Abhängigkeit des pH-Werts. <sup>[60]</sup>	10
Abbildung 17: Phasendiagramm von Wasser. <sup>[64]</sup>	11
Abbildung 18: Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation <i>via</i> Dampfdiffusion ( <i>vapour diffusion</i> ).	13
Abbildung 19: Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation <i>via</i> Verdunstung.	14
Abbildung 20: Darstellung der <i>Young-Gleichung</i> als Kräfteparallelogramm. <sup>[63a]</sup>	15
Abbildung 21: Skizzierung des Versuchsaufbaus für die Kristallisation mit Kristallisationshilfe.	15
Abbildung 22: <i>CrystalExplorer</i> <sup>®</sup> Darstellung (topologisch) der <i>Hirshfeld-Oberfläche</i> von <i>Foscarnet</i> .	15
Abbildung 23: <i>CrystalExplorer</i> <sup>®</sup> Darstellung des <i>2D-fingerprint Plots</i> von <i>Foscarnet</i> .	16
Abbildung 24: <i>CrystalExplorer</i> <sup>®</sup> Darstellung der Lücken in der Kristallstruktur von <i>Foscarnet</i> .	16
Abbildung 25: Zusammenfassende Darstellung des Synthesekonzepts. <sup>[71]</sup>	17
Abbildung 26: Allgemeine Synthesereaktion des Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrats, <i>Foscarnet</i> , nach dem Patent der <i>Hoechst AG</i> . <sup>[55]</sup>	19
Abbildung 27: <i>Triapten</i> <sup>®</sup> Antiviralcreme von <i>Abanta Pharma GmbH</i> und <i>Foscavir</i> <sup>®</sup> -Generikum als Injektionslösung von <i>Fresenius Kabi USA</i> . <sup>[72]</sup>	19
Abbildung 28: Struktur der Methylphosphonsäure und der Phosphonoameisensäure.	19
Abbildung 29: Die bioisostere Anionen Oxalat, Phosphonoformiat und Pyrophosphat.	19
Abbildung 30: Trinatriumphosphonoformiat Hexahydrat (1).	21
Abbildung 31: DIAMOND -Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 1. Die thermischen Ellipsoide der liegen bei 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -1+x, y, z; (v) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) 1+x, y, z.	21
Abbildung 32: Molekülstruktur des Phosphonoformiat-Anions in 1 im Kristall; Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.	21
Abbildung 33: DIAMOND-Darstellung der Koordinationspolyeder der drei Na-Kationen mit Wasserstoffbrückenbindungen. Die thermischen Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) -0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (iii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -1+x, y, z; (v) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vi) 1+x, y, z.	23
Abbildung 34: Sicht auf die Kristallstruktur von 1 entlang der <i>c</i> -Achse; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.	24
Abbildung 35: Sicht auf die Kristallstruktur von 1 entlang der <i>b</i> -Achse mit den H-Brücken zwischen den Schichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	24
Abbildung 36: In A <i>2D-fingerprint Plot</i> und korrespondierende <i>Hirshfeld-Oberfläche</i> (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 1.	25
Abbildung 37: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 2 im Kristall; DIAMOND-Darstellung; thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y, -0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.	26
Abbildung 38: Reaktionsgleichung zur Synthese von $\text{Na}_3([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_2(\text{OH})])\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	26
Abbildung 39: Darstellung des Hydrogenphosphonoformiatanions, der davon koordinierten Kationen und des Kristallwassers O11; DIAMOND-Darstellung; thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y, -0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.	26
Abbildung 40: Ansicht der der Koordinationsphären der Na-Kationen in der Kristallstruktur von 2; DIAMOND-Darstellung. Thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y,	

-0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.....	27
Abbildung 41: Ansicht der Koordinationssphären der 5 Na-Kationen in der Kristallstruktur von 2; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) 1+x, y, z; (ii) -0.5+x, 2-y, -0.5+z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -0.5+x, 2-y, 0.5+z; (v) 0.5+x, 3-y, 0.5+z; (vi) 1+x, 1+y, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) -0.5+x, 3-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 2-y, 0.5+z; (x) -1+x, -1+y, z; (xi) 0.5+x, 2-y, -0.5+z; (xii) x, -1+y, z.....	27
Abbildung 42: Ansicht des dreidimensionalen Strukturnetzwerks von 2 im Kristall; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	30
Abbildung 43: Darstellung des dreidimensionalen Strukturnetzwerks mit Wasserstoffbrückenbindungen von 2. DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	30
Abbildung 44: In A) 2D <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände ≈ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 2.....	31
Abbildung 45: Reaktionsgleichung zur Synthese von Verbindung 3. ....	31
Abbildung 46: Ansicht der asymmetrischen Einheit von 3 im Kristall; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	32
Abbildung 47: Darstellung der $[\{K(H_2O)_4\}_2\{Na_3(H_2O)_9\}_2(H_2W_{12}O_{42})]^{2-}$ -Einheit nach <i>Wang et al.</i> in A. W (grün), Na (pink), K (blau), O (rot). 3D-Polyedernetzwerk der Verbindung in B. Polyeder: W (rot), K (blau) Na (pink). <sup>[83]</sup> .....	32
Abbildung 48: Ansicht der asymmetrischen Einheit von 3 im Kristall mit den Koordinationspolyedern um die Natriumkationen; DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	32
Abbildung 49: Darstellung der, <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen, zu Ketten verknüpften $Na_3(H_2O)_{12}^{3+}$ -Einheiten. DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	33
Abbildung 50: Blick entlang der $Na_3(H_2O)_{12}^{3+}$ -Phosphonoformiat-Ketten von 3 entlang der <i>a</i> -Achse. Verknüpfung der Ketten durch komplexes H-Brücken-Netzwerk (dunkelorange). DIAMOND-Darstellung, thermische Ellipsoide abgebildet mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	34
Abbildung 51: In A) 2D <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände ≈ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 3.....	36
Abbildung 52: Synthese von Verbindung 4 über die basische Verseifung nach dem Patent der <i>Hoechst AG</i> und parallelogrammförmige Kristalle vom Kaliumsalz 4. <sup>[55]</sup> .....	36
Abbildung 53: Erweiterte asymmetrische Einheit des Kalium-Phosphonoformiats 3 mit den vollständigen Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen; DIAMOND-Darstellung; Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.....	36
Abbildung 54: DIAMOND-Darstellung der Koordination der Kaliumkationen durch Sauerstoff-Atome. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.....	38
Abbildung 55: DIAMOND-Darstellung der Koordinationspolyeder der Kaliumkationen. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) 0.5+x, 1.5-y, 1-z; (ii) -0.5+x, 1.5-y, 1-z; (iii) 1-x, -0.5+y, 1.5-z; (iv) 1+x, y, z; (v) 0.5+x, 2.5-y, 1-z; (vi) 1-x, 0.5+y, 1.5-z; (vii) -0.5+x, 2.5-y, 1-z; (viii) -1+x, y, z.....	39
Abbildung 56: Topologische Skizzierung der Verknüpfung der K-Anion-Polyeder. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.....	39
Abbildung 57: (A) DIAMOND-Darstellung des komplexen 3D-Netzwerks des Kalium-Phosphonoformiats und skizzierte Schichtverknüpfung über die Phosphonoformiatanion und Wasserstoffbrückenbindungen (B). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	40
Abbildung 58: In A) 2D <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände ≈ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 4. ....	41
Abbildung 59: Synthese von $Mg_3(O_2CPO_3)_2 \cdot 14 H_2O$ (5).....	41
Abbildung 60: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit vom Magnesiumphosphonoformiat 5 im Kristall; DIAMOND-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -1-x, 1-y, -z; (iv) 2-x, 1-y, -z; (v) x, 1+y, z; (vi) x, -1+y, z; (vii) -1+x, y, z; (viii) 2-x, -y, -z; (ix) 1-x, -y, -z. ....	42

Abbildung 61: Ansicht der Koordinationsphären der beiden Mg-Kationen von 5; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $1-x, 1-y, -z$ ; (ii) $1+x, y, z$ ; (iii) $-1-x, 1-y, -z$ ; (iv) $2-x, 1-y, -z$ ; (v) $x, 1+y, z$ ; (vi) $x, -1+y, z$ ; (vii) $-1+x, y, z$ ; (viii) $2-x, -y, -z$ ; (ix) $1-x, -y, -z$ .....	42
Abbildung 62: Draufsicht (A) und Seitenansicht (B) der $MgO_6$ -Ketten in der Kristallstruktur von 5; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	44
Abbildung 63: Verknüpfung der Schichten <i>via</i> Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 5; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	44
Abbildung 64: Ansicht der Kristallstruktur von 5 entlang der <i>a</i> -Achse (entlang der Oktaeder-Ketten) mit dem Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	44
Abbildung 65: Darstellung der Lücken in einer Elementarzelle der Kristallstruktur von 5. ....	45
Abbildung 66: Reaktionsgleichung zur Darstellung des Natrium-Kupferphosphonoformiat Nitrat Doppelsalzes (6). ....	45
Abbildung 67: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 6; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, -z$ ; (ii) $-1+x, 1+y, z$ ; (iii) $1-x, 1-y, -z$ ; (iv) $-x, 2-y, -z$ ; (v) $1+x, y, z$ ; (vi) $-1+x, y, z$ ; (vii) $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii) $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix) $1+x, -1+y, z$ .....	46
Abbildung 68: Ansicht der Koordinationsphären der Na- und Cu-Kationen in der Kristallstruktur von 6; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, -z$ ; (ii) $-1+x, 1+y, z$ ; (iii) $1-x, 1-y, -z$ ; (iv) $-x, 2-y, -z$ ; (v) $1+x, y, z$ ; (vi) $-1+x, y, z$ ; (vii) $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii) $-x, 2-y, 1-z$ ; (ix) $1+x, -1+y, z$ .....	46
Abbildung 69: Seitenansicht der verknüpften Koordinationspolyeder der Na- und Cu-Kationen von 6. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (x) $-2+x, -1+y, 1+z$ ; (xi) $-1+x, -1+y, 1+z$ ; (xii) $x, -1+y, z$ ; (xiv) $-x, -y, 1-z$ ; (xv) $-2-x, -y, 1-z$ ; .....	48
Abbildung 70: Draufsicht (A) auf eine aus Polyederketten aufgebaute Schicht und Seitenansicht (B) der Struktur entlang der Koordinationspolyeder-Ketten ( <i>a</i> -Achse) in der Kristallstruktur von 6; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	49
Abbildung 71: In A <i>2D-fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 6. ....	50
Abbildung 72: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 7. DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii) $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii) $1-x, -y, -z$ ; (iv) $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v) $x, 0.5-y, 0.5+z$ .....	51
Abbildung 73: Reaktionsgleichung für die Synthese von $NaZn(O_2CPO_3)_2 \cdot 5 H_2O$ (7). ....	51
Abbildung 74: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 7 mit den Koordinationspolyedern der Kationen; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii) $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii) $1-x, -y, -z$ ; (iv) $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v) $x, 0.5-y, 0.5+z$ .....	51
Abbildung 75: Ansicht der Koordinationssphären der Kationen in der Kristallstruktur von 7; DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii) $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii) $1-x, -y, -z$ ; (iv) $2-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (v) $x, 0.5-y, 0.5+z$ .....	52
Abbildung 76: Topologische Darstellung der verknüpften Koordinationspolyeder der Kationen und daraus resultierende Ketten entlang der <i>a</i> -Achse von 7. DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	53
Abbildung 77: Darstellung der Kation-Polyeder-Ketten entlang der Winkelhalbierenden der <i>ac</i> -Ebene (A) und ihrer Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen und verbrückenden Phosphonat-Gruppen (B). DIAMOND-Darstellung; die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	54
Abbildung 78: In A) <i>2D-fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 7. ....	54
Abbildung 79: Synthese von $Cu_3(O_2CPO_3)_2 \cdot 8 H_2O$ . ....	55
Abbildung 80: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 8 im Kristall; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii) $1-x, 1-y, -z$ ; (iii) $-x, -y, -z$ ; (iv) $x, y, 1+z$ ; (v) $-x, 1-y, -z$ .....	55
Abbildung 81: Ansicht der Koordinationsphären der Cu-Kationen in der Kristallstruktur von 8; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii) $1-x, 1-y, -z$ ; (iii) $-x, -y, -z$ ; (iv) $x, y, 1+z$ ; (v) $-x, 1-y, -z$ .....	56
Abbildung 82: Ansicht der verknüpften Koordinationspolyeder und das Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 8; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	58
Abbildung 83: Koordinationsphären der beiden Kupferkationen im Kupfersalz $Cu_3O(CH_3PO_3) \cdot 2 H_2O$ von <i>Le Bideau et al.</i> [91] .....	58

Abbildung 84: Darstellung der, von <i>Le Bideau et al.</i> veröffentlichten, kanalähnlichen Wabenstruktur von $\beta\text{-Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$ . <sup>[91]</sup>	58
Abbildung 85: Ansicht des wabenförmigen 3D-Netzwerks in der Kristallstruktur von 8; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	59
Abbildung 86: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 8.	59
Abbildung 87: Zusammenfassende Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Daten.	60
Abbildung 88: Beobachtete Koordinationsmodi (I-X) der Metall-Phosphonoformiate (1-8).	62
Abbildung 89: Strukturelle Beziehung zwischen $\alpha$ -Aminoalkylcarbonsäuren und $\alpha$ -Aminoalkylphosphonsäuren.	64
Abbildung 90: Die strukturelle Verwandtschaft von <i>GABA</i> , <i>Glyphosat</i> , <i>Glycin</i> und <i>AMPA</i> . <sup>[71]</sup>	64
Abbildung 91: Allgemeines Reaktionsschema der <i>Kabachnik-Fields</i> -Reaktion. <sup>[104a]</sup>	65
Abbildung 92: Schemata der Imin- (A) und der $\alpha$ -Hydroxyphosphonatroute (B) der <i>Kabachnik-Fields</i> -Reaktion. <sup>[104a,104b,106b-d]</sup>	65
Abbildung 93: Reaktionsschema für die Darstellung der Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexe.	65
Abbildung 94: Reaktionsgleichung für die Synthese von $\text{NH}_4(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3)$ (9).	69
Abbildung 95: Ansicht der asymmetrischen Einheit von 9; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.	69
Abbildung 96: Verknüpfung der $\text{NH}_4^+$ -Kationen und $\alpha$ -Aminophosphonatanionen zu einem 3D-Netzwerk in der Kristallstruktur von 9. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	70
Abbildung 97: Darstellung der übereinandergestapelten $\text{NH}_4^+$ -Aminophosphonat-Schichten in der Kristallstruktur von 9; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	70
Abbildung 98: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 9.	71
Abbildung 99: Reaktionsgleichung für die Synthese von Lithium-Aminomethylphosphonat (10).	72
Abbildung 100: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit im Kristall von 10; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Symmetrie-Operation: (i) $2-x$ , $-y$ , $1-z$ ; (iii) $0.5+x$ , $0.5-y$ , $0.5+z$ .	72
Abbildung 101: Darstellung der verknüpften $\text{LiO}_4$ -Tetraeder und den daraus resultierenden Schichten von 10. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	73
Abbildung 102: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der $\text{LiO}_4$ - $\alpha$ -Aminophosphonatanionschichten. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	74
Abbildung 103: In A) 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: obere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B) Lücken der Elementarzelle von 10.	75
Abbildung 104 : Reaktionsgleichung für die Synthese von Natrium-Aminomethylphosphonat (11).	75
Abbildung 105: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 11 im Kristall; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	76
Abbildung 106: Kristallstruktur von 11; Ansicht der verknüpften $\text{NaO}_6$ -Koordinationspolyeder entlang der <i>b</i> -Achse (A) und ihrer Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aminomethylphosphonatanionen (B) entlang der <i>c</i> -Achse; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	76
Abbildung 107: Ansicht der zu Ketten entlang der <i>c</i> -Achse verknüpften $\text{NaO}_6$ -Koordinationspolyeder und ihrer Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aminomethylphosphonatanionen; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	77
Abbildung 108: Kristallstruktur von 11; Blick entlang der <i>b</i> -Achse auf die <i>ac</i> -Ebene; Ansicht der über Aminomethylphosphonatanionen und <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften $\text{NaO}_6$ -Polyederschichten; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	77
Abbildung 109: Seitenansicht der Kristallstruktur von 11 entlang der <i>c</i> -Achse und entlang der $\text{NaO}_6$ -Polyederketten zur Verdeutlichung ihrer Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen. Die Ansicht zeigt auch die Stapelung der Schichten entlang der <i>a</i> -Achse; DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	78
Abbildung 110: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 11.	78
Abbildung 111: Ansicht der erweiterten asymmetrischen Einheit von 12 im Kristall. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet.	79

Abbildung 112 : Synthese von Kalium-Aminomethylphosphonat (12).....	79
Abbildung 113: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit und des Koordinationspolyeders des Kations von 12. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	79
Abbildung 114: Draufsicht auf eine in der <i>ac</i> -Ebene liegende $\text{KO}_8$ -Polyederschicht (A) und der Seitenansicht einer $\text{KO}_8$ -Polyederschicht mit den daran koordinierenden Aminomethylphosphonatanionen (B); DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	81
Abbildung 115: Darstellung der Verknüpfung der $\text{KO}_8$ -Polyeder-Schichten über <i>AMPA</i> -Anionen und <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen. DIAMOND-Darstellung, die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. ....	81
Abbildung 116: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 12. ....	82
Abbildung 117: Synthese von $\text{Mg}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aus <i>AMPA</i> mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in Wasser. ....	83
Abbildung 118: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 13. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii) $-x, 1-y, -z$ ; (iii) $x, 1.5-y, 0.5+z$ . ....	83
Abbildung 119: Darstellung der Koordinationssphäre von MgI. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii) $-x, 1-y, -z$ ; (iii) $x, 1.5-y, 0.5+z$ . ....	84
Abbildung 120: Darstellung der Verknüpfung der $\text{MgO}_6$ -Polyeder, der $\alpha$ -Aminomethylphosphonatanionen und $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen in Mg- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	84
Abbildung 121: Darstellung des schichtförmig verknüpften $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	85
Abbildung 122: Darstellung einer Seitenansicht des $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks mit angedeuteter Schicht-Verknüpfung. Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	86
Abbildung 123: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 13. ....	86
Abbildung 124 Reaktionsgleichung zur Synthese von Ca-Aminomethylphosphonat (14). ....	87
Abbildung 125: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 14. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	87
Abbildung 126: Darstellung der oktaedrischen Koordinationssphäre von CaI. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	88
Abbildung 127: Darstellung des $\text{CaO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	89
Abbildung 128: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer $\text{CaO}_6$ -Aminomethylphosphonatschicht. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. ....	89
Abbildung 129: Darstellung des $\text{CaO}_6$ -Aminomethylphosphonat-Netzwerks mit angedeuteter Schicht-Verknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	90
Abbildung 130: Verknüpfung der $\text{CaO}_6$ -Aminomethylphosphonat-Schichten. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. ....	90
Abbildung 131: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 14. ....	91
Abbildung 132: Reaktionsgleichung zur Synthese von Barium-Aminomethylphosphonat. ....	91
Abbildung 133: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit des Ba- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Komplexes. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii) $-x, -y, 2-z$ ; (iii) $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv) $1-x, -y, 2-z$ . ....	92
Abbildung 134: Darstellung des $\text{BaO}_8$ -Koordinationspolyeders. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, 1-y, 2-z$ ; (ii) $-x, -y, 2-z$ ; (iii) $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iv) $1-x, -y, 2-z$ . ....	92
Abbildung 135: Darstellung der $\text{BaO}_8$ -Polyeder-Schicht als Draufsicht (A) und Seitenansicht (B). Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	94
Abbildung 136: Darstellung der Schichtverknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	94
Abbildung 137: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe	

der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 15. ....	95
Abbildung 138: Reaktionsgleichung für die Synthese von $\text{Mn}([\text{AMPA}][\text{ClO}_4])_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (16). ....	96
Abbildung 139: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 16. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -y, -z$ ; (ii) $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii) $x, -0.5-y, 0.5+z$ . ....	96
Abbildung 140: Darstellung der Koordinationssphäre von Mn1 und angedeutete Verknüpfung der $\text{NH}_3$ -Gruppe des Aminomethylphosphonatanions und dem Perchloratanion <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -y, -z$ ; (ii) $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; (iii) $x, -0.5-y, 0.5+z$ . ....	97
Abbildung 141: Darstellung des $\text{MnO}_6$ - <i>AMPA</i> -Netzwerks in 16. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	98
Abbildung 142: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 16 mit angedeuteter Schichtverknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	99
Abbildung 143: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: $d$ intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 16. ....	99
Abbildung 144: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 17. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii) $1-x, -y, -z$ ; (iii) $x, 0.5-y, 0.5+z$ . ....	100
Abbildung 145: Synthese von $\text{Co}[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (17). ....	100
Abbildung 146: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 17 mit der oktaedrischen Koordinationssphäre des Co-Kations. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii) $1-x, -y, -z$ ; (iii) $x, 0.5-y, 0.5+z$ . ....	100
Abbildung 147: Darstellung der $\text{CoO}_6$ -Oktaeder-Ketten mit angedeuteter Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	101
Abbildung 148: Darstellung des schichtförmigen $\text{CoO}_6$ -Oktaeder-Netzwerks. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. ....	102
Abbildung 149: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 17 mit angedeuteter Schichtverknüpfung. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	102
Abbildung 150: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: $d$ intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 17. ....	103
Abbildung 151: Reaktionsgleichung zur Synthese von Ni-Aminomethylphosphonat (18). ....	104
Abbildung 152: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 18 (A) und der Koordinationssphäre des Ni-Kations (B). Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1-x, -0.5+y, -0.5-z$ ; (ii) $1-x, -y, -z$ ; (iii) $x, 0.5-y, 0.5+z$ . ....	104
Abbildung 153: Darstellung der Koordination von Ni1 mit der Verknüpfung der <i>AMPA</i> -Moleküle und Perchlorat-Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	104
Abbildung 154: Darstellung der 2D-Schicht in der <i>bc</i> -Ebene in 18. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	106
Abbildung 155: Darstellung der Seitenansicht einer 2D-Schicht von Ni- <i>AMPA</i> und ihrer Verknüpfung durch Perchloratanionen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	106
Abbildung 156: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: $d$ intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 18. ....	107
Abbildung 157: Reaktionsgleichung zur Synthese von Kupfer- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat. ....	107
Abbildung 158: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 19. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -y, -z$ ; (ii) $x, -1+y, z$ ; (iii) $x, 1+y, z$ ; (iv) $-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ . ....	108
Abbildung 159: Darstellung der Koordinationssphäre der Cu-Kationen mit ihrer stufenförmigen Verbückung zu Ketten entlang der <i>b</i> -Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	108
Abbildung 160: Darstellung der Stapelung benachbarter Cu-Aminomethylphosphonatanion-Ketten entlang der <i>b</i> -Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	109

Abbildung 161: Darstellung der übereinandergestapelten Cu- Aminomethylphosphonatanionen-Schichten und ihre Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	109
Abbildung 162: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 19. ....	110
Abbildung 163: Reaktionsgleichung zur Darstellung von $Zn[NH_3CH_2PO_3]_2 \cdot 4 H_2O$ (20). ....	111
Abbildung 164: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 20. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $0.5-x, y, 0.5+z$ ; (ii) $0.5+x, 2-y, z$ . ....	111
Abbildung 165: Darstellung der verknüpften $ZnO_4$ -Tetraeder. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $0.5-x, y, 0.5+z$ ; (ii) $0.5+x, 2-y, z$ . ....	111
Abbildung 166: Darstellung der $ZnO_4$ -Tetraeder-Schichten entlang der <i>a</i> - und <i>c</i> -Achse und der Verknüpfung <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen mit weiteren Schichten. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $0.5-x, y, 0.5+z$ ; (ii) $0.5+x, 2-y, z$ . ....	112
Abbildung 167: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 20. ....	113
Abbildung 168: Reaktionsgleichung zur Synthese von Ag-Aminomethylphosphonat (21). ....	114
Abbildung 169: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 21. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	114
Abbildung 170: Darstellung der Koordinationssphäre von Ag1. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1+x, y, z$ ; (ii) $x, y, -1+z$ ; (iii) $1-x, -y, 1-z$ ; (iv) $-1+x, y, -1+z$ ; (v) $1-x, -y, -z$ . ....	114
Abbildung 171: Darstellung der Koordinationssphären von Ag2. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1+x, y, z$ ; (ii) $x, y, -1+z$ ; (iii) $1-x, -y, 1-z$ ; (iv) $-1+x, y, -1+z$ ; (v) $1-x, -y, -z$ . ....	115
Abbildung 172: Darstellung des Ag1-Ag2-Rhomboeders. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1+x, y, z$ ; (ii) $x, y, -1+z$ ; (iii) $1-x, -y, 1-z$ ; (iv) $-1+x, y, -1+z$ ; (v) $1-x, -y, -z$ . ....	116
Abbildung 173: Darstellung der verknüpften $Ag_4-Ag_2O_2$ Rhomboeder von 21. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	117
Abbildung 174: Darstellung der verknüpften Ag-O Koordinationssphären von 21. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	117
Abbildung 175: Darstellung des verknüpften Ag-O- bzw. Ag-Ag-AMPA-Netzwerks von 21. Zusätzlich ist hier die Verknüpfung mit den Perchloratanionen <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	117
Abbildung 176: In A 2D- <i>fingerprint</i> Plot und korrespondierende <i>Hirshfeld</i> -Oberfläche (A: untere Ecke rechts) (Farbcodierung: <i>d</i> intermolekulare Abstände < Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: rot; intermolekulare Abstände > Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: blau; intermolekulare Abstände $\approx$ Summe der <i>Van-der-Waals</i> -Radien: weiß) und in B Lücken der Elementarzelle von 21. ....	118
Abbildung 177: Synthese von Risedronsäure nach <i>Motaleb et al.</i> <sup>[126]</sup> . ....	124
Abbildung 178: Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 22. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -y, -z$ ; (ii) $-x, -y, -1-z$ . ....	124
Abbildung 179: Reaktionsgleichung für die Synthese von Ni-1,4-Butandiphosphonat. ....	124
Abbildung 180: Darstellung der zick-zack-förmigen Kation-Anion-Verknüpfung in 22. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	125
Abbildung 181: Darstellung der Verknüpfung benachbarter Kation-Anion-Ketten <i>via</i> Wasserstoffbrückenbindungen in 22. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. ....	125
Abbildung 182: Darstellung des 3D-Netzwerks von 22 entlang der <i>a</i> -Achse. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	126
Abbildung 183: Reaktionsgleichung für die Synthese von $Ba([C_7H_8O_4P][H_2O])_2$ (23). ....	126
Abbildung 184: DIAMOND-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von 23. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Operationen: (i) $1-x, 2-y, z$ ; (ii) $-0.5+x, 2-y, -0.5+z$ ; (iii) $1.5-x, y, -1.5+z$ . ....	127
Abbildung 185: Darstellung der BaO8-Polyeder und den zueinander verdrehten Phenylringen. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	128
Abbildung 186: Darstellung der Draufsicht entlang der <i>c</i> -Achse auf das Barium-Sauerstoff-Phosphonat-Geflecht. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	128

Abbildung 187: Darstellung der Seitenansicht entlang der $\alpha$ -Achse auf das 3D-Polyeder-Netzwerks von 23. Diamond-Darstellung; Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. ....	128
Abbildung 188: Eingesetzte Phosphonate und Phosphonsäuren und ihre Carbonsäureanaloge. ....	129
Abbildung 189: Zusammenfassende Darstellung der drei Synthesewege A, B, C. ....	129
Abbildung 190: Beobachtete Koordinationsmodi des Phosphonoformiatanions in den neuen Verbindungen. ....	130
Abbildung 191: Beobachtete Ketten-, Schicht- und 3D-Netzwerk-Motive der neuen Metall-Phosphonoformiat-Verbindungen. ....	130
Abbildung 192: Komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk am Beispiel von Mg- und Cu-Phosphonoformiat. ...	131
Abbildung 193: $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]^-$ aus $\text{Na}_5([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{O}_2\text{CPO}_3\text{H}]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Na}_3(\text{O}_2\text{CPO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{O}_2\text{CPO}_2\text{O-H-OPO}_2\text{CO}_2]_5^-$ . ....	131
Abbildung 194: Beobachte Koordinationsmodi und Kombinationen dieser in den Metall-Aminomethylphosphonaten. ....	132
Abbildung 195: Verknüpfung und Stabilisierung der Strukturen durch die Aminogruppe des Aminomethylphosphonats. ....	132
Abbildung 196: Schichtverknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen durch $-\text{NH}_3^+$ als H-Donor und Verdeutlichung der Aufgabenverteilung zwischen Phosphonat- und Aminogruppe. ....	132
Abbildung 197: Netzwerk aus argentophilen Ag-Ag- und attraktiven, ionischen Ag-O-Wechselwirkungen und daraus resultierende Schichtstruktur. ....	133
Abbildung 198: Phosphonsäuren mit inhibitorischer Aktivität in Bezug auf die SARS-CoV-2 Virus-Polymerase. ....	133
Abbildung 199: Darstellung der $\text{BaO}_8\text{-PO}_3$ -Schichten in Verbindung 23. ....	133
Abbildung 200: Darstellung des kanalähnlichen Netzwerks im Ni-1,4-Butanbisphosphonat. ....	133
Abbildung 201: DTA-Spektrum von Mg-Phosphonoformiat (5). ....	137
Abbildung 202: DTA-Spektrum von $\text{Na}_5\text{Cu}([\text{O}_2\text{CPO}_3][\text{NO}_3])_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6). ....	137

## A2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 1 in [Å]. ....	22
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 1 in [°]. ....	23
Tabelle 3: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen von 1 in [Å] und in [°]. ....	25
Tabelle 4: Werte für $V_{\text{Lücken}}$ [Å <sup>3</sup> ], $V_{\text{Zelle}}$ [Å <sup>3</sup> ] und Porosität [%] der Lücken im Kristall von 1. ....	26
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von Verbindung 2 in [Å]. ....	28
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von Verbindung 2 [°]. ....	29
Tabelle 7: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung in [Å] und in [°]. ....	30
Tabelle 8: Werte für $V_{\text{Lücken}}$ [Å <sup>3</sup> ], $V_{\text{Zelle}}$ [Å <sup>3</sup> ] und Porosität [%] der Lücken im Kristall von 2. ....	31
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 3 [Å]. ....	33
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 3 [°]. ....	33
Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung in [Å] und in [°]. ....	35
Tabelle 12: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 3. ....	36
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur des Kaliumsalzes 4 in [Å]. ....	37
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel in der Struktur des Kaliumphosphonoformiats 4 in [°]. ....	38
Tabelle 15: Strukturparameter (Abstände in [Å], Winkel in [°]) der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von 4. ....	40
Tabelle 16: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 4. ....	41
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen des Magnesium-Phosphonoformiats 5 in [Å]. ....	43
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungswinkel des Magnesium-Phosphonoformiats 5 in [°]. ....	43
Tabelle 19: Strukturparameter (Abstände in [Å], Winkel in [°]) der Wasserstoffbrücken im Kristall von 5. ....	45
Tabelle 20: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 5. ....	45
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Kristallstruktur von Verbindung 6. ....	47
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur des Doppelsalzes 6. ....	47
Tabelle 23: Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 6. ....	50
Tabelle 24: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 6. ....	51
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur des NaZn-Phosphonoformiats 7 in [Å]. ....	52
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur des NaZn-Phosphonoformiats 7 in [°]. ....	52
Tabelle 27: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von NaZn-Phosphonoformiat 7 (Atomabstände in [Å], Bindungswinkel in [°]). ....	54

Tabelle 28: Tabelle 29: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 7.....	55
Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen im Kristall der Verbindung 8 in [ $\text{\AA}$ ].....	57
Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel im Kristall der Verbindung 8 in [ $^\circ$ ].....	57
Tabelle 32: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur der Kupfer-Verbindung in [ $\text{\AA}$ ] und in [ $^\circ$ ].....	59
Tabelle 33: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 8.....	60
Tabelle 34: Synthesen der Metallsalze der $\alpha$ -Aminomethylphosphonsäure.....	67
Tabelle 35: Zusammenfassung der Ergebnisse der Metall- $\alpha$ -Aminomethylphosphonat-Synthesen.....	68
Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen des $\alpha$ -Aminomethylphosphonats in Verbindung 9 in [ $\text{\AA}$ ].....	69
Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel des $\alpha$ -Aminomethylphosphonats in Verbindung 9 in [ $^\circ$ ].....	70
Tabelle 38: Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen des $\text{NH}_4^+$ -Kations in der Kristallstruktur von 9.....	71
Tabelle 39: Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen der $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe des $\alpha$ -Aminophosphonatanions in der Kristallstruktur von 9.....	71
Tabelle 40: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 9.....	72
Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen im Kristall der Verbindung 10 in [ $\text{\AA}$ ].....	73
Tabelle 42: Ausgewählte Bindungswinkel im Kristall der Verbindung 10 in [ $^\circ$ ].....	73
Tabelle 43: Winkel und Längen der Wasserstoffbrückenbindungen in [ $\text{\AA}$ ] und [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 10.....	74
Tabelle 44: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 10.....	75
Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur von 11.....	76
Tabelle 46: Ausgewählte Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 11.....	77
Tabelle 47: Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] und Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 11.....	78
Tabelle 48: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 11.....	79
Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur vom Kaliumaminomethylphosphonat 12.....	80
Tabelle 50: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 12.....	80
Tabelle 51: Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 12.....	82
Tabelle 52: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 12.....	83
Tabelle 53: Ausgewählte Mg-O-Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur von 13.....	84
Tabelle 54: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 13.....	84
Tabelle 55: Ausgewählte Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] und Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 13.....	85
Tabelle 56: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 13.....	87
Tabelle 57: Ausgewählte Ca-O-Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur von 14.....	88
Tabelle 58: Ausgewählte Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 14.....	88
Tabelle 59: Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 14.....	90
Tabelle 60: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 14.....	91
Tabelle 61: Ausgewählte Ba-O-Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur von 15.....	93
Tabelle 62: Ausgewählte Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 15.....	93
Tabelle 63: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von 15. Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ], Bindungswinkel in [ $^\circ$ ].....	95
Tabelle 64: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 15.....	95
Tabelle 65: Ausgewählte Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ] in der Kristallstruktur von 16.....	97
Tabelle 66: Ausgewählte Bindungswinkel in [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von 16.....	97
Tabelle 67: Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen von 16.....	99
Tabelle 68: Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ], Oberfläche in [ $\text{\AA}^2$ ], Volumen in [ $\text{\AA}^3$ ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 16.....	100
Tabelle 69: Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von von 17 in [ $\text{\AA}$ ].....	101
Tabelle 70: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 17 in [ $^\circ$ ].....	101

Tabelle 71: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in 17. Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].	103
Tabelle 72: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 17.	104
Tabelle 73: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 18 in [Å].	105
Tabelle 74: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 18 in [°].	105
Tabelle 75: Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen in 18, Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].	106
Tabelle 76: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 18.	107
Tabelle 77: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 19 in [Å].	109
Tabelle 78: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 19 in [°].	109
Tabelle 79: Daten der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 19. Bindungsabstände in [Å], Bindungswinkel in [°].	110
Tabelle 80: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 19.	111
Tabelle 81: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung in [Å] im Kristall.	112
Tabelle 82: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung in [°] im Kristall.	112
Tabelle 83: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall von 20. Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°].	113
Tabelle 84: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 20.	114
Tabelle 85: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 21 in [Å].	116
Tabelle 86: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 21 in [°].	116
Tabelle 87: Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 21 in [Å] und in [°].	118
Tabelle 88: Volumen in [Å <sup>3</sup> ], Oberfläche in [Å <sup>2</sup> ], Volumen in [Å <sup>3</sup> ] und Porosität in [%] der Lücken innerhalb der Kristallstrukturen von 21.	119
Tabelle 89: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 22 in [Å].	125
Tabelle 90: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 22 in [°].	125
Tabelle 91: Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen von 22 in [Å] und in [°].	126
Tabelle 92: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von 23 in [Å].	127
Tabelle 93: Ausgewählte Bindungswinkel in der Kristallstruktur von 23 in [°].	127
Tabelle 94: Auflistung weiterer Metallsalze und Einwaagen (Stöchiometrien) für Versuche mit <i>Foscarnet</i> .	136
Tabelle 95: Einwaagen der Synthesen.	139
Tabelle 96: Berechnete und experimentell bestimmte Werte der Elementaranalysen.	139
Tabelle 97: Stöchiometrien weiterer Versuche mit 1,4-Butandiphosphonsäure.	140
Tabelle 98: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 1, 2, 3, 5.	142
Tabelle 99: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 6, 8, 15, 22.	143
Tabelle 100: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 7, 10, 11, 12.	144
Tabelle 101: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 13, 14, 16, 17.	145
Tabelle 102: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 18, 19, 21.	146
Tabelle 103: Ausgewählte kristallographische Parameter der Verbindung 4, 9, 20, 23.	147

## A3 Literaturverzeichnis

- [1] a) N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2008**.  
b) T. A. Mastyukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, P. V. Petrovski, E. I. Fedin, M. I. Kabachnik, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 945-957.
- [2] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, **1994**.
- [3] a) D.-Y. Wang, X.-P. Hu, J.-D. Huang, J. Deng, S.-B. Yu, Z.-C. Duan, X.-F. Xu, Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7810-7813.  
b) E. Villemin, K. Robeyns, R. Robiette, M.-F. Herent, J. Marchand-Brynaert, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1138-1147.  
c) R. Y. S. Kobayashi, K. Seki, Y. Yamashita, *Ang. Chem.* **2008**, *120*, 5695-5697.  
d) N. S. Sampson, P. A. Bartlett, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4500-4503.
- [4] G. O. Doak, L. D. Freedman, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 31-44.
- [5] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3594-3595.
- [6] a) G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, **1963**, vi.  
b) G. Bettermann, W. Krause, G. Riess, T. Hofmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [7] a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 1048-1055.  
b) A. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.  
c) A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415-430.  
d) B. A. Arbusow, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307-336.

- [8] L. Kurti, B. Czako, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Science, **2005**.
- [9] a) X. Zhou, J. E. Reilly, K. A. Loerch, R. J. Hohl, D. F. Wiemer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1645-1650.  
 b) L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 479-523.  
 c) C. S. Demmer, N. Krosggaard-Larsen, L. Bunch, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7981-8006.  
 d) P. Jansa, A. Holý, M. Dračinský, O. Baszczyński, M. Česnek, Z. Janeba, *Green Chem.* **2011**, *13*, 882-888.  
 e) J. Ballester, J. Gatignol, G. Schmidt, C. Alayrac, A.-C. Gaumont, M. Taillefer, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1549-1552.  
 f) E. V. Matveeva, I. L. Odinets, V. A. Kozlov, A. S. Shaplov, T. A. Mastryukova, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7645-7648.
- [10] a) R. S. Edmundson, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*.  
 b) R. S. Edmundson, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*.  
 c) R. S. Edmundson, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*.  
 d) O. Dahl, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*.
- [11] T. S. Elliott, A. Slowey, Y. Ye, S. J. Conway, *MedChemComm* **2012**, *3*, 735-751.
- [12] G. P. Horsman, D. L. Zechel, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5704-5783.
- [13] A. Kalir, H. H. Kalir, *PATAI's Chemistry of Functional Groups*.
- [14] a) W. W. Metcalf, W. A. v. d. Donk, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 65-94;  
 b) V. Agarwal, Svetlana A. Borisova, William W. Metcalf, Wilfred A. van der Donk, Satish K. Nair, *Chem. Biol.* **2011**, *18*, 1230-1240;  
 c) L. L. Clark, E. D. Ingall, R. Benner, *Am. J. Sci.* **1999**, *299*, 724-737.  
 d) L. L. Clark, E. D. Ingall, R. Benner, *Nature* **1998**, *393*, 426-426.  
 e) T. Wiegand, R. Cadalbert, D. Lacabanne, J. Timmins, L. Terradot, A. Böckmann, B. H. Meier, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 31.
- [15] L. C. Kolowith, E. D. Ingall, R. Benner, *Limnol. Oceanogr.* **2001**, *46*, 309-320.
- [16] a) M. H. Tajbakhsh, Akbar; Khalilzadeh, Mohammad A.; Lakouraj, Moslem M.; Zamenian, Behi; Khaksar, Samad, *Synlett* **2007**, *2007*, 2347-2350;  
 b) L. Gu, C. Jin, H. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1579-1582.
- [17] a) N. Brown, R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, *Bioisosteres in Medicinal Chemistry*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2012**.  
 b) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529-2591;  
 c) H. G. Grimm, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1925**, *31*, 474-480;  
 d) A. Burger, in *Progress in Drug Research / Fortschritte der Arzneimittelforschung / Progrès des recherches pharmaceutiques* (Ed.: E. Jucker), Birkhäuser Basel, Basel, **1991**, pp. 287-371.
- [18] a) Y. Cao, Q. Peng, S. Li, Z. Deng, J. Gao, *RSC Advances* **2019**, *9*, 42204-42218;  
 b) S. Chauhan, S. Chauhan, R. D'Cruz, S. Faruqi, K. K. Singh, S. Varma, M. Singh, V. Karthik, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2008**, *26*, 113-122.
- [19] in *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**, pp. 2123-2123.
- [20] a) F. R. Sidell, J. Borak, *Ann. Emerg. Med.* **1992**, *21*, 865-871;  
 b) K. Kim, O. G. Tsay, D. A. Atwood, D. G. Churchill, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5345-5403;  
 c) S. O. Duke, S. B. Powles, *Pest Manag. Sci.* **2008**, *64*, 319-325;  
 d) S. O. Duke, *Pest Manag. Sci.* **2018**, *74*, 1027-1034;  
 e) K. N. Reddy, A. M. Rimando, S. O. Duke, *J. Agr. Food Chem.* **2004**, *52*, 5139-5143;  
 f) M. Louie, C. Hogan, A. Hurley, V. Simon, C. Chung, N. Padte, P. Lamy, J. Flaherty, D. Coakley, M. Di Mascio, A. S. Perelson, M. Markowitz, *AIDS* **2003**, *17*.
- [21] P. May, *Vol. 2021*, figshare, **2018**, Journal contribution.
- [22] a) D. Steindl, W. Boehmerle, R. Körner, D. Praeger, M. Haug, J. Nee, A. Schreiber, F. Scheibe, K. Demin, P. Jacoby, R. Tauber, S. Hartwig, M. Endres, K.-U. Eckardt, *Lancet* **2021**, *397*, 249-252.  
 b) E. Nepovimova, K. Kuca, *FCT* **2018**, *121*, 343-350.  
 c) S. P. Harvey, L. R. McMahon, F. J. Berg, *Heliyon* **2020**, *6*, e03153-e03153.  
 d) P. R. Chai, B. D. Hayes, T. B. Erickson, E. W. Boyer, *Toxicol. Commun.* **2018**, *2*, 45-48.  
 e) H. Bhakhoa, L. Rhyman, P. Ramasami, *R. Soc. Open Sci.* **2019**, *6*, 181831.
- [23] K. Strey, *Chemie in unserer Zeit* **2020**, *54*, 278-278.
- [24] a) R. T. Delfino RT, Figueroa-Villar JD, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *3*, 407-428.  
 b) J. Tafuri, J. Roberts, *Ann. Emerg. Med.* **1987**, *16*, 193-202.  
 c) D. E. Rusyniak, K. A. Nañagas, *Semin. Neurol.* **2004**, *24*, 197-204;  
 d) T. C. Marrs, *Pharmacol. Ther.* **1993**, *58*, 51-66.
- [25] a) J. Cabal, K. Kuća, J. Kassa, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2004**, *95*, 81-86.  
 b) E. Heilbronn, B. Tolagen, *Biochem. Pharmacol.* **1965**, *14*, 73-77.  
 c) Z. Kovarik, N. Maček, R. K. Sit, Z. Radić, V. V. Fokin, K. Barry Sharpless, P. Taylor, *Chem.-Biol. Interact.* **2013**, *203*, 77-80.
- [26] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1-20.
- [27] J. M. V. Bernd Nowack, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 1-18.
- [28] C. M. Benbrook, *Environ. Sci. Eur.* **2016**, *28*, 3.
- [29] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, *Stryer Biochemie*, Springer Berlin, Heidelberg, **2018**, 839-873.
- [30] C. M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon, P.-A. Jaffrès, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2186-2213.
- [31] a) H. M. Seidel, S. Freeman, H. Seto, J. R. Knowles, *Nature* **1988**, *335*, 457-458;  
 b) P. Kafarski, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 25898-25910.
- [32] C. Godinot, M. Gaysinski, O. P. Thomas, C. Ferrier-Pagès, R. Grover, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21760.
- [33] D. M. Karl, *Annu. Rev. Mar. Sci.* **2014**, *6*, 279-337.
- [34] a) R. M. de Graaf, J. Visscher, A. W. Schwartz, *Nature* **1995**, *378*, 474-477.

- b) R. M. De Graaf, J. Visscher, A. W. Schwartz, *J. Mol. Evol.* **1997**, *44*, 237-241.
- c) A. W. Schwartz, *Philos. Trans. R. Soc. B: Biological Sciences* **2006**, *361*, 1743-1749.
- [35] C. Wanke, N. Amrhein, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *218*, 861-870.
- [36] P. Kosikowska, M. Bochno, K. Macegoniuk, G. Forlani, P. Kafarski, Ł. Berlicki, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2016**, *31*, 931-938.
- [37] a) T. Verbrugghen, P. Vandurum, J. Pouyez, L. Maes, J. Wouters, S. Van Calenbergh, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 376-380;  
 b) E. D. Clercq, *Clin. Microbiol. Rev.* **2003**, *16*, 569-596;  
 c) G. J. Kramer, A. Mohd, S. L. U. Schwager, G. Masuyer, K. R. Acharya, E. D. Sturrock, B. O. Bachmann, *ACS Med. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 346-351.
- [38] a) D. M. Black, S. R. Cummings, D. B. Karpf, J. A. Cauley, D. E. Thompson, M. C. Nevitt, D. C. Bauer, H. K. Genant, W. L. Haskell, R. Marcus, S. M. Ott, J. C. Torner, S. A. Quandt, T. F. Reiss, K. E. Ensrud, *Lancet* **1996**, *348*, 1535-1541;  
 b) E. M. B. Fonseca, D. B. B. Trivella, V. Scorsato, M. P. Dias, N. L. Bazzo, K. R. Mandapati, F. L. de Oliveira, C. V. Ferreira-Halder, R. A. Pili, P. C. M. L. Miranda, R. Aparicio, *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 4462-4471;  
 c) D. M. Reid, J.-P. Devogelaer, K. Saag, C. Roux, C.-S. Lau, J.-Y. Reginster, P. Papanastasiou, A. Ferreira, F. Hartl, T. Fashola, P. Mesenbrink, P. N. Sambrook, *Lancet* **2009**, *373*, 1253-1263.
- [39] G. K. E. Scriba, *Pharmazie in unserer Zeit* **2000**, *29*, 50-56.
- [40] P. Anderson, *Expert Opin. Pharmacother.* **2006**, *7*, 1475-1486.
- [41] M. Lipowska, J. Klenc, A. T. Taylor, L. G. Marzilli, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 529-537.
- [42] R. M. Stiffin, S. M. Sullivan, G. M. Carlson, T. Holyoak, *Biochemistry* **2008**, *47*, 2099-2109.
- [43] a) H. J. M. Bowen, *Environ. Chem.*, Academic Press, **1979**;  
 b) R. Crichton, *Biological Inorganic Chemistry : A New Introduction to Molecular Structure and Function*, Elsevier, Oxford, **2012**.
- [44] a) O. Wada, *JMAJ*, **2003**, *129*, 607-612.  
 b) N. R. Council, *Diet and Health: Implications for Reducing Chronic Disease Risk*, The National Academies Press, Washington, DC, **1989**.  
 c) K. Chojnacka, in *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, 1-10.
- [45] a) P. K. Robinson, *Essays Biochem* **2015**, *59*, 1-41;  
 b) Y. Lu, N. Yeung, N. Sieracki, N. M. Marshall, *Nature* **2009**, *460*, 855-862;  
 c) V. K. Batra, W. A. Beard, D. D. Shock, J. M. Krahn, L. C. Pedersen, S. H. Wilson, *Structure* **2006**, *14*, 757-766.  
 d) R. R. Mendel, A. G. Smith, A. Marquet, M. J. Warren, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 963-971.  
 e) H. S. A. Sigel, R. K. O. Sigel, *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*, Springer Netherlands, **2013**.  
 f) J. W. Copius Peereboom, *Sci. Total Environ.* **1985**, *42*, 1-27.  
 g) H. Górecki, K. Chojnacka, *Recent Advances in Trace Elements*, **2018** 11-32.  
 h) E. Gumienna-Kontecka, M. Rowińska-Żyrek, M. Łuczowski, *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, 177-206.  
 i) K. Konikowska, A. Mandecka, in *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, pp. 339-372; j) R. Mozrzyk, *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, 373-402.  
 k) K. Chojnacka, I. Michalak, A. Saeid, K. Godlewska, Ł. Tuhy, M. Samoraj, A. Dmytryk, A. Wiśniewska, *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, 545-567.
- [46] a) I. Zinicovscaia, in *Recent Advances in Trace Elements*, **2018**, pp. 235-250.  
 b) A. Mehri, *Int. J. Prev. Med.* **2020**, *11*, 2-2.
- [47] *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, 1-34.
- [48] a) M. Wilke, S. Bach, T. E. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, F. Emmerling, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mat.* **2017**, *232*, 209-222.  
 b) R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349-2356.
- [49] a) S. K. Sahni, R. Van Bennekom, J. Reedijk, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1643-1658;  
 b) M. S. Mohan, E. H. Abbott, *J. Coord. Chem.* **1978**, *8*, 175-182;  
 c) T. Kiss, E. Farkas, H. Kozowski, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 281-287;  
 d) C. Schmidt, M. Feyand, A. Rothkirch, N. Stock, *J. Solid State Chem.* **2012**, *188*, 44-49.
- [50] a) A. Mucha, P. Kafarski, Ł. Berlicki, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5955-5980;  
 b) L. J. Tušek-Božić, *Curr. Med. Chem.* **2013**, *20*, 2096-2117.
- [51] a) C. R. Samanam, E. N. Zamora, J.-L. Montchamp, A. F. Richards, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1462-1471;  
 b) P. Fenot, J. Darriet, C. Garrigou-Lagrange, A. Cassaigne, *J. Mol. Struct.* **1978**, *43*, 49-60;  
 c) T. Głowiak, W. Sawka-Dobrowolska, B. Jeżowska-Trzebiatowska, A. Antonów, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L105-L106;  
 d) T. Głowiak, W. Sawka-Dobrowolska, B. Jeżowska-Trzebiatowska, A. Antonow, *J. Crystal and Molecular Structure* **1980**, *10*, 1-10.
- [52] K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034-1054.
- [53] J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854-6965.
- [54] a) V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, *Dalton Trans.* **2008**, 6475-6480.  
 b) E. K. Brechin, R. A. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2700-2703.
- c) V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, S. Verma, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1067-1073.
- [55] T. Gerdau, in *Offenlegungsschrift, Vol. DE 3607445 A1*, C 07 F9/38 ed. (Ed.: H. AG), Deutschland, **1987**.
- [56] M. I. Ogden, P. D. Beer, in *Encyclopedia of Inorg. Chem.*, **2005**.
- [57] J. D. Weeks, G. H. Gilmer, *Adv. Chem. Phys.*, **1979**, 157-228.
- [58] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 751-757.
- [59] Q. Li, M. J. Lambrechts, Q. Zhang, S. Liu, D. Ge, R. Yin, M. Xi, Z. You, *Drug Des. Devel. Ther.* **2013**, *7*, 635-643.
- [60] T. Kiss, I. Lázár, P. Kafarski, *Met Based Drugs* **1994**, *1*, 247-264.

- [61] a) E. Schweda, Hirzel Verlag, **2016**, 360.  
 b) E. Schweda, Hirzel Verlag, **2016**, p. 660.
- [62] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [63] a) W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2010**;  
 b) C. Lüdecke, D. Lüdecke, *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**, pp. 1-141;  
 c) C. Lüdecke, D. Lüdecke, *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**, pp. 347-475;  
 d) C. Lüdecke, D. Lüdecke, *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**, pp. 255-346;  
 e) C. Lüdecke, D. Lüdecke, *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, **2020**, 143-254.  
 f) J. Bohm, D. Klimm, M. Mühlberg, B. Winkler, *Einführung in die Kristallographie*, De Gruyter, **2020**.
- [64] D. V. Schroeder, Pearson Deutschland, **2018**, 464.
- [65] B. Ilschner, R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 127-164.
- [66] B. Ilschner, R. F. Singer, in *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 111-125.
- [67] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- [68] a) P. W. Atkins, J. de Paula, C. Hartmann, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie : Für Natur- und Ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*, John Wiley & Sons, Newark, **2019**.  
 b) E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, **2009**.  
 c) J. Crank, E. P. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, **1979**.
- [69] B. T. D. Siemens AG, **2018**.
- [70] a) A. J. Edwards, C. F. Mackenzie, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Faraday Discussions* **2017**, *203*, 93-112;  
 b) P. R. Spackman, Turner, Michael J., McKinnon, Joshua J., Wolff, Stephen K., Grimwood, Daniel J., Jayatilaka, Dylan, Spackman, Mark A., *J. Appl. Crystallogr.* *54*, 1006-1011.
- [71] katemangostar, Freepik.com, **2022**.
- [72] a) A. P. GmbH, <https://abanta-pharma.com/rezeptpflichtige-arzneimittel/>, **2022**;  
 b) F. K. USA, **March 15, 2021**.
- [73] a) B. Öberg, *Pharmacology & Therapeutics* **1982**, *19*, 387-415;  
 b) B. Eriksson, A. Larsson, E. Helgstrand, N.-G. Johansson, B. Öberg, *Biochim. Biophys. Acta (BBA) - Nucleic Acids and Protein Synthesis* **1980**, *607*, 53-64;  
 c) A. J. Wagstaff, H. M. Bryson, *Drugs* **1994**, *48*, 199-226.
- [74] a) K. H. Graefe, in *Duale Reihe Pharmakologie und Toxikologie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, **2016**;  
 b) J. Culman, in *Kurzlehrbuch Pharmakologie und Toxikologie*, 4. Aufl., (Ed.: T. Herdegen), Georg Thieme Verlag, **2019**.
- [75] R. A. Moss, H. Morales-Rojas, S. Vijayaraghavan, J. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10923-10936.
- [76] R. R. Naqvi, P. J. Wheatley, E. Foresti-Serantoni, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2751-2754.
- [77] B. Khalili, M. Rimaz, T. Tondro, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1080*, 80-87.
- [78] G. Cao, V. M. Lynch, J. S. Swinnea, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2112-2117.
- [79] a) H. Silvia Martínez-Tapia, A. Cabeza, S. Bruque, P. Pertierra, S. Garcia-Granda, M. A. G. Aranda, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 122-129;  
 b) T. Albrecht-Schmitt, E. Brunet, R. Winpenny, P. A. Wright, N. Stock, J. G. Mao, L. M. Zheng, A. Clearfield, K. Demadis, B. Bujoli, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, **2011**.
- [80] a) K. Müller, K.-J. Range, A. Heyns, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1994**, *49*; b) R. L. Collin, A. Willis, M., *Acta Cryst. B* **1971**, *27*, 291-302.
- [81] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, **2009**.
- [82] a) B. Jin Mhin, J. Kim, K. S. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 305-308;  
 b) J. Mähler, I. Persson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 425-438.
- [83] L. Yuan, C. Qin, X. Wang, Y. Li, E. Wang, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 1175-1180.
- [84] I. Mestiri, B. Ayed, A. Haddad, *J. Clust. Sci.* **2013**, *24*, 85-96.
- [85] a) M. Mathew, W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 219-223;  
 b) A. Mermer, Starynowicz, Przemyslaw, *Acta. Cryst. B* **2012**, *68*, 625-635.
- [86] B. F. Mentzen, Y. Odden, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *43*, 237-241.
- [87] a) I. Tascón, J. S. Sousa, R. A. Corey, D. J. Mills, D. Griwatz, N. Aumüller, V. Mikusevic, P. J. Stansfeld, J. Vonck, I. Hänel, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 626;  
 b) D. Bucher, L. Guidoni, P. Carloni, U. Rothlisberger, *Biophys. J.* **2010**, *98*, L47-49.
- [88] I. Kobsri, W. Zheng, J. E. Knox, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8700-8710.
- [89] a) B. Nowack, J. M. VanBriesen, *Biogeochemistry of Chelating Agents* **2005**, *910*, 1-18.  
 b) C. M. Harris, S. E. Livingstone, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, **1964**, 95-141.  
 c) A. Shulman, F. P. Dwyer, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, **1964**, 383-439.  
 d) F. P. Dwyer, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, **1964**, 335-382.
- [90] a) K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg, K. P. Lillerud, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 353-359.  
 b) A. Schier, S. Gamper, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 179-183.
- [91] J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885-4890.
- [92] Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821-2826.

- [93] a) J. Albertsson, I. Grenthe, H. Herbertsson, *Acta Cryst. B* **1973**, *29*, 1855-1860.  
 b) S. I. Troyanov, *Crystallogr. Rep.* **2005**, *50*, 773-778.  
 c) S. O. Kang, D. Powell, V. W. Day, K. Bowman-James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1921-1925.
- [94] a) G. B. Hix, B. M. Kariuki, S. Kitchin, M. Tremayne, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1477-1481;  
 b) S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148-156.  
 [95] B. N. Figgis, Sobolev, Alexandre N., Simmons, Charles J., Hitchman, Michael A., Stratemeier, Horst, Riley, Mark J., *Acta Cryst. B*, *56*, 438-443.  
 [96] J. S. Kittredge, E. Roberts, *Science* **1969**, *164*, 37-42.  
 [97] P. Heinrich, M. Müller, L. Graeve, *Löffler/Petrides Biochemie und Pathobiochemie*, **2014**.  
 [98] K. Larsen, R. Najle, A. Lifschitz, M. L. Maté, C. Lanusse, G. L. Virkel, *Int J Toxicol* **2014**, *33*, 307-318.  
 [99] a) C. C. Green, S. E. Lochmann, D. L. Straus, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* **2005**, *68*, 141-149.  
 b) A. F. Kingery, H. E. Allen, *Toxicol. Environ. Chem.* **1995**, *47*, 155-184;  
 c) M. T. K. Tsui, L. M. Chu, *Chemosphere* **2003**, *52*, 1189-1197; d) J. P. K. Gill, N. Sethi, A. Mohan, S. Datta, M. Girdhar, *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16*, 401-426.  
 [100] S. M. Carlisle, J. T. Trevors, *Water, Air, and Soil Pollut.* **1988**, *39*, 409-420.  
 [101] a) S. M. Cowell, Y. S. Lee, J. P. Cain, V. J. Hruby, *Curr. Med. Chem.* **2004**, *11*, 2785-2798; b) P. Kafarski, B. Lejczak, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *63*, 193-215;  
 c) E. D. Naydenova, P. T. Todorov, K. D. Troev, *Amino Acids* **2010**, *38*, 23-30;  
 d) S. Khabnadideh, Z. Rezaei, K. Pakshir, K. Zomorodian, N. Ghafari, *Res Pharm Sci* **2012**, *7*, 65-72; e) H. J. H.-D. Jakubke, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **1982**.  
 [102] a) N. Long, X.-J. Cai, B.-A. Song, S. Yang, Z. Chen, P. S. Bhadury, D.-Y. Hu, L.-H. Jin, W. Xue, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 5242-5246;  
 b) Y.-C. Guo, J. Li, J.-L. Ma, Z.-R. Yu, H.-W. Wang, W.-J. Zhu, X.-C. Liao, Y.-F. Zhao, *CCL* **2015**, *26*, 755-758;  
 c) M.-H. Chen, Z. Chen, B.-A. Song, P. S. Bhadury, S. Yang, X.-J. Cai, D.-Y. Hu, W. Xue, S. Zeng, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57*, 1383-1388;  
 d) A. Manjula, B. Vittal Rao, P. Neelakantan, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 2963-2969.  
 [103] a) Y. I. Kuznetsov, G. Y. Kazanskaya, N. V. Tsurulnikova, *Prot. Met.* **2003**, *39*, 120-123;  
 b) R. Kiefer, W. H. Höll, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4570-4576;  
 c) A. R. Garifzyanov, S. V. Zakharov, S. V. Kryukov, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1208-1211;  
 d) L. K. Sal'keeva, M. T. Nurmaganbetova, O. S. Kurmanaliev, T. K. Gazizov, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 723-725.  
 [104] a) G. Keglevich, E. Bálint, *Molecules* **2012**, *17*, 12821-12835;  
 b) E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1528-1531;  
 c) H. R. H. V. P. Kukhar, *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**.  
 [105] a) G. Gao, M.-N. Chen, L.-P. Mo, Z.-H. Zhang, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2019**, *194*, 528-532;  
 b) N. S. Zefirov, E. D. Matveeva, *ARKIVOC* **2008**, *2008*, 1-17;  
 c) J. Iwanejko, A. Brol, B. M. Szyja, M. Daszkiewicz, E. Wojaczyńska, T. K. Olszewski, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2019**, *17*, 7352-7359.  
 [106] a) G. Keglevich, E. Bálint, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2012**, *17*, 12821-12835;  
 b) I. Galkina, A. Sobanov, V. Galkin, R. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1998**, *68*, 1398-1401;  
 c) V. Galkin, E. Zvereva, A. Sobanov, I. Galkina, R. Cherkasov, *Zhurnal Obshchei Khimii (Russ. J. Gen. Chem.)* **1993**, *63*, 2224-2227;  
 d) R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 857-882.  
 [107] M. Lutz, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 189-193.  
 [108] R. Janicki, Starynowicz, Przemyslaw, *Acta Cryst. B* **2010**, *66*, 559-567.  
 [109] G. B. Deacon, N. B. Greenhill, P. C. Junk, M. Wiecko, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 179-185.  
 [110] A. Mermer, Starynowicz, Przemyslaw, *Acta Cryst. B* **2011**, *67*, 399-408.  
 [111] a) L. Guan, Y. Wang, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 150-154;  
 b) V. Zima, D. S. Raja, Y.-S. Lee, T.-G. Chang, C.-Y. Wu, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, J.-M. Yeh, C.-H. Lin, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 15332-15342.  
 [112] S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464-9470.  
 [113] a) E. Hennings, H. Schmidt, W. Voigt, *Acta Cryst. E* **2014**, *70*, 477-479;  
 b) E. Hennings, H. Schmidt, M. Köhler, W. Voigt, *Acta Cryst. E* **2014**, *70*, 474-476;  
 c) J. McCullough, *Acta Cryst. B* **1964**, *17*, 1067-1070.  
 [114] D. Kong, Y. Li, X. Ouyang, A. V. Prosvirin, H. Zhao, J. H. Ross, K. R. Dunbar, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3020-3031.  
 [115] a) B.-P. Yang, A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 175-185;  
 b) L. Meng, J. Li, Z.-G. Sun, X.-f. Zheng, D.-P. Dong, H. Chen, Y.-Y. Zhu, Y. Zhao, J. Zhang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 571-574.  
 [116] a) Q.-Y. Liu, Y. Xiao, M. Li, S.-P. Chen, L.-J. Yuan, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 205-215;  
 b) F.-N. Shi, F. A. Almeida Paz, P. I. Girginova, L. Mafra, V. S. Amaral, J. Rocha, A. Makal, K. Wozniak, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Mol. Struct.* **2005**, *754*, 51-60;  
 c) K.-R. Ma, J.-N. Xu, D.-K. Ning, J. Shi, D.-J. Zhang, Y. Fan, T.-Y. Song, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 119-121.  
 [117] T. Glowiak, Ciunik, Z., *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1980-1983.  
 [118] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746-784.  
 [119] C. R. Samanamu, E. N. Zamora, L. A. Lesikar, J.-L. Montchamp, A. F. Richards, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1372-1378.  
 [120] a) C. Fliedel, P. Braunstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 5614-5626;

- b) R. G. Maturana, M. P. Vargas, A. Muñoz-Castro, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 8737-8743.
- [121] E. M. Agency, in *EMA/264817/2020*, Vol. 2020, **2020**.
- [122] J. Goulding, in *Bitesized Immunology*, Vol. 2022, Imperial College London, UK, British Society for Immunology.
- [123] R. Stahlmann, H. Lode, in *Klinische Pharmakologie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, **2011**.
- [124] a) H. Blum, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1994**, *336*, 492-499.
- b) H. H. Van Acker, S. Anguille, Y. Willemen, E. Smits, V. F. Van Tendeloo *Pharmacol. Ther.*, **2016**, *158*, 24-40.
- c) F. P. Coxon, K. Thompson, M. J. Rogers, *Curr. Opin. Pharmacol.* **2006**, *6*, 307-312.
- d) M. Abdelkarim, E. Guenin, O. Sainte-Catherine, N. Vintonenko, N. Peyri, G. Y. Perret, M. Crepin, A. M. Khatib, M. Lecouvey, M. Di Benedetto, *PLoS ONE* **2009**, *4* (3), e4685.
- e) M. Baranyi, D. Rittler, E. Molnár, S. Shirasawa, I. Jalsovszky, I. K. Varga, L. Hegedüs, A. Németh, M. Dank, C. Aigner, J. Tóvári, J. Timár, B. Hegedüs, T. Garay *Pathol. Oncol. Res.* **2020**, *26* (3), 1957-1969.
- f) Y. Hamma-Kourbali, M. Di Benedetto, D. Ledoux, O. Oudar, Y. Leroux, M. Lecouvey, M. Kraemer *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003** *310* (3), 816-23.
- g) K. D. Demadis, S. D. Katarachia *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 627-648.
- [125] H. Blum, P. Christophliemk, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 619-622.
- [126] M. A. Motaleb, A. S. A. Adli, M. El-Tawoosy, M. H. Sanad, M. AbdAllah, *Label. Compd. Rad.* **2016**, *59*, 157-163.
- [127] P. M. Lopez-Perez, R. M. P. da Silva, I. Strehin, P. H. J. Kouwer, S. C. G. Leeuwenburgh, P. B. Messersmith, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8698-8706.
- [128] R.-B. Fu, X.-T. Wu, S.-M. Hu, J.-J. Zhang, Z.-Y. Fu, W.-X. Du, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2739-2744.
- [129] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Brogue, A. Clearfield, *J. Materials Chemistry* **1996**, *6*, 639-644.
- [130] a) N. B. Padalwar, K. Vidyasagar, *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 608-617;
- b) N. B. Padalwar, B. Akkisetty, K. Vidyasagar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2876-2881.
- [131] O. D. Ltd., Version 1.171.38.46 ed., Rigaku OD, **2015**.
- [132] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [133] a) T. N. Utrecht University, Spek, A. L., **1991**;
- b) G. M. Sheldrick, (Ed.: G. University of Göttingen), **1997**;
- c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122;
- d) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 2053-2296;
- e) C. B. Hübschle, Sheldrick, G.M., Dittrich B., *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*.
- [134] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Version 4, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany.