



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Beiträge zur Chemie
Metall-organischer Gerüstverbindungen und
Koordinationspolymere

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades *Dr. rer. nat.*
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Gamall Makhoulfi

aus Wuppertal

Düsseldorf, Juni 2016

aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Janiak
Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2012 bis Mai 2016 an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

- Im September 2014 wurde ein Teil der Arbeiten am Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Moldawien), in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lozan im Rahmen eines Workshops durchgeführt.
- Im Februar 2015 wurde ein Teil der Arbeiten an der Faculty of Science der Suez University (Ägypten), in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. El-Shaarawy im Rahmen eines Austauschprogramms durchgeführt.
- Im März 2015 wurde ein Teil der Arbeiten an der Wuhan University of Technology (China), in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Xiao-Yu Yang im Rahmen eines Austauschprogramms durchgeführt.

PUBLIKATIONEN

Ishtvan Boldog, Konstantin Domasevitch, Jana K. Maclaren, Christian Heering, **Gamall Makhloufi**, Christoph Janiak

A fluorite isorecticular series of porous framework complexes with tetrahedral ligands: new opportunities for azolate PCPs

CrystEngComm, **2014**, 16, 148-151.

Mohammed Enamullah, A. K. M. Royhan Uddin, Gennaro Pescitelli, Roberto Berardozi, **Gamall Makhloufi**, Vera Vasylyeva, Anne-Christine Chamayou, Christoph Janiak

Induced chirality-at-metal and diastereoselectivity at Δ/Λ -configured distorted square-planar copper complexes by enantiopure Schiff base ligands: combined circular dichroism, DFT and X-ray structural studies"

Dalton Trans., **2014**, 43, 3313-3329.

Sarah Bay, **Gamall Makhloufi**, Christoph Janiak, Thomas J. J. Müller

The Ugi four-component reaction as a concise modular synthetic tool for photo-induced electron transfer donor-anthraquinone dyads

Beilstein J. Org. Chem., **2014**, 10, 1006-1016.

Gamall Makhloufi, Kai Schütte, Christoph Janiak

The crystal structure of N-(1-(dimethyl-14-azanylidene)ethyl)propan-2-amine, a $Z' > 1$ structure

Z. Kristallogr. NCS, **2014**, 229, 429-430.

Beatriz Gil-Hernández, Stanislav Savvin, **Gamall Makhloufi**, Pedro Núñez, Christoph Janiak, Joaquín Sanchiz

Proton Conduction and Long-Range Ferrimagnetic Ordering in Two Isostructural Copper(II) Mesoxalate Metal–Organic Frameworks

Inorg. Chem., **2015**, 54, 1597-1605.

Anne-Christine Chamayou, **Gamall Makhloufi**, Laurence A. Nafie, Christoph Janiak, Steffen Lüdeke

Solvation-Induced Helicity Inversion of Pseudotetrahedral Chiral Copper(II) Complexes

Inorg. Chem., **2015**, 54, 2193-2203.

Sladjana B. Novaković, Goran A. Bogdanović, Christian Heering, **Gamall Makhoulfi**, Djordje Francuski, Christoph Janiak

Charge-Density Distribution and Electrostatic Flexibility of ZIF-8 Based on High-Resolution X-ray Diffraction Data and Periodic Calculations

Inorg. Chem., **2015**, 54, 2660-2670.

Jyoti Yellol, Sergio A. Pérez, Alicia Buceta, Gorakh Yellol, Antonio Donaire, Piotr Szumlas, Patrick J. Bednarski, **Gamall Makhoulfi**, Christoph Janiak, Arturo Espinosa, José Ruiz

Novel C,N-cyclometalated Benzimidazole Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes as Antitumor and Antiangiogenic Agents: a Structure-Activity Relationship Study

J. Med. Chem., **2015**, 58, 7310-7327.

Alireza Azhdari Tehrani, Hosein Ghasempour, Ali Morsali, **Gamall Makhoulfi**, Christoph Janiak

Effects of Extending the π -Electron System of Pillaring Linkers on Fluorescence Sensing of Aromatic Compounds in Two Isoreticular Metal-Organic Frameworks

Cryst. Growth Des., **2015**, 15, 5543-5547.

Mohammed Enamullah, Mohammad Abdul Quddus, Mohammad Rezabul Hasan, Gennaro Pescitelli, Roberto Berardozi, **Gamall Makhoulfi**, Vera Vasylyeva, Christoph Janiak

Chirality at metal and helical ligand folding in optical isomers of chiral bis(naphthalene-2,6-diminato)nickel(II) complexes

Dalton Trans., **2016**, 45, 667-680.

Yanbo Zeng, Hao Wang, Ramsay S. T. Kamdem, Raha S. Orfali, Haofu Dai, **Gamall Makhoulfi**, Christoph Janiak, Zhen Liu, Peter Proksch

A new cyclohexapeptide, penitropeptide and a new polyketide, penitropone from the endophytic fungus *Penicillium tropicum*

Tetrahedron Letters, **2016**, 57, 2998-3001.

Mohammed Enamullah, **Gamall Makhoulfi**, Rifat Ahmed, Baitul Alif Joy, Mohammad Ariful Islam, Daniele Padula, Howard Hunter, Gennaro Pescitelli, Christoph Janiak

Synthesis, X-ray and Spectroscopic Study of Dissymmetric Tetrahedral Zinc(II) Complexes from Chiral Schiff Base Naphthalenediminate Ligands with Apparent Exception to the ECD Exciton Chirality

Inorg. Chem., **2016**, ASAP; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00403

Christian Heering, Biju Francis, Bahareh Nateghi, **Gamall Makhoulfi**, Christoph Janiak
Syntheses, structures and properties of group 12 element (Zn, Cd, Hg) coordination
polymers with a mixed-functional phosphonate-biphenyl-carboxylate linker
CrystEngComm, **2016**, Advance Article; DOI: 10.1039/c6ce00587j

Shuai Liu, Haofu Dai, Wenhan Lin, **Gamall Makhoulfi**, Christian Heering, Christoph Janiak,
Zhen Liu, Peter Proksch
Cytotoxic 14-Membered Macrolides from the Mangrove-Derived Endophytic Fungus
Pestalotiopsis microspore
J. Nat. Prod., **2016**

Gamall Makhoulfi, Biju Francis, Janina Dechnik, Alexander Strzelczyk, Christoph Janiak
Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate:
Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties
RSC Advances, **2016**

Irina Voda, **Gamall Makhoulfi**, Vasile Lozan, Christian Heering, Christoph Janiak
Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on the flexible 1,4-
bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers
Inorg.Chim.Acta, **2016**

Für meine Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich Heine Universität Düsseldorf während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Christoph Janiak, für die Möglichkeit der Promotion in seinem Arbeitskreis. Weiterhin bedanke ich mich bei ihm für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir gewährten wissenschaftlichen Freiräume und die wertvollen Impulse während meiner Zeit an seinem Lehrstuhl, sowie die hervorragende Begleitung meiner Dissertation und die damit verbundenen fachlichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie die interessanten fachlichen Gespräche während der Begleitung meiner Dissertation als Mentor.

Den Herren Dr. Guido Johannes Reiß und PD Dr. Birger Dittrich aus dem Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und Hilfestellungen im Rahmen der Röntgeneinkristalldiffraktometrie.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen aktuellen und auch ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die angenehme Atmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft bedanken. Mein besonderer Dank gilt insbesondere folgenden Personen: Janina Dechnik, Dr. Kai Schütte, Biju Francis, Simon Millan, Christian Heering, Anna Goldman, Annika Herbst, Dr. Dorothea Marquardt, Sebastian Glomb und Dennis Dietrich. Danke für produktive Zusammenarbeit und die tolle Stimmung innerhalb und auch außerhalb der Uni sowie für die zahlreichen gehaltvollen Diskussionen zu fachlichen wie auch zu privaten Themen. Und allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die fortwährende Unterstützung und freundliche Atmosphäre. Frau Claudia Schäfer danke ich für die Organisation des Institutsalltags, ohne die alles im Chaos enden würde. Herrn Axel Mundt und Frau Annette Ricken danke ich für die hervorragende Versorgung mit Labormaterialien aller Art und tollen Ratschlägen bei verschiedenen komplexen Laboraufbauten.

Dr. Markus Jonek, Sebastian Appel, Dr. Abdelaziz Makhloufi, Dr. Michaela Wahl und Kai Ries aus dem Institut für Metallorganische Chemie von Prof. Dr. Christian Ganter möchte ich für die gute Zusammenarbeit und außeruniversitären Unternehmungen danken.

Für die analytischen Untersuchungen aus den Abteilungen der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Schwingungsspektroskopie danke ich Herrn Peter Behm, Herrn Dr. Peter Tommes, Herrn Ralf Bürgel und Frau Birgit Tommes.

Meiner Familie und vor allem meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und den bedingungslosen Rückhalt während meiner gesamten Ausbildung. Ohne diese Grundlage wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Düsseldorf, im Juni 2016

Zusammenfassung

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) haben seit der Postulierung durch Yaghi eine rasante Entwicklung durchgemacht. Liganden mit unterschiedlichen Ladungszuständen und Donorgruppen wurden mit nahezu allen Metallen kombiniert, mit der Absicht, neue und bisher unbekannte potentiell poröse Gerüstverbindungen aufzubauen. Der Einsatz von Neutralliganden bedingt die Anwesenheit anorganischer Anionen, die meist den Metallsalzen entstammen und welche nur selten in die Gerüststruktur eingebaut werden. Häufig mindern sie auch nur das Potential einer Struktur, indem sie vorhandene Poren durch ihre Anwesenheit blockieren. Die Verwendung organischer Carboxylat-basierter Liganden eröffnet die Möglichkeit, dass diese beim Aufbau der Struktur als Co-Liganden eingebaut werden und gleichzeitig für den benötigten Ladungsausgleich sorgen. So wird eine Vielzahl an weiteren Gerüsttopologien zugänglich.

Der in der Literatur bereits zur Synthese von Koordinationspolymeren verwendete Neutralligand 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzol, wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Chemischen Institut der Akademien der Wissenschaften in Moldawien mit verschiedenen Übergangsmetallen und kommerziell erhältlichen Carboxylatliganden umgesetzt, um den Einfluss dieser auf die entstehende Strukturen zu untersuchen. Für alle Reaktionen wurden dabei dieselben Bedingungen in den Hydrothermalsynthesen gewählt. Die Gemischtligandenstrukturen zeigten ein gemeinsames strukturelles Element. Die organischen Carboxylatliganden bilden mit den Metallen eindimensionale Kettenstrukturen, welche vom neutralen BIX-Liganden zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Strukturen verknüpft werden.

Neben Übergangsmetallen werden häufig die Seltenerdmetalle verwendet, um MOFs zu konstruieren, da ihre 4f-Elektronenstruktur vielfältige fluoreszierende Eigenschaften hervorrufen. Dies macht sie als potentielle Sensormaterialien interessant, da durch eingelagerte Wirtsmoleküle verschiedene elektronische Effekte ausgelöst werden können, die zur Detektion bestimmter Substanzklassen befähigen. Weiterhin ist die hohe Affinität der Seltenerdmetalle zu Sauerstoffatomen von Lösemittelmolekülen als vorteilhaft zu bezeichnen, da durch Aktivierungsprozesse diese entfernt werden können, was Lewis-saure katalytisch aktive Metallzentren schafft.

Die Reihe der Seltenerdmetalle, mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums, wurde verwendet, um isostrukturelle MOFs auf Basis eines flexiblen Carboxylatliganden zu synthetisieren. Ihre einheitliche mikroporöse Struktur wurde röntgenkristallografisch aufgeklärt, wobei eine bisher unbekannte eindimensionale SBU aufgefunden wurde. Die Stabilitätsuntersuchungen zeigten eine hohe Resistenz gegen Lösungsmittel und thermische

Belastungen. Mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie wurde das Emissionsverhalten der Europium- und Terbiumproben charakterisiert. Wie erwartet zeigen die Verbindungen eine kräftige rote bzw. grüne Emission unter UV-Licht. Adsorptionsmessungen hingegen zeigten eine nur geringe Aufnahme von Gas- oder Lösungsmittelmolekülen. Das dehydratisierte MOF zeigte aber einen stark hygroskopischen Charakter.

Gassorptionseigenschaften sind eines der wichtigsten analytischen Methoden in der Chemie der porösen Materialien. So werden zu jeder potentiell porösen Substanz die Aufnahmekapazitäten für verschiedene Gase untersucht. Insbesondere MOFs bilden wegen ihrer Flexibilität in der Synthese und der damit einhergehenden Spezialisierungsmöglichkeit ein interessantes Forschungsfeld. Unterschiedliche Arbeiten zeigten in der Vergangenheit bereits, dass durch gezielte Einbringung von Funktionalitäten, die die Wechselwirkungen von Adsorbens und Adsorbat fördern, erhöhte Aufnahmen erreicht werden können.

Um ein besseres Verhältnis der Wechselwirkungen von Methan mit prototypischen IRMOFs zu erhalten, wurde im Rahmen einer fachübergreifenden Kooperation erstmalig systematisch die Methanadsorption bei niedrigen Temperaturen untersucht. Das *Institut für Theoretische Physik II* der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf hat basierend auf Monte-Carlo-Simulationen unterschiedliche kritische Punkte in den Sorptionsisothermen von IRMOF-1 UND IRMOF-8 postuliert, die experimentell überprüft wurden. Dabei wurde das bisher in der Literatur unbeschriebene Verhalten der *inversen Hysterese* bei der Desorption beobachtet. Das Methan kondensiert ab einer spezifischen Temperatur zu Druck-Verhältnis an der äußeren Oberfläche der MOF-Partikel und bildet dort so eine *Bulk-Phase*, die als Fluid in die MOF-Poren diffundiert. Da dieser Prozess deutlich langsamer abläuft, als die Diffusion aus der Gasphase wird beim Desorptionsprozess schlagartig eine große Menge an Methan evakuiert, was die Desorptionsisotherme im Vergleich zur Adsorptionsisotherme an einem spezifischen Partialdruck einbrechen lässt und diese damit deutlich unterhalb dieser verläuft.

Short Summary

Metal-organic frameworks (MOFs) have become a rapidly growing research area since it was first mentioned by Yaghi. Ligands with different charge numbers and donor groups were combined with almost every known metal, to create new and potentially porous framework structures. The usage of neutral ligands requires the presence of inorganic anions for which metal salts are used. These anions will rarely be assembled in the structure, and usually lead to blockage of pores. Usage of organic carboxylate anions opens the path by assembling them in the structure as coligands. They will function as charge equalizers and will offer more possible structural topologies.

In cooperation with the Chemical Institute of the Academy of Science of Moldova, the easily synthesizable and well known neutral ligand 1,4-BIX was assembled with different transition metals and commercially available carboxylate ligands to investigate their influence on the acquired structures. The same reaction conditions were used in the hydrothermal syntheses. It was found that the obtained structures show a common structure motif. The organic carboxylate ligands form one dimensional chain structures with the metal ions which are linked by the BIX-ligand to two or three dimensional structures.

Besides transition metals, rare-earth metals are often used to construct MOFs, because their 4f-electronic structure offers diverse fluorescent properties. This makes them attractive as potential sensor materials. The presence of guest molecules in the MOF pores can trigger different electronic effects, which can be used to trace specific substances. Additionally, lanthanides show high affinity towards oxygen atoms of the solvent molecules. They can be removed through activation processes and thereby create lewis-acid catalytic active metal sites.

The array of rare-earth metals, except radioactive Promethium, was used to synthesize isostructural MOFs using a flexible carboxylate ligand. Their uniform structure was investigated by X-ray diffraction and a yet unknown one dimensional SBU was found. In stability studies, the MOFs show high resistance against different solvents and thermal stress. Fluorescence spectroscopy was used to determine the emission behavior of the europium and terbium compounds. As expected, a robust red and green emission under UV irradiation was observed. The gas and solvent adsorption measurements show a small uptake of gas and solvent molecules. However the dehydrated MOF show a high hygroscopic character.

In chemistry, the capacity of gas adsorption is one of the most important analytical methods to examine porous materials. Each potential porous material will be reviewed for their specific uptake of different gases. MOFs are especially an interesting field of research due to their flexibility in synthesis and the possibility of specific functionalization. Previous works show that specific functionalities in MOFs, which promote the interaction of adsorbent and host molecules, can enhance the uptake of guest molecules.

For better understanding of the interaction of methane in prototypical IRMOFs, an interdisciplinary cooperation with the Institute of Theoretical Physics II was founded to analyze the methane adsorption at lower temperature. Based on Monte-Carlo simulations, different critical points in IRMOF-1 and IRMOF-8 were predicted and have been examined by practical experiments. Thereby in the desorption steps a new and unknown phenomenon of inverse hysteresis was observed. The methane molecules condense below a specific temperature to pressure ratio on the MOF particles and form a liquid bulk-phase there. These bulk-phases diffuse as fluids in the MOF-pores. The process works considerably slower than diffusion from the gas phase and when the desorption step is initiated, the fluid diffusion is not completed. This results in high evaporation rate of the remaining liquid methane outside the particles and the desorption isotherms collapse and run underneath the adsorption isotherms.

Abkürzungsverzeichnis

AHP	Adsorptionswärmepumpe
ATR	Attenuated total reflection
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BIX	1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzol
COF	Covalent organic framework
DEF	Diethylformamid
DMF	Dimethylformamid
eq	Äquivalent(e)
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
mass%	Massenprozentanteil
mmHg	Millimeter Quecksilbersäule Maßeinheit des Druckes (1 mmHg = 1,33322 mbar)
MOF	Metal-organic framework (engl.); Metall-organische Gerüstverbindung
NHC	N-heterozyklisches Carben
p.a.	pro analysi; Reinheitsbezeichnung für Chemikalien
PCP	Porous coordination polymer (engl.); Poröses Koordinationspolymer
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SBU	Secondary building unit
TDC	Thermally driven adsorption chiller (engl.) Thermisch getriebene Absorptionskältemaschine
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UiO	Universitetet i Oslo
ÜM	Übergangsmetall
Å	Ångström

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Motivation	10
3.	Kumulativer Teil.....	11
3.1	Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on the flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers.....	12
3.2	Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate: Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties.....	62
3.3	Veröffentlichungen aus Kooperationen zwecks Methoden-entwicklung im Rahmen von Einkristallstrukturanalysen	122
4.	Methansorption an prototypischen MOFs bei niedrigen Temperaturen	123
4.1	Einleitung	123
4.2	Ergebnisse und Diskussion	125
4.3	Experimentelles	131
4.3.1	Chemikalien und Analytik.....	131
4.3.2	Messaufbau und -temperaturen.....	132
4.3.3	Kältemischungen	133
4.3.4	Synthese und Aktivierung	135
4.3.4.1	IRMOF-1 (MOF-5)	135
4.3.4.2	IRMOF-8	136
5.	Zusammenfassung und Ausblick	139
5.1	Crystal Engineering an Gemischtligandenstrukturen	139
5.2	MOFs auf Basis der Seltenerdmetalle	140
5.3	Tiefentemperaturmethanadsorption an prototypischen IRMOFs	142
5.4	Röntgendiffraktometrie an MOFs.....	145
6.	Literaturverzeichnis	147
7.	Eidesstattliche Erklärung.....	152

1. Einleitung

Seit Jahrzehnten sind poröse Materialien Teil wissenschaftlicher Forschung und industrieller Anwendung. Ihre Fähigkeit der (selektiven) Adsorption von Substanzen macht sie für beide Seiten sehr interessant. Die porösen Materialien werden dabei in geordnete Materialien mit einer engen Porenradienverteilung (Zeolithe, Alumophosphate) und ungeordneten mit einer breiten Porenradienverteilung (Aktivkohle, Kieselgele) unterteilt.¹ Nach einer IUPAC-Definition werden poröse Stoffe anhand ihres Porendurchmessers in makroporös (> 50 nm), mesoporös (2-50 nm) und mikroporös (< 2 nm) klassifiziert.² Weiterhin lassen sich die porösen Materialien in organische (Aktivkohle, COFs) und anorganische (Zeolithe, Silicagele) unterteilen. Abseits der klassischen porösen Materialien, welche rein organisch oder anorganisch sind, existiert die anorganisch-organische Hybridspezies der *metal-organic frameworks* (MOFs) oder auch porous coordination polymers (PCPs), welche sich häufig durch eine hoch kristalline Struktur mit einer wohl definierten Porenradienverteilung auszeichnen (Abbildung 1).³⁻⁵

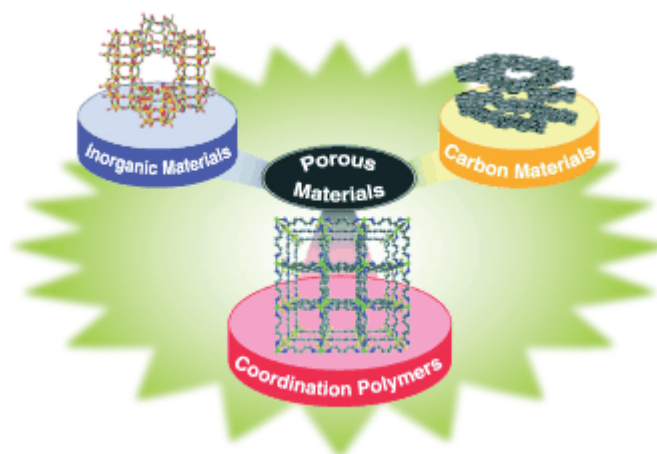


Abbildung 1 Klassen der porösen Materialien (Abbildung entnommen aus Quelle 3, © 2004, mit Erlaubnis von John Wiley & Sons).

Der Begriff *metal-organic frameworks* wurde 1995 von Yaghi propagiert,^{6,7} als er ihn zur Beschreibung von mikroporösen Strukturen verwendete, die sich aus Übergangsmetallkationen und multidentaten organischen Liganden zusammensetzen, obschon diese Verbindungsklasse der Koordinationspolymere nach Arbeiten von unter anderem Robson und Hoskins bekannt war.⁸⁻¹⁴ Hierauf haben Kitagawa, Williams und Yaghi selbst durch Adsorptionsmessungen mit verschiedenen Gasen eine ungewöhnlich große permanente Porosität zeigen können.¹⁵⁻¹⁷ Weitergehende Forschungen haben zusätzliche Eigenschaften und Funktionalitäten aufgezeigt und durch geschickte Synthesen wurden die inneren Oberflächen immer weiter vergrößert. Aktueller Stand der Forschung sind beispielsweise

MOF-177, MOF-210 oder auch NU-100, die teilweise Oberflächen von deutlich über 7000 m² aufweisen und sich Grenzwerten annähern, die für Festkörper gelten. Bis zu 90 % ihres Volumens der evakuierten Materialien besteht aus leerem Raum und ihre Dichten liegen bei unter 0.2 g/m³.¹⁸⁻²²

Die stark geordnete poröse Struktur der MOFs und die damit einhergehende potentielle Oberfläche inklusive nutzbarer Hohlräumen in Verbindung mit der Möglichkeit von postsynthetischen Funktionalisierungen sind die Erklärung für das seit Jahren massive Interesse an dieser Verbindungsklasse.²³⁻³⁰ Deren diverse Gerüsttopologien können mehrdimensionale Porensysteme aufweisen. So können wohldefinierte Kanäle quer durch die Struktur verlaufen oder auch Poren verbinden, die selbst einen deutlich größeren Durchmesser haben als die Kanäle selbst. Diese Systematik hat sie zu einem beliebten Forschungsfeld im Bereich des Crystal Engineerings gemacht.³¹⁻³⁴ Die Vorhersage von Kristallstrukturen hat im Bereich von Molekülstrukturen erhebliche Fortschritte gemacht, dennoch ist es ein sehr anspruchsvolles Forschungsgebiet,³⁵⁻³⁷ insbesondere bei Kombination unterschiedlicher Liganden.³⁸⁻⁴⁷

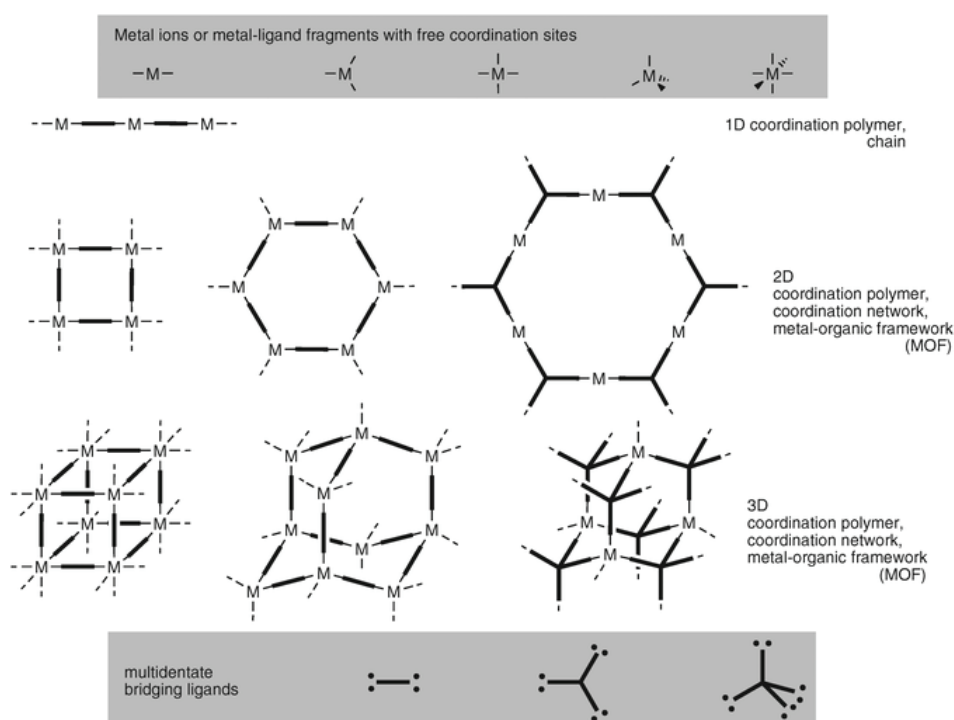


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Aufbaus von MOFs aus SBUs und organische Liganden. (Abbildung entnommen aus Quelle 23, © 2004, mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).

MOFs werden der Klasse der Hybridmaterialien zugerechnet, da sie aus organischen Liganden (Linker) bestehen, die mittels Knotenpunkten (Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster) koordinativ miteinander verbunden sind. Diese Cluster werden auch secondary building units (SBUs) genannt und durch eine breite Varianz von Metallen/SBUs und Linker sind theoretisch unendliche viele Kombinationen möglich (Abbildung 2).

So schuf *Yaghi* die Reihe der IRMOFs, indem er die ursprüngliche als Liganden eingesetzte Terephtalsäure durch weitere Aromaten verlängerte oder um Seitenfunktionalitäten erweiterte.⁴⁸ Allen IRMOFs ist gleich, dass sie dieselbe $\text{Zn}_4\text{O-SBU}$ und kubische Struktur aufweisen (Abbildung 3). Dieses Prinzip wurde auch auf weitere Prototypische MOFs wie beispielsweise die Klasse der UiOs übertragen.⁴⁹

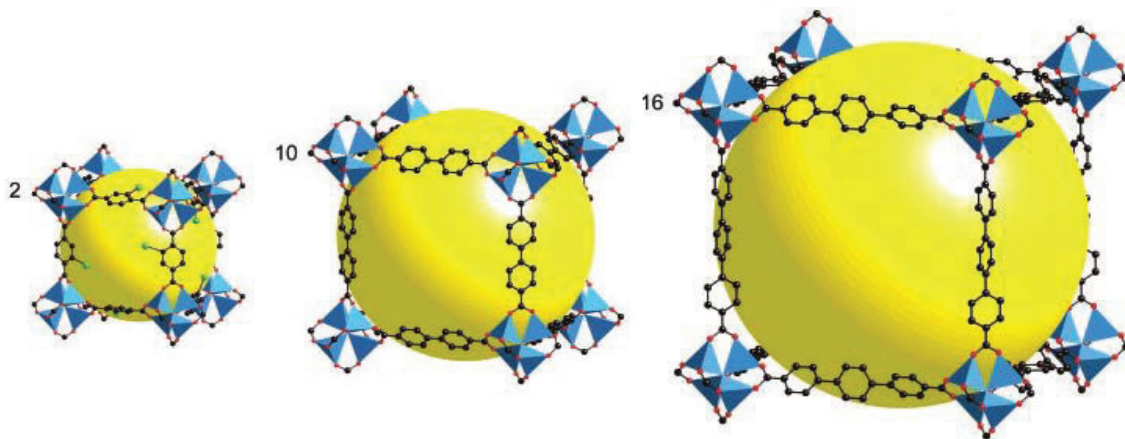


Abbildung 3 Ausgewählte IRMOFs, die *Yaghi* aus dem Prototypen MOF-5 (= IRMOF-1) abgeleitet hat. IRMOF-2, IRMOF-10 und IRMOF-16 (Abbildung entnommen und gekürzt aus Quelle 48, © 2002, mit Erlaubnis der American Association for the Advancement of Science).

Die klassische MOF-Synthese im Labormaßstab erfolgt als Eintopfreaktion, in der von vornherein alle Substanzen vorgelegt werden. Für einen erfolgreichen Reaktionsverlauf ist es dabei wichtig, die Reaktionsparameter u.a. durch den Einsatz von Modulatoren und Lösungsmitteln so einzustellen, dass eine Nukleationskonzentration erreicht wird, so dass dann folgend ein Kristallwachstum einsetzt. Etablierte Verfahren sind Lösemittelverdampfung, Dampfdiffusion oder Lösemitteldiffusion. Weiterhin hat sich die Hydro- oder Solvothermalsynthese in druckfesten Gefäßen als probates Mittel erwiesen, um Kristalle zu erhalten, die eine Strukturaufklärung mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie erlauben, welches die wahrscheinlich wichtigste analytische Methode zur Strukturaufklärung in der MOF-Chemie darstellt. Daneben wurden weitere Syntheserouten etabliert, bei denen der Energieeintrag in die Reaktion mittels elektromagnetischer Strahlung, elektrochemischem Potential, mechanochemisch oder auch mittels Ultraschall erfolgt (Abbildung 4).⁵⁰

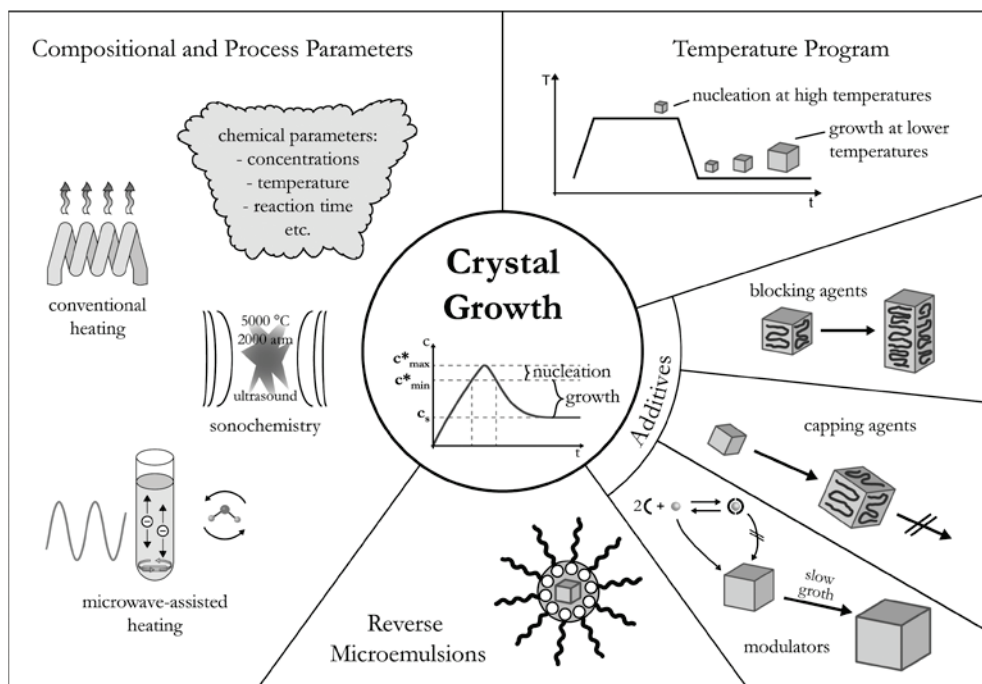


Abbildung 4 Überblick über Darstellungsmethoden und mögliche Produktarten in der MOF-Synthese (Abbildung entnommen aus Quelle 50, © 2012, mit Erlaubnis der American Chemical Society).

Sehr schnell wurde in der MOF-Chemie der Versuch unternommen, MOFs für praktische Anwendung zu gewinnen. Die hohe Flexibilität in der Synthese durch die Möglichkeit, Liganden auf bestimmte Eigenschaften hin zu variieren und durch geschickte Auswahl der Metallionen bestimmte SBUs erzeugen zu können, sind vielversprechende Ansätze (Abbildung 5).²³

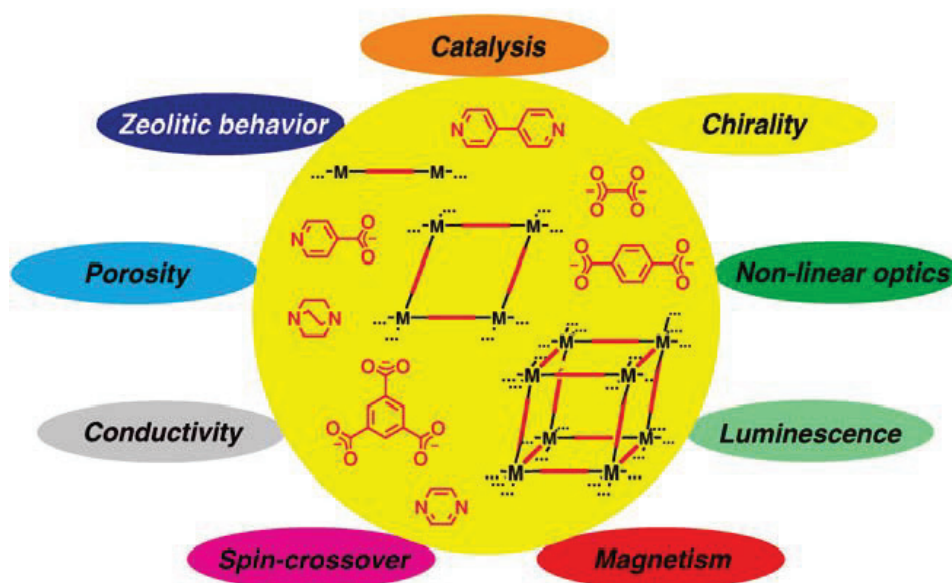


Abbildung 5 Darstellung von an MOFs beobachteten anwendungsorientierten Eigenschaften (Abbildung entnommen aus Quelle 23, © 2010, mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).

Weltweit wird mit unterschiedlichen Zielen geforscht, damit sie in verschiedensten Anwendungen Verwendung finden können. Obwohl sie noch keine großtechnische Verwendung erfahren haben, werden erste MOFs im Industriemaßstab hergestellt. Neben der Entwicklung von neuen MOF-Synthesen im industriellen Maßstab, sollen sie in Praxistests auf mögliche kommerzielle Verwendung hin untersucht werden. Die BASF, als größter Chemiekonzern der Welt, beispielsweise erforscht prototypische MOFs (Basolite®) als potentielle Methanspeicher in Erdgasfahrzeugen.⁵¹ Die Gasspeicherung ist wahrscheinlich das wichtigste potentielle Anwendungsgebiet. Ihre großen Oberflächen, Porenvolumina und zusätzlichen Funktionalitäten, die in Wechselwirkungen mit den absorbierten Gasen treten können, sind der Grund dafür, dass sie große Mengen an Gasen aufnehmen können. Insbesondere Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan werden intensiv untersucht, so dass in der Vergangenheit dort interessante Ergebnisse erzielt werden konnten.⁵²⁻⁶¹ So ist es gelungen, in MOF-177 bei Raumtemperatur unter einem Druck von 32 bar eine Menge von 33 mmol/g CO₂ (147 mass%) einzulagern.⁶² Solche vielversprechenden Ergebnisse sind für die Industrie und auch Politik interessant, da sie einen wichtigen Beitrag zur Decarbonisierung der Wirtschaft und Gesellschaft beitragen können.^{63,64}

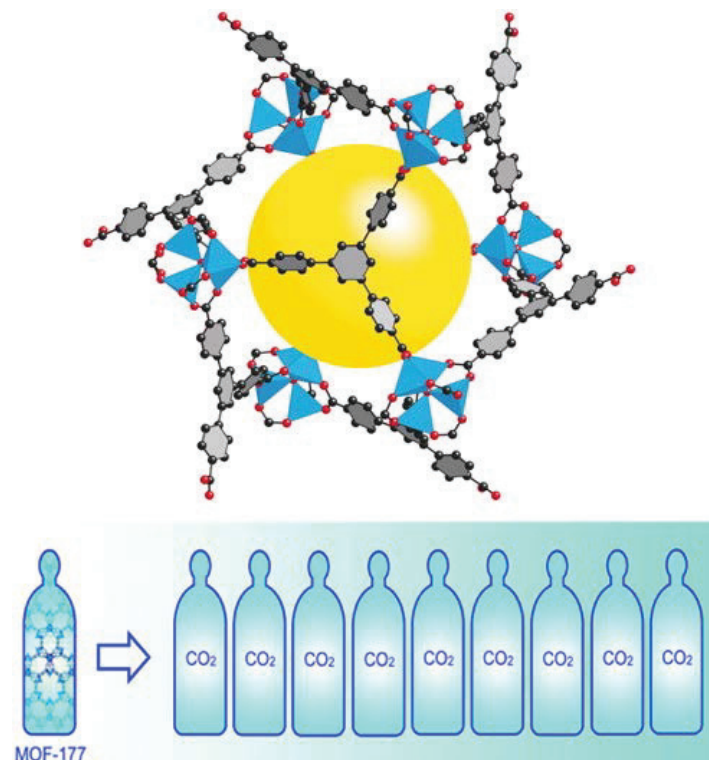


Abbildung 6 Die Struktur von MOF-177 (oben) und seine Aufnahmefähigkeit (unten): Ein mit MOF-177 gefüllter Gastank kann bei Raumtemperatur so viel CO₂ aufnehmen wie neun gleich große Druckgastanks, ohne MOF Einlage (Abbildung entnommen aus Quelle 62, © 2005, mit Erlaubnis der American Chemical Society).

Für ein Voranschreiten einer (weltweiten) Energiewende, die eine Abkehr von den fossilen kohlenstoffbasierten Energieträgern hin zu Energie aus erneuerbaren Rohstoffen forciert, wird der Einsatz von Wasserstoff als wichtige Komponente betrachtet. Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Energiequellen wie die Solar-, Wind- oder Wasserkraft etabliert, die jedoch unter einem nichtkontinuierlichen Energiefluss leiden, da ihre Ergiebigkeit von der Wetterlage anhängig ist. Daher sind verlässliche und sichere Speichermedien nötig, die in Zeiten von Überschüssen Energie aufnehmen und in Zeiten des Mangels diese wieder zur Verfügung stellen. Neben einer stark voran getriebenen Weiterentwicklung elektrochemischer Speicher (Akkumulatoren) wird Wasserstoff als weiterer wichtiger sekundärer Energieträger im Rahmen des *Power-to-Gas* Verfahrens diskutiert. Bei Überschüssen in der Energieerzeugung wird mittels Elektrolyse Wasserstoff erzeugt (Abbildung 7), welcher bis zum Bedarfsfall zwischengelagert wird, um dann wieder in einer Brennstoffzelle oder Gasturbine verstromt zu werden.^{65,66} Die Speicherung kann entweder in Form von Wasserstoffgas erfolgen, oder in Form von Methan, welches in einer Vorgeschalteten CO₂-Methanisierung aus Wasserstoff und Kohlendioxid synthetisch erzeugt werden kann.⁶⁷⁻⁶⁹ Für Wasserstoffspeicher hat das *US Department of Energy*, in Richtwerten Anforderungen an potentielle Speichermedien definiert. Ein poröses Material zur Wasserstoffeinlagerung muss einen Massenanteil i von mindestens 6 % Wasserstoffgas möglichst unter Normalbedingungen aufnehmen. Die Ad- und Desorptionen müssen dabei reversibel verlaufen und der Prozess muss binnen Minuten abgeschlossen sein.⁷⁰

HYDROGEN CYCLE

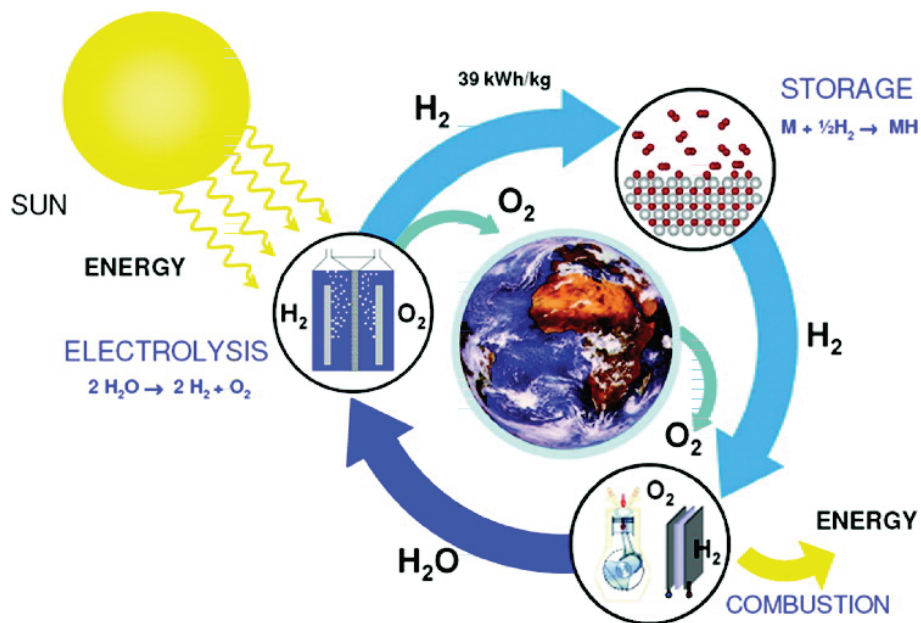


Abbildung 7 Der Emissionsfreie Wasserstoffzyklus (Abbildung entnommen aus Quelle 65, © 2001, mit Erlaubnis der American Chemical Society)

Bestwerte in der Wasserstoffadsorption zeigte MOF-210, dass bis zu 176 mg/g H_2 bei allerdings 80 bar aufnehmen kann.⁷¹ Das allerdings auch nur bei 77 K, da die Bindungsenergie von Wasserstoff an MOFs 4-8 kJ/mol beträgt.⁷² Um eine Wasserstoffeinlagerung in MOFs unter Standardbedingungen zu ermöglichen, werden verschiedene Modifikationen untersucht, die alle zum Ziel haben, die Wechselwirkungen von MOF und Adsorbat zu verbessern. Dafür könnte die Porengröße an die Größe von H_2 angepasst werden, oder Imprägnierungen übergroßer Poren oder der Einsatz ungesättigter Metallzentren könnten zu stärkeren Wechselwirkungen führen.⁷³

Die Anpassung der Porengrößen oder die Einbringung/Aktivierung von Funktionalitäten ermöglicht es, aus einem Speichersystem ein selektives Filtersystem für Gasgemische zu machen. Bestimmte Moleküle werden selektiv adsorbiert, während andere einfach und schnell durchdiffundieren können.^{74,75} So konnte gezeigt werden, dass mit HKUST-1/MOF-199 verschiedene Gasgemische getrennt werden können.⁷⁶ Es gelang auch, aus der Luft CO_2 , NO_x oder Wasserdampf abzuscheiden. *Yaghi* zeigte die CO_2 -Separation aus einem CO_2/CH_4 Gasgemisch mit MOF-74(Mg).⁷⁷ Es zeigte eine hohe Selektivität und Speicherkapazität (8,9 mass%) bezüglich CO_2 und konnte bei 80 °C leicht regeneriert werden. Eine Aktivierung, bei der an die Metallzentren koordinierte Lösemittelmoleküle entfernt wurden, ermöglichte es, koordinativ ungesättigte Metallzentren zu schaffen, mit welchen die Gastmoleküle wechselwirken können.

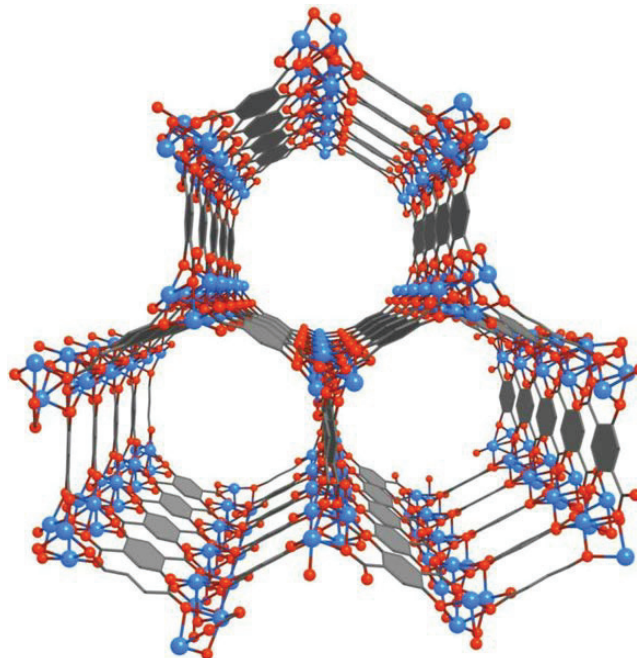


Abbildung 8 Hexagonale Kanalstruktur von MOF-74(Mg), bei der nach Aktivierung durch Entfernen koordinierter Lösungsmittelmoleküle die koordinativ ungesättigten Magnesiumatome (in blau) freizugänglich sind und mit Gastmolekülen wechselwirken können (Abbildung entnommen aus Quelle 77, © 2009, mit Erlaubnis der United States National Academy of Sciences).

Neben der Adsorption von Gasen, werden MOFs auch verstärkt bezüglich der Adsorption von Wasser erforscht, die eine deutlich höhere Aufnahme gegenüber den klassischen porösen Materialien zeigen.⁷⁸ Im Hinblick auf die elektrische Energieaufnahme einer klassischen Klimaanlage, weisen Anlagen auf Basis thermisch angetriebener Adsorptionskühler (TDC) oder Adsorptionswärmepumpen (AHP) eine deutlich verbesserte Energiebilanz auf, da Sie Sonnen- oder auch Abfallwärme nutzen können, was in einer Reduktion von Treibhausgasen resultiert. Das Prinzip dahinter ist ein Zweikammersystem, wo eine Kammer ein dehydriertes poröses Material enthält und die andere Kammer Wasser als Arbeitsflüssigkeit. Die Kammern sind durch ein Ventil miteinander verbunden und auch getrennt (Abbildung 9). Wird das Ventil geöffnet, verdampft das Wasser und entzieht der Umgebung Energie, was in Nutzkälte resultiert. Ist das Sorptionsmaterial dann mit Wasser gesättigt, wird es im Regenerationszyklus durch Zufuhr von Wärme wieder getrocknet. Optimal wäre, wenn die Wärme aus Sonnenenergie stammen würde. Werden diese Prozesse immer wieder wiederholt, lässt sich eine Klimaanlage bauen, die mittels Sonnenenergie kühlt.⁷⁹⁻⁸⁷ Solche Anlagen werden schon kommerziell verwendet, allerdings mit klassischen Porösen Materialien. MOFs werden nun auf die Erfordernisse der Wassersorption hin untersucht und können eventuell durch ihre Flexibilität bei der Synthese oder nachträgliche Funktionalisierungen sich als die deutlich besser geeigneten porösen Materialien erweisen.

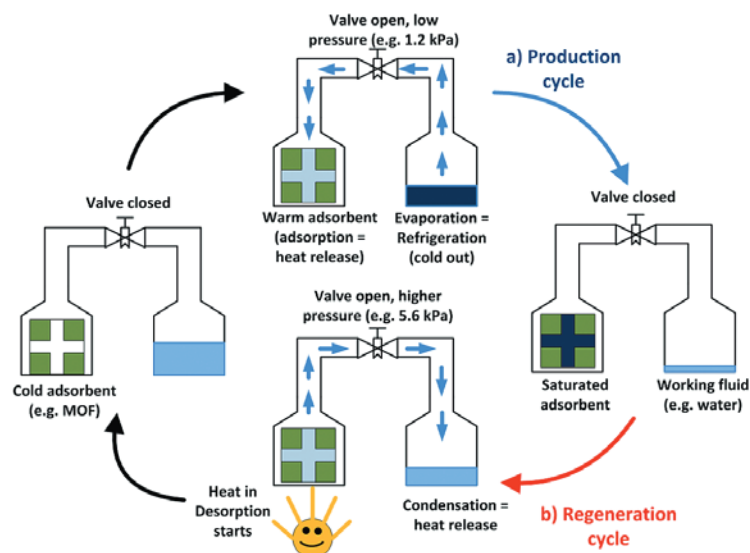


Abbildung 9 Funktionsprinzip von thermisch angetriebenen Adsorptionskühlern und -Wärmepumpen (Abbildung entnommen aus Quelle 78, © 2012, mit Erlaubnis von John Wiley and Sons)

Koordinativ ungesättigte Metallzentren können neben ihrer Wirkung bei der Gastrennung auch katalytisch aktiv sein, was ein MOF zu einem heterogenen Katalysator qualifiziert. Übergangsmetalle sind hierbei besonders interessant. Das MOF muss dabei so beschaffen sein, dass einerseits die Substrate relativ einfach durch die Poren und Kanäle diffundieren

können und andererseits, dass das MOF die Reaktionsbedingungen übersteht. Dabei muss auch sichergestellt werden, dass die Katalyse in den Poren stattfindet und nicht nur außen an den MOF-Partikeln. Die Katalyse selbst muss nicht zwangsläufig an ungesättigten Metallzentren ablaufen. So können katalytisch aktive Zentren auch in die Linker eingebettet sein (Abbildung 10).⁸⁸⁻⁹²

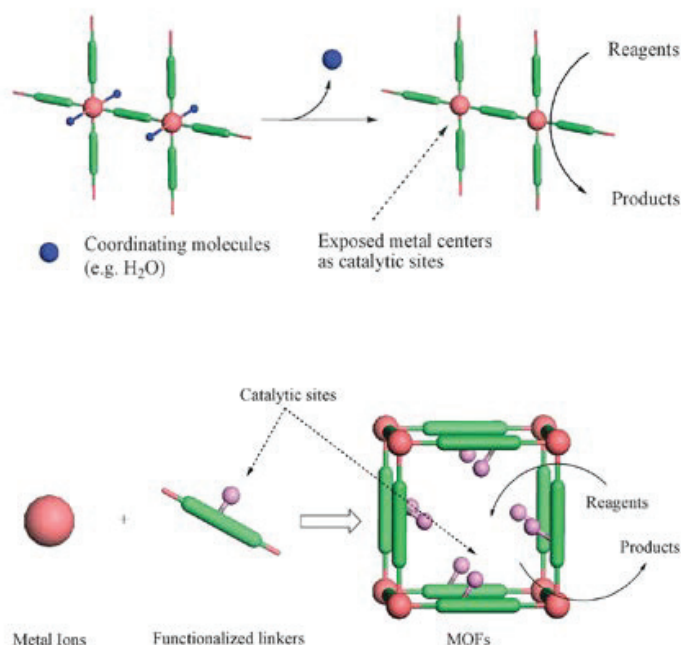


Abbildung 10 Mögliche Positionen der katalytisch aktiven Zentren. Oben: An den Metallzentren, nach Entfernung koordinierter Lösungsmittelmoleküle; unten: die Linker tragen katalytisch aktive Zentren (Abbildung entnommen und gekürzt aus Quelle 88, © 2009, mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).

Wird der Aspekt der Katalyse mit dem *Crystal Engineering* kombiniert, so können katalytische Funktionalitäten auf bestimmte Zielreaktionen hin eingebaut werden. So gelang es beispielsweise der Gruppe um Hupp und Farha, das Zirkonium basierende MOF (NU-1000) für die Zersetzung und damit der Entschärfung von Chemiewaffen einzusetzen.⁹⁴

Der hier gegebene kurze Abriss soll nur eine Einführung über die Eigenschaften und möglichen Anwendungsfelder Metall-organischer Gerüstverbindungen vermitteln. Die mittlerweile unüberschaubare Zahl an Publikationen mit unterschiedlichsten Schwerpunkten lässt für die Zukunft auf eine weiter steigende Zahl interessanter Erkenntnisse hoffen. Insbesondere, da die Grundlagenforschung noch nicht abgeschlossen ist und es noch einiges an Forschungsarbeit benötigt, um MOFs vollständig zu verstehen. Wir dürfen gespannt bleiben!

2. Motivation

Zu Beginn dieser Arbeit haben sich drei Forschungsschwerpunkte ergeben, die den Rahmen dieser Arbeit definierten. Im ersten Schwerpunkt sollte an kristallinen Substanzen durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie Methodenentwicklung bezüglich der Strukturaufklärung betrieben werden. Insbesondere im Hinblick auf Metall-organische Gerüstverbindungen und der Schwierigkeit, die sich ungeordneten Solvenzmolekülen in den Hohlräumen der potentiell porösen Materialien dabei ergibt. Im Rahmen dessen, wurde mit verschiedenen Arbeitsgruppen im In- und Ausland kooperiert, um mittels Auftragsmessungen an verschiedensten Substanzklassen bestehende Fertigkeiten zu erweitern, deren Resultate in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten veröffentlicht worden sind (vgl. Kapitel 3.3). Im Rahmen einer internationalen Kooperation mit der Akademie der Wissenschaften in Moldawien sollte mittels Einkristalldiffraktometrie der Einfluss organischer Carboxylat-basierter Liganden auf die Gerüsttopologien von MOFs untersucht werden, wenn zusätzlich ein Neutralligand verwendet wird (vgl. Kapitel 3.1).

Der zweite Schwerpunkt soll die Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen auf Basis der *Seltenerd-Metalle* sein. Die aus der Umsetzung mit einem flexiblen organischen Liganden erhaltenen Materialien sollten auf ihr selektives Adsorptionsverhalten basierend auf ihre sehr kleinen Mikroporen untersucht werden. Zusätzlich war das Verhalten der Struktur, während der Desolvatisierung hinsichtlich der strukturellen Integrität und einer möglichen Phasenumwandlung bezüglich des flexiblen Charakters des eingesetzten Liganden von besonderem Interesse. Neben gängigen Untersuchungen wie thermogravimetrischen Analysen sollten auch photophysikalische Prozesse mittels Fluoreszenzspektroskopie am Festkörper untersucht werden (vgl. Kapitel 3.2).

Den letzten Schwerpunkt sollte im Rahmen einer Kooperation mit dem *Institut für Theoretische Physik II* der HHU mit dem Ziel stattfinden, das Adsorptionsverhalten von Methan unterhalb der kritischen Temperatur an prototypischen MOFs aus der Klasse der von Yaghi postulierten IRMOFs zu untersuchen. Begleitet und unterstützt wurden diese Messungen von Simulationen durch die Arbeitsgruppe um Prof. J. Horbach aus dem Fachbereich der Theoretischen Physik. Durch eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen sollten die theoretischen Daten unterfüttert werden (vgl. Kapitel 4).

3. Kumulativer Teil

Kapitel 3.1 und 3.2 beinhalten die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation, die in Form von Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert/eingereicht wurden. Jede Veröffentlichung beinhaltet eine kurze Zusammenfassung und ein eigenes Quellenverzeichnis. Eingeleitet wird vor jeder Veröffentlichung mit einem Abriss und einer Aufstellung über den Anteil des Autors. Kapitel 3.3 zeigt die Beteiligung an Veröffentlichungen, an denen im Rahmen der Methodenentwicklung zur Strukturaufklärung mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie, mitgearbeitet wurde. Dazu werden keine weiteren Details genannt und an dieser Stelle nur auf diese Publikationen verwiesen. Weitergehende und bisher noch unveröffentlichte Ergebnisse aus der Zusammenarbeit mit dem Institut der Theoretischen Physik werden Kapitel 4 dargelegt.

- I Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on the flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers
- II Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate: Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties
- III Veröffentlichungen aus Kooperationen zwecks Methodenentwicklung im Rahmen von Einkristallstrukturanalysen

3.1 Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on the flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers

Irina Voda, Gamall Makhloufi, Vasile Lozan, Christian Heering, Christoph Janiak

Inorganica Chimica Acta

Impact Faktor: 2.046 (2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 50 %

2. Autor

Die Netzwerkstruktur eines MOFs ist von der Koordinationstopologie des Metalls und des organische Liganden abhängig. Obschon im Bereich des Crystal Engineerings große Fortschritte gemacht worden sind, ist immer noch sehr anspruchsvoll, einen Netzaufbau vorherzusagen. In dieser Arbeit wurde der flexible Neutralligand 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzol mit verschiedenen Metallen der dritten Periode und rigiden Carboxylat-basierenden Hilfsliganden in identischen hydrothermalen Synthesen umgesetzt. Die dabei erhaltenen kristallinen Verbindungen wurden mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie strukturell aufgeklärt. Dabei zeigte sich, dass allen Gemischtligandenstrukturen ein gemeinsames Strukturmotiv eigen ist. Die Carboxylatliganden bilden mit den Metallen eindimensionale Kettenstrukturen, die vom Neutralliganden zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen verknüpft werden.

Anteil an der Veröffentlichung

- Schreiben des Manuskripts und Erstellen der Abbildungen und Tabellen. Korrekturen erfolgten jeweils durch Herrn Christoph Janiak.
- Einkristallstrukturanalyse von drei der acht Verbindungen. Pulverdiffraktometrie aller Verbindungen.
- Das Konzept und die experimentellen Arbeiten stammen von Frau Irina Voda.

Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers

Irina Voda^{a,‡}, Gamall Makhoulfi^{b,‡}, Vasile Lozan^{*,a}, XXXXX^c, Christian Heering^b, Christoph Janiak^{*,b}

^a Institute of Chemistry of ASM, Academiei str. 3, MD2028, Chisinau, Republic of Moldova.
Email: vasilelozan@gmail.com

^b Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. Email: janiak@hhu.de

^c Romanian Crystallographer

* Corresponding authors:

C. Janiak Tel.: +49 211 81 12286; fax: +49 211 81 12287. E-mail address: janiak@hhu.de

V. Lozan

[‡] These authors contributed equally to this work

Abstract

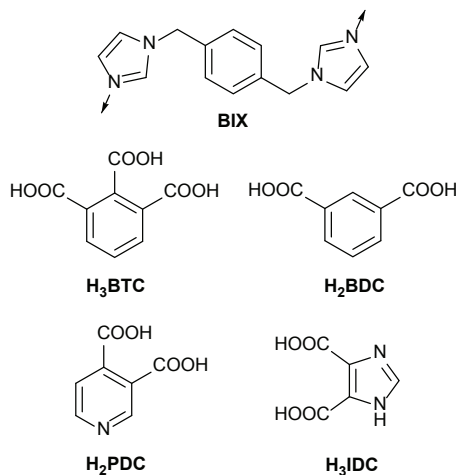
The mixed-ligand coordination polymers $\{[\text{Zn}(\text{BIX})_{2.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Co}(\text{BIX})(\text{HBTC})](\text{BIX})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), $[\text{Ni}(\text{BIX})_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**5**), $[\text{Zn}(\text{BIX})(\text{PDC})]_n$ (**6**), $[\text{Ni}(\text{BIX})(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**7**) and $[\text{Zn}(\text{BIX})_{0.5}(\text{HIDC})]_n$ (**8**) were synthesized, characterized and compared to the known coordination polymers $\{[\text{Co}(\text{BIX})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) and $\{[\text{Zn}_2(\text{BIX})(\text{BTC})(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) to determine the mutual influence of an anionic carboxyl ligand and a neutral N-donor ligand (BIX = 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)-benzene; H_3BTC = 1,2,3-benzene-tricarboxylic acid; H_2BDC = 1,3-benzene-dicarboxylic acid (isophthalic acid); H_2PDC = 3,4-pyridine-dicarboxylic acid; H_3IDC = 4,5-imidazole-dicarboxylic acid). Compound **1** is a 1D interdigitated ladder-like structure. One of the BIX-ligands is just with one end coordinated to a metal ion (dangling). Compound **2** shows a 3D structure with octahedral coordinated cobalt-ions bridged by three crystallographically different inversion-symmetric BIX ligands. The overall structure motifs in the mixed-ligand compounds are 1D metal-carboxylate chain-structures, bridged by neutral BIX ligands to form either 1D ladder-like strands (**4**), 2D networks (**3**, **5**, **7**, **8**) or 3D frameworks (**6**). Compound **3** consist of 1D Zn-BTC double chains bridged by BIX to a 2D sheet structure. Compound **4** forms a 1D tubular structure of stacked $\{\text{Co}_2(\text{BIX})_2\}$ metallacycles that are threaded with uncoordinated BIX ligands akin to a rotaxane. Compound **5** shows a 2D structure by two crystallographically different BIX ligands bridging between parallel Ni-BDC chains. Compound **6** exhibits a 3D structure based on Zn-PDC zig-zag chains bridged by BIX such that each chain is at the center for four parallel neighboring chains to which it is connected. In compound **7** $\{\text{Ni}(\text{PDC})_2\}$ double strands are bridged by a unique BIX ligand to a 2D network. Compound **8** features parallel Zn(HIDC) zig-zag chains which are bridged by BIX ligands to a distorted 2D honeycomb network. Upon crystallization a tetrahedral asymmetric Zn atom is formed in **6** together with a spontaneous resolution and assembly of only one Zn configuration into the 3D framework of the single crystal.

1. Introduction

Coordination polymers are infinitely extended one-, two- or three-dimensional assemblies (1D, 2D or 3D, respectively) of metal ions with organic ligands (linkers). Their potentially porous subgroup is now commonly called metal-organic frameworks (MOFs) which attracts ongoing attention because of their open network topologies and potential applications, mainly based on porosity and reversible guest exchange [1,2,3] with recent also water adsorption for heat transformation [4,5,6]. The non-porous coordination polymers are often investigated for their structural topologies in the context of crystal engineering [7], luminescence [8], magnetism [9] or spin-crossover [10]. Coordination polymeric structures are of interest regarding crystal engineering with the aim to improve the design of extended structures [11]. For coordination polymers it is still a great challenge to predict the composition and crystal structures [12], the more so, when the synthesis involves the combination of two or more ligands into a mixed-ligand coordination polymer [13,14,15,16]. Also, the use of flexible ligands in coordination polymers with different possible conformations hampers the predictability of such structures [12, 17, 18]. Therefore, finding the right synthesis conditions and understanding the topological assembly of mixed-ligand coordination polymers is still a demanding field of metal-ligand network structures [13,14,19]. Different donor types in combination with flexibility lead to complex superstructures [20], which can also show interesting behavior, such as linker rotation, expansion/shrinkage of the framework or selectivity in storage of guest molecules [21].

Here we report 1D to 3D coordination polymers of zinc, cobalt and nickel with the flexible ligand 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene (BIX). The BIX ligand has been used before in the formation of transition metal coordination polymers, either alone or as a co-ligand [22,23]. The neutral BIX ligand requires the presence of counter-anions to the positive metal cation for electroneutrality. Beside the starting metal salt anion, we offered here the di- or tri- carboxylate anions of the corresponding acids 1,2,3-benzene-tricarboxylic acid, 1,3-benzene-dicarboxylic acid (isophthalic acid), 3,4-pyridine-dicarboxylic acid and 4,5-imidazole-dicarboxylic acid (H_3BTC , H_2BDC , H_2PDC and H_2IDC , respectively) for the desired imidazole and carboxylate mixed-ligand coordination polymers

(Scheme 1). As X-ray crystallography is essentially the only definitive means to determine the composition and structure of a supposedly newly synthesized coordination polymer we have thereby re-determined the structures of two compounds $\{[\text{Co}(\text{BIX})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) and $\{[\text{Zn}_2(\text{BIX})(\text{BTC})\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) which turned out that they were known already [24,25]. The other metal-ligand structures reported here were not found with a CCDC data bank search.



Scheme 1 1,4-Bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene, BIX and aromatic carboxylic acids 1,2,3-benzenetricarboxylic acid, H₃BTC; 1,3-benzenedicarboxylic acid (isophthalic acid), H₂BDC; 3,4-pyridine-dicarboxylic acid, H₂PDC; 4,5-imidazole-dicarboxylic acid, H₃IDC used in this work.

2. Experimental Section

2.1. Materials and methods

All chemicals used for synthesis were of analytical grade, purchased commercially (mostly from Sigma Aldrich) and used without further purification. The BIX-ligand was prepared according to reported procedures [26]. Elemental analysis for C, H and N was performed on a Vario-EL-III elemental analyzer. The thermogravimetric analysis was carried out with a Netzsch Tarsus TG 209 F3 thermal analyzer in the range of 25–600 °C under a nitrogen flow at a heating rate of 5 °C min⁻¹ for all measurements. Infrared spectra were recorded as KBr pellets on a Bruker Tensor 37 spectrophotometer in the 4000–400 cm⁻¹ region. The intensity of absorption is given as strong (s), medium (m), weak (w) and broad (br). Nitrogen physisorption isotherms were measured with a Quantachrome Nova 4200e at 77 K after activation by degassing at 180 °C and 10⁻³ mbar for 4 hours. Powder X-ray diffractograms (Cu-K_α radiation, λ = 1.5418 Å, at 30 kV, 10 mA, 293 K) patterns were collected on a Bruker Phaser D2 diffractometer with flat-panel low-background sample holder in the 2 θ scan range of 5–50° at a scan speed of 0.2 s/step and a step size of 0.02° (2 θ). Simulated P-XRD patterns were calculated with CCDC Mercury 3.6 program using the single-crystal data of the corresponding compound.

2.2. Syntheses

2.2.1. 1D- $\{[\text{Zn}(\text{BIX})_{2.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)

A mixture of Zn(NO₃)₂·6H₂O (149 mg, 0.5 mmol) and BIX·2H₂O (137 mg, 0.5 mmol) in 5 mL of distilled water was sealed in a 10 mL Teflon-lined stainless steel vessel, which was heated at 160 °C for 3 days. Then the reaction system was cooled to room temperature within 39 h. Colorless crystals of compound **1** were obtained, separated by filtration, washed with water and dried in air. Yield: 182 mg, 40 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3591 (m), 3481 (m), 3132 (m), 3079 (w), 3036 (w), 2988 (w), 2976 (w), 2948 (w), 2751 (w), 2581(w), 2364 (w), 1953(w), 1925 (w), 1905 (w), 1761 (w), 1651 (s), 1620 (s), 1579 (s), 1530 (m), 1517 (m), 1460 (m), 1434 (m), 1420 (m), 1378 (s), 1292 (m); 1269 (m), 1234 (m), 1182 (w),

1153 (w), 1111 (s), 1034 (w), 1018 (w), 954 (m), 872 (m), 838 (s), 803 (m), 774 (s), 741 (m), 715 (w), 678 (m), 653 (w), 631 (w), 583 (m), 470 (m), 425 (w), 410 (w). Elemental analysis, calcd (%) for $C_{70}H_{86}N_{24}O_{23}Zn_2$ (1762.36 g/mol): C 47.71, H 4.92, N 19.07; for $C_{70}H_{94}N_{24}O_{26}Zn_2$ (1818.42 g/mol): C 46.24, H 5.21, N 18.49, found: C 45.97, H 5.24, N 18.61. Thus, the observed values correspond to compound **1** containing about nine water molecules (three and a half additional water molecules). This corresponds to the amount of electron density, which was removed by the software PLATON for Windows [27] using the command "SQUEEZE" while refining the dataset.

2.2.2. 3D- $\{[Co(BIX)_3](NO_3)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ (**2**)

Following the procedure for **1** and the literature procedure for **2** [24] pink crystals of **2** were obtained from $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (146 mg, 0.5 mmol). Yield: 150 mg, 31%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3436 (w), 3149 (w), 3106 (w), 3030 (w), 2944 (w), 2216 (w), 1907 (w), 1609 (s), 1590 (s), 1544 (w), 1518 (m), 1479 (w), 1397 (s), 1300 (w), 1285 (w), 1271 (w), 1234 (w), 1182 (w), 1106 (w), 1092 (w), 1059 (w), 1029 (w), 940 (w), 851 (w), 841 (w), 817 (w), 781 (m), 737 (m), 720 (w), 707 (w), 679 (m), 657 (m), 621 (w), 595 (w), 570 (w), 477 (w), 445 (w), 413 (w).

Elemental analysis, calcd (%) for $C_{42}H_{50}N_{14}O_{10}Co$ (969.88 g/mol): C 52.01, H 5.20, N 20.22, found: C 52.02, H 5.16, N 19.97.

2.2.3. 2D- $\{[Zn_2(BIX)(BTC)(OH)] \cdot H_2O\}_n$ (**3**)

Modifying the literature procedure for **3** [25], a mixture of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (149 mg, 0.5 mmol), $BIX \cdot 2H_2O$ (137 mg, 0.5 mmol), H_3BTC (105 mg, 0.5 mmol) and NaOH (60 mg, 1.5 mmol) in 5 mL of distilled water was sealed in a 10 mL Teflon-lined stainless steel vessel, which was heated at 160 °C for 3 days. Then the reaction system was cooled to room temperature within 39 h. Colorless crystals of compound **3** were obtained, separated by filtration, washed with water and dried in air. Yield: 202 mg, 66%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3630 (w), 3466 (w), 3396 (w), 3122 (w), 3048 (w), 2577 (w), 2361 (w), 1919 (w), 1616 (s), 1581 (s), 1564 (s), 1526 (s), 1455 (m), 1370 (s), 1289 (m), 1234 (w), 1212 (w), 1164 (w), 1139 (w), 1116 (w), 1094 (m), 1025 (m), 975 (w), 952 (w), 934 (w), 850 (w), 827 (m), 777 (m), 737 (m), 710 (m), 656 (m), 637 (w), 562 (w), 528 (w), 486 (w), 458 (w), 422 (w). Elemental analysis, calcd (%) for $C_{23}H_{20}N_4O_8Zn_2$ (611.19 g/mol): C 45.20, H 3.30, N 9.17, found: C 46.07, H 3.44, N 9.51.

Compounds **4-8** were prepared following the synthetic procedure for **3** by reacting one equivalent of the metal salt with one equivalent of $BIX \cdot 2H_2O$ (137 mg, 0.5 mmol), one equivalent of the di- or tricarboxylic acid and two or three equivalents of NaOH for deprotonation depending on the number of acid protons.

2.2.4. 1D- $\{[Co(BIX)(HBTC)](BIX)_{0.5} \cdot H_2O\}_n$ (**4**)

Violet crystals from $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (146 mg, 0.5 mmol), $BIX \cdot 2H_2O$ (137 mg, 0.5 mmol), H_3BTC (105 mg, 0.5 mmol) and NaOH (60 mg, 1.5 mmol). Yield: 107 mg, 25%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3577 (w), 3413 (w), 3121 (w), 3034 (w), 2939 (w), 2381 (w), 1608 (s), 1571 (s), 1549 (s), 1521 (m), 1448 (s), 1384 (w), 1284 (w), 1235 (w), 1106 (m), 1086 (m), 1029 (w), 937 (w), 829 (w), 766 (m), 726 (m), 660 (m), 620 (w), 580 (w), 474 (w), 413 (w). Elemental analysis, calcd (%) for $C_{30}H_{27}N_6O_7Co$ (642.51 g/mol): C 56.08, H 4.24, N 13.08, found: C 56.89, H 4.25, N 13.18.

2.2.5. 2D- $[Ni(BIX)_2(BDC)(H_2O)]_n$ (**5**)

Green crystals from $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (145 mg, 0.5 mmol), $BIX \cdot 2H_2O$ (137 mg, 0.5 mmol), H_2BDC (83 mg, 0.5 mmol) and NaOH (60 mg, 1.5 mmol). Yield: 182 mg, 76%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3377 (m), 3125 (m), 3060 (w), 3034 (w), 2940 (w), 2374 (w), 1893 (w), 1603 (s), 1534 (s), 1448 (m), 1377 (s), 1234 (s), 1108 (m), 1087 (m), 1027 (w), 973 (m), 943 (m), 833 (m), 751 (s), 715 (s), 660 (s), 617 (w), 520 (w), 461 (w), 421 (w). Elemental analysis, calcd (%) for $C_{22}H_{20}N_4O_5Ni$ (479.11 g/mol): C 55.15, H 4.21, N 11.69, found: C 54.97, H 4.33, N 11.83.

2.2.6. 3D-[Zn(BIX)(PDC)]_n (**6**)

Colorless crystals from Zn(NO₃)₂·6H₂O (149 mg, 0.5 mmol), BIX·2H₂O (137 mg, 0.5 mmol), H₂PDC (84 mg, 0.5 mmol) and NaOH (40 mg, 1 mmol). Yield: 199 mg, 85%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3436 (w), 3225 (m), 3201 (m), 3148 (m), 3133 (m), 3106 (m), 3061 (m), 3035 (m), 2982 (w), 2948 (m), 2860 (w), 2801 (w), 2572 (w), 2365 (w), 1909 (w), 1751 (w), 1619 (s), 1521 (m), 1484 (m), 1444 (m), 1428 (m), 1403 (s), 1369 (w), 1284 (m), 1251 (m), 135 (w), 1214 (w), 1184 (w), 1159 (s), 1118 (s), 1087 (w), 1049 (w), 1031 (w), 973 (w), 950 (m), 871 (w), 853 (w), 833 (m), 778 (m), 764 (m), 744 (m), 725 (m), 713 (m), 678 (m), 657 (m), 621 (w), 608 (w), 585 (w), 522 (w), 485 (w), 460 (w). Elemental analysis, calcd (%) for C₂₁H₁₇N₅O₄Zn (468.78 g/mol): C 53.81, H 3.66, N 14.94, found: C 54.02, H 3.89, N 15.15.

2.2.7. 2D-[Ni(BIX)(PDC)(H₂O)]_n (**7**)

Green crystals of **7** from Ni(NO₃)₂·6H₂O (145 mg, 0.5 mmol), BIX·2H₂O (137 mg, 0.5 mmol), 3,4-H₂PDC (83 mg, 0.5 mmol) and NaOH (60 mg, 1.5 mmol). Yield: 84 mg, 35%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3642 (w), 3497 (w), 3448 (w), 3451 (w), 3107 (w), 2943 (w), 2890 (w), 2239 (w), 1929 (w), 1909 (w), 1590 (s), 1545 (m), 1519 (m), 1462 (w), 1396 (s), 1300 (w), 1287 (w), 1270 (w), 125(w), 1206 (w), 1195 (w), 1182 (w), 1158 (w), 1112(w), 1093 (w), 1060 (w), 1029 (w), 982 (w), 942 (w), 852 (w), 818 (w), 782 (w), 732 (w), 718 (w), 695 (w), 681 (w), 477 (w), 450 (w), 418 (w). Elemental analysis, calcd (%) for C₂₁H₁₉N₅O₅Ni (480.10 g/mol): C 52.54, H 3.99, N 14.59, found: C 52.75, H 3.89, N 15.67.

2.2.8. 2D-[Zn(BIX)_{0.5}(HIDC)]_n (**8**)

Yellow crystals of **8** from Zn(NO₃)₂·6H₂O (149 mg, 0.5 mmol), BIX·2H₂O (137 mg, 0.5 mmol), H₃IDC (78 mg, 0.5 mmol) and NaOH (60 mg, 1.5 mmol). Yield: 301 mg, 89%

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3401 (w), 3120 (w), 3050 (w), 2931 (w), 2361 (w), 1583 (s), 1528 (m), 1481 (m), 1446 (w), 1427 (w), 1376 (m), 1310 (m), 1294 (w), 1283 (w), 1242 (w), 1210 (m), 1188 (w), 1099 (m), 1080 (w), 1020 (w), 977 (w), 957 (w), 943 (w), 891 (w), 843 (w), 827 (w), 818 (w), 799 (w), 782 (w), 758 (w), 715 (w), 659 (m), 628 (w), 519 (w), 467 (w), 443 (w). Elemental analysis, calcd (%) for C₁₂H₉N₄O₄Zn (338.61 g/mol): C 42.57, H 2.68, N 16.55, found: C 42.79, H 2.95, N 16.88.

2.3. X-ray crystallography

Suitable single crystals which were placed in viscous oil were carefully selected under a polarizing microscope and mounted in air onto a nylon loop. Accurate unit cell parameters were determined by a least-squares fit of 2 θ values and intensity data were measured on two different devices:

- For **1**, **3**, **8** Bruker APEX DUO with APEX-II CCD area detector, microfocus sealed tube, Mo-K α radiation (λ = 0.71073 Å) and multilayer mirror monochromator at 140(2) K. The intensities were corrected for empirical absorption based on multiscan technique using the SADABS program [28]. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares fitting on F² by SHELX-97 [29].
- For **2**, **4**, **5**, **6**, **7** Oxford Xcalibur3 diffraction instrument with Eos CCD Detector, fine focus tube, Mo-K α radiation (λ =0.71073 Å) and graphite monochromator at 173(10) K. The intensities were corrected for empirical absorption based on spherical harmonics using the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm [30].

All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were placed in calculated positions (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂; details are given in Supplementary material) with fixed isotropic thermal parameters $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ and included in structure factor calculations in the final stage of a full-matrix least-squares refinement. Crystallographic data for the compounds are summarized in Table 1 and selected bond lengths and angles are listed in Tables S1-15 in the Supplementary material. The structures of **2** and **3** have been reported before [24,25] and were re-determined here as part of the synthetic product analysis. Graphics were drawn

by DIAMOND (Version 3.2) [31]. Analyses on the supramolecular interactions were done with PLATON for Windows [27].

Table 1 Crystallographic data and structural refinements for compounds **1-8**.

Compound	1 (DUS)	2 (RUM)	3 (DUS)	4 (RUM)
Data set	IV-523	IV-409	IV-408	IV-410
CCDC no.		933610	738022	
Empirical formula	C ₇₀ H ₈₆ N ₂₄ O ₂₃ Zn ₂	C ₄₂ H ₅₀ CoN ₁₄ O ₁₀	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₈ Zn ₂	C ₃₀ H ₂₇ CoN ₆ O ₇
M/g mol ⁻¹	1762.36	484.95	611.17	642.51
Crystal size/mm ³	0.11 x 0.07 x 0.07	0.25 x 0.15 x 0.15	0.03 x 0.03 x 0.03	0.15 x 0.1 x 0.05
Temperature/K	140	173	140	173
θ range/° (completeness)	2.29-24.35 (99.9%)	1.62-25.02 (99.9%)	1.22-31.91 (99.7%)	1.80-25.02 (99.9%)
h; k; l range	±26; -19, 20; ±14	±10; ±11; ±15	±11; ±12, ±16	-11, 9; ±14; ±16
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ /c (no. 14)	P -1 (no. 2)	P -1 (no. 2)	P -1 (no. 2)
a/Å	21.8278(17)	9.2406(5)	9.2951(6)	9.5784(7)
b/Å	16.3150(13)	9.9570(4)	10.1213(6)	12.5251(10)
c/Å	11.7650(9)	13.3017(6)	13.4391(8)	13.7561(13)
α/°	90	78.394(4)	83.213(3)	70.332(8)
β/°	92.967(4)	73.580(4)	71.562(3)	84.869(7)
γ/°	90	81.982(4)	74.471(3)	73.238(7)
V/Å ³	4184.1(6)	1145.51(9)	1154.87(13)	1488.0(2)
Z	2	2	2	2
D _{calc} /g cm ⁻³	1.399	1.406	1.758	1.434
μ (Mo Kα)/mm ⁻¹	0.659	0.447	2.136	0.634
F(000)	1836	507	620	664
Max./min. transmission	0.7453/0.7229	1.00/0.98258	0.7464/0.6994	1.00/0.89755
Reflections collected	121983	8864	31117	10131
Independent reflect. (R _{int})	8083 (0.0636)	4034 (0.0241)	4537 (0.0290)	5252 (0.0278)
Data/restraints/parameters	8083/12/565	4034/0/304	4537/5/346	5252/0/401
Max./min. Δρ/e Å ^{-3a}	1.291/-0.707	1.205/-0.639	0.430/-0.314	0.754/-0.269
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)] ^b	0.0558/0.1561	0.0481/0.1314	0.0258/0.0566	0.0425/0.0964
R ₁ /wR ₂ (all data) ^b	0.0735/0.1723	0.0533/0.1355	0.0351/0.0604	0.0517/0.1009
Goodness-of-fit on F ^{2c}	1.051	1.049	1.030	1.055
Flack parameter ^d	-	-	-	-

Compound	5 (RUM)	6 (RUM)	7 (RUM)	8 (DUS)
Data set	IV-412	IV-407	IV-411	IV-453
CCDC no.				
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ NiO ₅	C ₂₁ H ₁₇ N ₅ O ₄ Zn	C ₂₁ H ₁₉ N ₅ NiO ₅	C ₁₂ H ₉ N ₄ O ₄ Zn
M/g mol ⁻¹	479.13	468.77	480.12	338.60
Crystal size/mm ³	0.05 x 0.05 x 0.05	0.7 x 0.1 x 0.1	0.15 x 0.1 x 0.05	0.06 x 0.03 x 0.02
Temperature/K	173	173	173	140
θ range/° (completeness)	2.07-25.03 (99.9%)	2.28-25.02 (99.8%)	1.68-25.03 (99.8%)	2.65-23.74 (99.3%)
h; k; l range	±7; -12, 11; ±18	±12; -9, 13; -19, 12	±10; ±10; ±15	±13; ±11; ±14
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1 (no. 2)	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (no. 19)	P -1 (no. 2)	P 2 ₁ /n (no. 14)
a/Å	6.5247(5)	10.5932(3)	9.1368(4)	12.1291(16)
b/Å	10.1610(5)	11.3912(4)	9.1932(5)	10.5321(14)
c/Å	15.7874(11)	16.6629(5)	12.8992(6)	12.4842(16)
α/°	82.023(5)	90	103.441(4)	90
β/°	87.164(6)	90	104.723(4)	115.755(6)
γ/°	77.422(6)	90	90.846(4)	90
V/Å ³	1011.47(12)	2010.70(11)	1016.06(9)	1436.4(3)
Z	2	4	2	4
D _{calc} /g cm ⁻³	1.573	1.549	1.569	1.566
μ (Mo Kα)/mm ⁻¹	1.004	1.261	1.001	1.730
F(000)	496	960	496	684
Max./min. transmission	1.00/0.98888	1.00/0.50694	1.00/0.92295	0.7450/0.6963
Reflections collected	7679	8554	9552	20456
Independent reflect. (R _{int})	3568 (0.0506)	3544 (0.0306)	3584 (0.0348)	2189 (0.0480)
Data/restraints/parameters	3568/17/275	3544/0/280	3584/0/290	2189/0/192

Max./min. $\Delta\rho/e \text{ \AA}^{-3a}$	0.677/-0.845	0.195/-0.337	0.312/-0.372	0.256/-0.280
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] ^b	0.0538/0.0972	0.0263/0.0591	0.0319/0.0645	0.0261/0.0515
R_1/wR_2 (all data) ^b	0.0730/0.1062	0.0284/0.0600	0.0383/0.0671	0.0395/0.0557
Goodness-of-fit on F^2c	1.031	1.035	1.051	1.032
Flack parameter ^d	-	0.010(9)	-	-

^a Largest difference peak and hole.

^b $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)]/\sum|F_o|$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

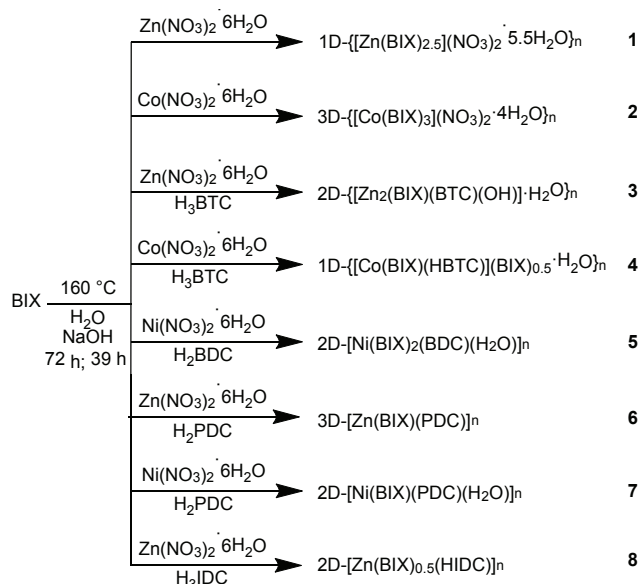
^c Goodness-of-fit = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$.

^d Absolute structure parameter [32].

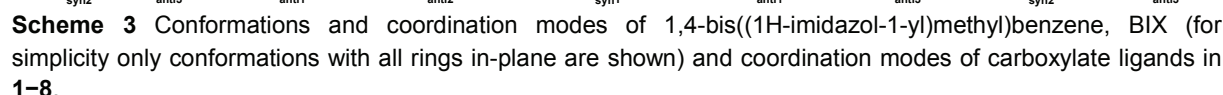
3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The BIX mono-linker and mixed-linker compounds **1**, **2** and **3-8**, respectively (Scheme 2) could be crystallized from hydrothermal synthesis in medium to good yields. The starting materials included the metal nitrates and the ligand BIX for the mono-linker zinc and cobalt 1D- and 2D-coordination polymers **1** and **2**. For the mixed-linker compounds **3-8** an aromatic di- or tri-carboxylic acid and the required equivalents of sodium hydroxide for its deprotonation was added. All reactions were performed under the same conditions with respect to temperature (160 °C) and time (3 days, 39 h of cooling to ambient temperature). The synthesis of compounds **2** and **3** was described before.[24,25] **2** was synthesized according to a known procedure and **3** under slightly deviating conditions. From their synthesis in water under air all compounds **1-8** show a high stability against air and moisture. The crystal samples were placed up to two weeks in humid air without any optical degradation or loss in crystallinity, which was screened with powder X-ray diffraction (Fig. S1-S8, Supplementary material). The formulae of the coordination polymers **1-8** derived from single-crystal X-ray studies were further supported by elemental analysis, IR spectroscopy and thermogravimetric analysis. The representative nature of the single crystals were verified by positively matching the simulated and experimental powder X-ray diffractograms (Fig. S1–S8, Supplementary material). Further, none of the samples showed nitrogen physisorption with a BET surface area after activation as could be expected from the results of densely packed structures from single crystal diffraction.



Scheme 2 Overview about synthesis and formula of compounds **1-8**. NaOH was present for the synthesis of **3-8**. Compounds **2** and **3** have been synthesized previously [24,25].



bridging action of the syn2 ligand (N5, N8) (Fig. 2a) with the anti-configured ligand (N9) connecting two of these 1D-chains into a double-strand or ladder-like 1D strand (Fig. 2b). These double-strands consist of "edge-sharing" or fused $\{Zn_4(BIX)_4\}$ macrocycles. The mono-dentate (terminal) syn2-ligand then completes the Zn coordination sphere. As shown in Fig. 2d adjacent 1D-strands interdigitate along the b-direction with the single-coordinated N1-N4 ligands mutually pointing through the macrocycle openings in the neighboring strand. This interdigitation (when viewed along the c-axis as in Fig. 2d) may give the impression of a 2D structure.

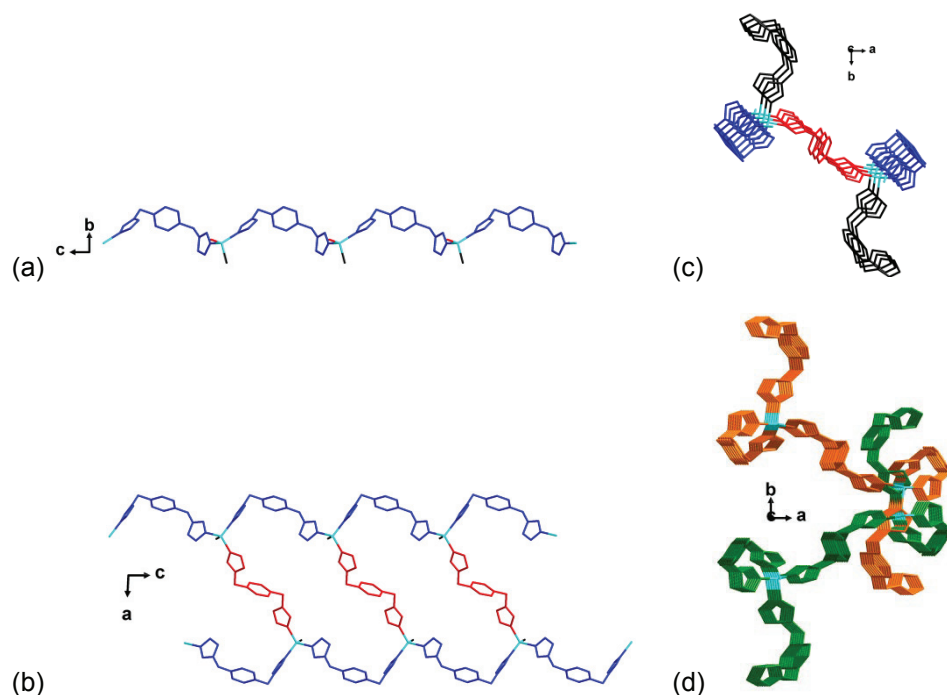


Figure 2 (a-c) Formation of 1D double- or ladder-like strands in **1**. (a) Bridging ligand with syn2-conformation forming the 1D chains are depicted in blue, zinc ions are cyan; (b) anti3-ligands bridging between the 1D chains to a double strand or ladder are red; (c) mono-dentate (terminal) syn2-ligands are black; (d) interdigitation of adjacent strands (individual strands shown in green or orange) along the b-direction.

A 2D structure of $\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ was previously reported [33], the authors even describing it as a 3D interpenetrated framework. The structure of $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ consists of a tetrahedrally coordinated Zn atom and two symmetrically independent BIX-ligands. $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ has similar conformations of the bridging syn2- and anti3-ligands as in **1**. The difference in the two structures originates from the third ligand. In structure **1** the third ligand is mono-dentate and dangling, showing syn2-conformation; in $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ the corresponding ligand bridges between two Zn ions and shows anti3-conformation (Fig. 3b) Thereby the structure of $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ [33] becomes a 2D network while the structure of **1** is a 1D double strand.

Unfortunately the previously reported structure was not refined carefully, so that the dataset [33] shows some inconsistencies. PLATON [27] suggests a change in space group ($P-1 \rightarrow C2/c$) and clearly assigns the structure as 2D. A third Zn-BIX structure was reported for $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O\}_n$. However the main motive is comparable and deviates clearly from the first reported Zn-BIX compound in 1997 by Robson *et. al.* [3433] These differences show that various factors influence the structure building. The structures of $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O\}_n$ [33] and $2D-\{[Zn(BIX)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O\}_n$ [33] were obtained from a mixture of water and methanol at room temperature, while the structure of **1** was crystallized from water at higher temperature.

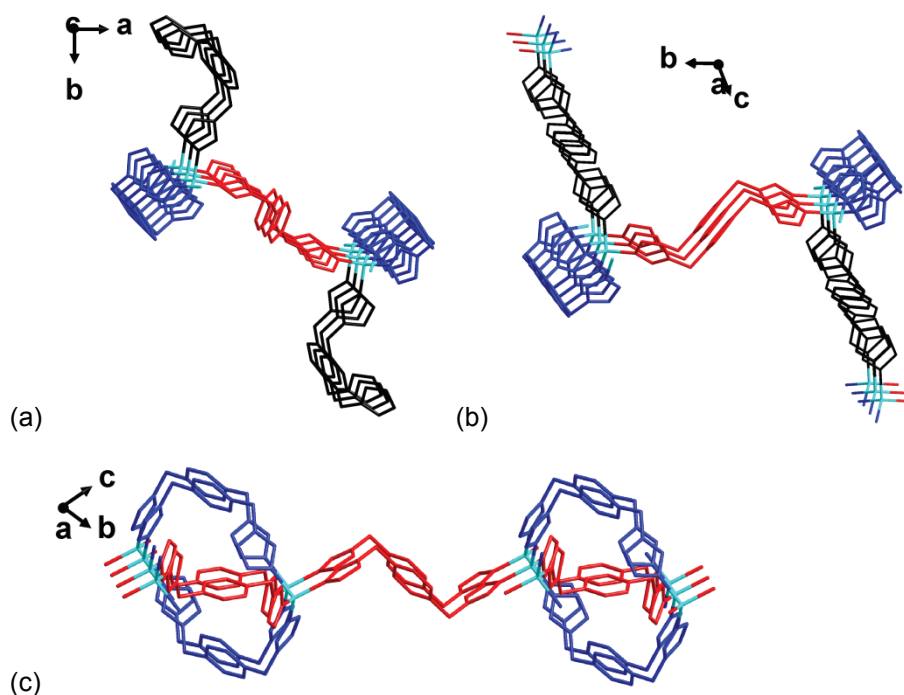


Figure 3 Comparison of different Zn(II)-BIX structures: (a) 1D- $[\text{Zn}(\text{BIX})_{2.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**); (b) 2D- $[\text{Zn}(\text{BIX})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]_n$ by Chawla et. al [33]; (c) 2D- $[\text{Zn}(\text{BIX})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ by Robson et. al [34]. Crystallographically different BIX ligands are differentiated by color.

3.3. Crystal structure of 3D- $[\text{Co}(\text{BIX})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**2**)

The structure of **2** has been described before [24]. The structure was re-determined here as part of the product analysis and the unforeseen product identity. The asymmetric unit of **2** consists of one half occupied Co(II) ion (on an inversion center), three half-unique BIX ligands (each having an inversion center at C₆ ring centroid), one nitrate ion and two lattice water molecules (Fig. 4). The N-Co-N' angles at the octahedrally coordinated Co atom are deviating by only 3° from 90° (details in Table S8, Supplementary material). The three different Co-N bond lengths in the [CoN₆] chromophore differ by 0.068 Å which is somewhat higher than in cationic molecular octahedral imidazole-Co(II) complexes [35] where the bond lengths differ just up to 0.001 Å. The larger deviation in **2** is induced by the constraints of the polymeric structure.

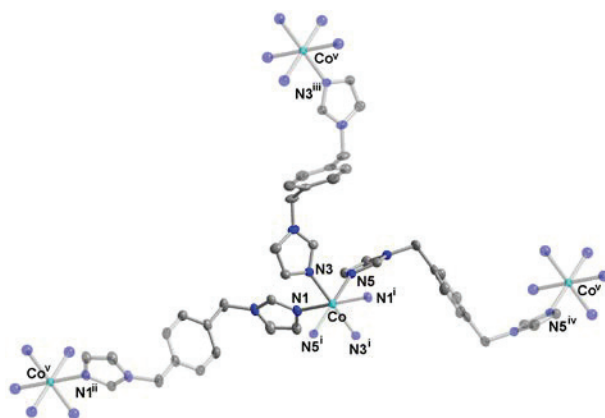


Figure 4 Extended asymmetric unit and coordination environment around the Co(II) atom in **2** (50% thermal ellipsoids), with atoms obtained by symmetry-transformations shown with 50% transparency. Hydrogen atoms and nitrate ions are not shown for clarity. Symmetry codes: i = -x+1, -y, -z; ii = -x, -y, -z+1, iii = -x+2, -y+1, -z; iv = -x+1, -y, -z-1; v = x, y, z+1.

In **2** all three symmetry-independent BIX-ligands are showing anti3-conformation and all are bridging leading to a 3D framework structure with a non-interpenetrating pcu net. The framework voids in the 3D cobalt-ligand structure of **2** are filled by the nitrate counterions and the crystal water molecules (Fig. S1, Supplementary material). The measurement of nitrogen adsorption after thermal activation to remove the crystal water revealed no accessible porosity and no BET-surface area.

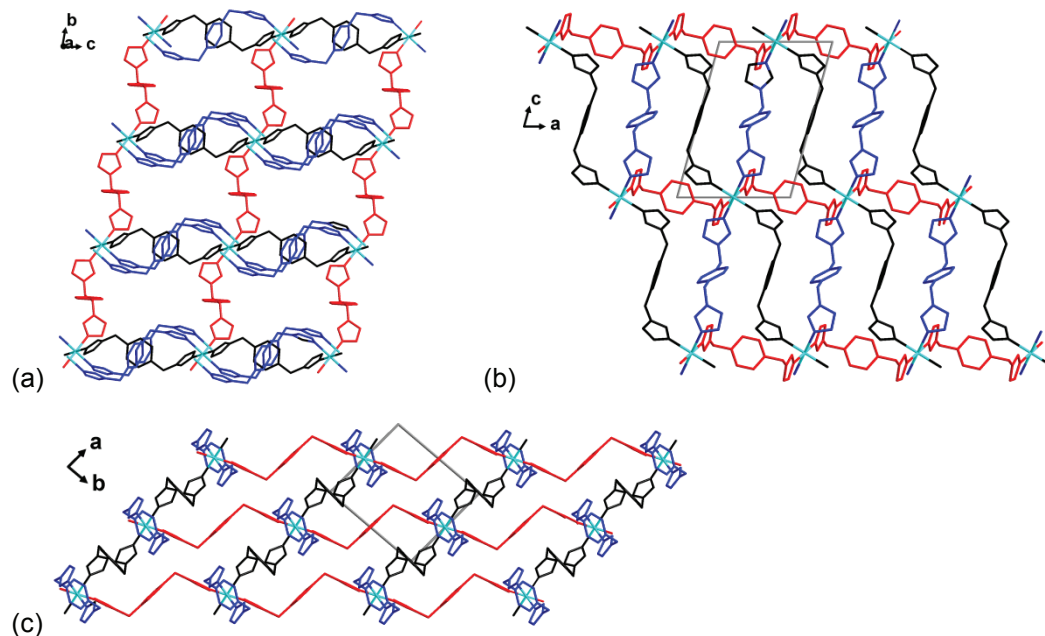


Figure 5 Section of the packing diagrams in **2** projected on different planes. (a) Viewing direction along axis a; (b) Viewing direction along axis B; (c) Viewing direction along axis c. Crystallographically different BIX ligands are differentiated by color.

3.4. Crystal structure of $2D\text{-}\{[Zn_2(BIX)(BTC)(OH)]\cdot H_2O\}_n$ (**3**)

The structure of **2** has been described before [36]. The structure was re-determined here as part of the product analysis and the unforeseen product identity. The structure of **3** consists of two Zn(II) ions, one BIX ligand, one BTC ligand, one bridging hydroxyl group and a lattice water molecule (Fig. 6a). The BIX-ligand shows syn2-conformation and the BTC ligand connects four zinc atoms with each of its three carboxylate groups showing a different metal coordination (Scheme 3, Fig. 6a). The BTC ligand forms with the Zn(II)-ions colinear double-chains, which are bridged by BIX-ligands, which results in 2D sheets (Figure 6b,c). The BTC benzene rings of neighboring double-chains are pointing to each other but due to their alternating arrangements (Fig. 6d), the centroid-centroid distances are too far apart for π - π -interactions [37].

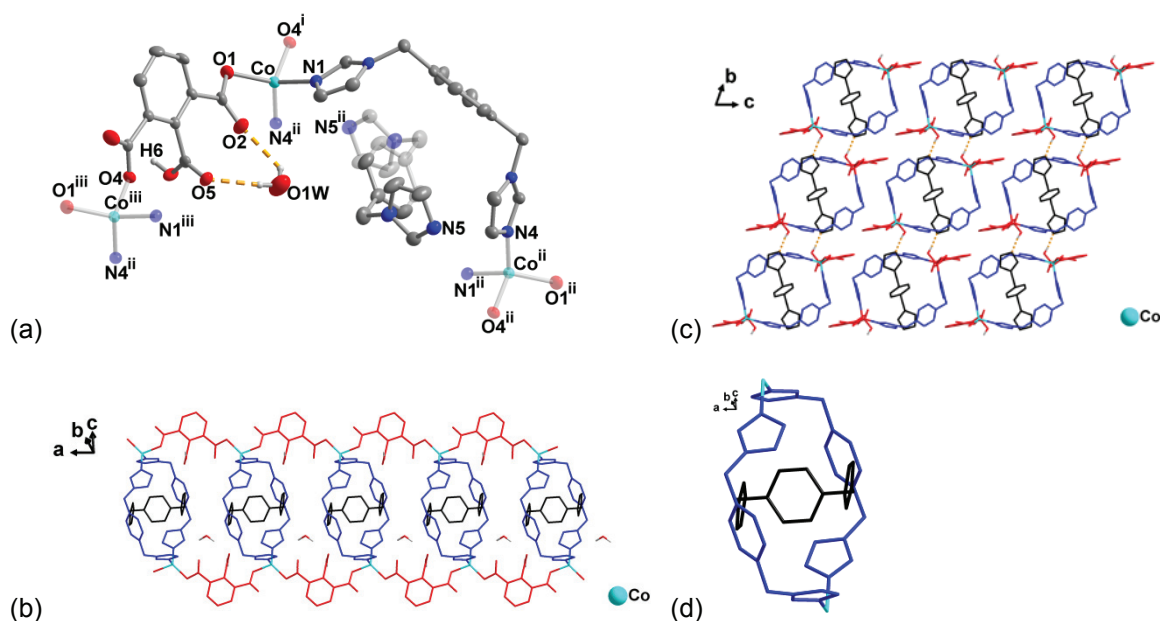


Figure 7 (a) Extended asymmetric unit and cobalt coordination environment in **4** (50% thermal ellipsoids), with atoms obtained by symmetry-transformations shown in 50% transparency. Hydrogen atoms except oxygen ligated ones are not shown for clarity. Symmetry codes: i = x+1, y, z; ii = -x+1, -y+2, -z+2; iii = x-1, y, z. (b,c) Sections of the packing diagram in **4** projected on different planes (b) and (c) depict the tubular arrangement of the Co₂BIX₂ macrocycles with the rotaxane-like threading of the free BIX ligand (in black). HBTC ligand in red, crystallographically different BIX ligands are differentiated by black and blue color.

3.6. Crystal structure of 2D-[Ni(BIX)₂(BDC)(H₂O)]_n (**5**)

The asymmetric unit of **5** contains one Ni(II) ion, two symmetry independent “half” BIX ligands, one (1,3-BDC)²⁻ ligand and one water molecule. Both half BIX ligands reside on an inversion center at their C₆ ring centroid. One of the BIX ligands (with N3, Fig. 8a) shows also an orientational disorder. As illustrated in Fig. 9a, the nickel atom is six-coordinated by a pair of chelating oxygen atoms (O1 and O2), one monodentate carboxyl oxygen atom (O4), two nitrogen atoms (N1 and N3) and one coordinated water molecule (O1W) to a distorted octahedral geometry. The four oxygen donors form the equatorial plane, with the dicarboxylate ligand BDC²⁻ occupying three coordination sites, water is the fourth ligand and the nitrogen atoms occupy the axial positions [N1–Ni–N3 = 178.74(12)°]. The origin of the distortion is the chelating carboxyl group. The O1–Ni–O2 angle is only 61.09(9)°. Ni and the bridging BDC²⁻ ligand form chain structure parallel to the *b* axis (Fig. 9c). Neighboring colinear chains are alternately bridged by one of the two crystallographically different BIX ligands (Fig. 9b,c), thereby giving rise to an overall 2D net structure.

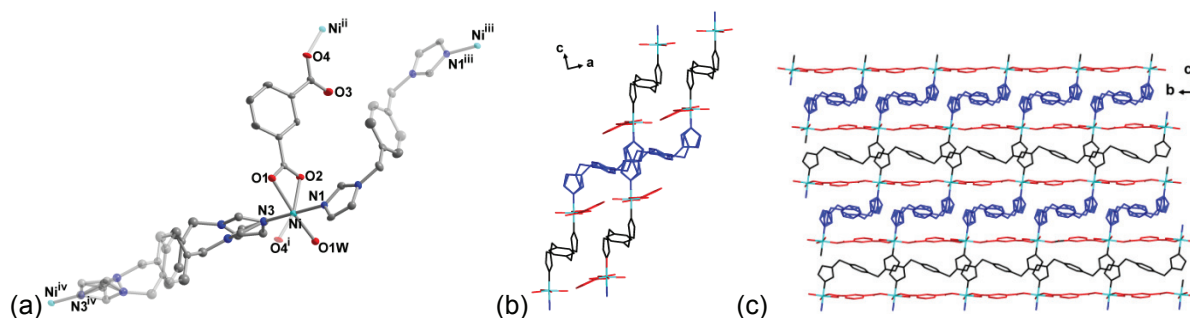


Figure 8 (a) Extended asymmetric unit and nickel coordination environment in **5** (50% thermal ellipsoids), with atoms obtained by symmetry-transformations shown in 50% transparency. Hydrogen atoms are not shown for clarity. Symmetry codes: i = x, y-1, z; ii = x, y+1, z; iii = -x, -y+3, -z; iv = -x+2, -y+1, -z+1. (b/c) Sections of the packing diagram in **5** projected on different planes BDC ligand in red, crystallographically different BIX ligands are differentiated by black and blue color.

3.7. Crystal structure of 3D-[Zn(BIX)(PDC)]_n (**6**)

The asymmetric unit of **6** consists of one tetrahedrally coordinated Zn(II) ion, one BIX ligand and one PDC²⁻ ligand (Fig. 10). The coordination sphere of Zn includes two N atoms from two bridging BIX ligands and two O atoms from two bridging PDC ligands. The carboxylate groups are coordinating mono-dentate and the second oxygen atoms are dangling without any further coordination. The N4-Zn-N1 the angle (109.7(78)°) is close to the ideal tetrahedral angle (109.5°), while O1-Zn-O3' is widened to 123.5(70)°. The Zn-O bond lengths (av. 1.947(16) Å) having an additional Coulomb attraction are shorter than the Zn-N bond length (av. 2.021(19) Å) (details in Table S21, Supplementary material). Compound **6** crystallized in the non-centrosymmetric orthorhombic space group *P*2₁2₁2₁ (Flack parameter 0.010(9) [32]). The origin of the centrosymmetry can be traced to the tetrahedral, chiral Zn atom with four different ligand donor atoms (O1, O3, N1, N4) and all Zn atoms having the same configuration. Except for O over N we cannot assign a clear priority to the two different O and N atoms each. If we orient the N1 atom to the rear, thus looking along the Zn-N1 axis the O1-O3 and N4 atom are oriented in the right handedness (clockwise) or *R*-configuration in the investigated crystal. All Zn atoms feature the same configuration. The structure of **6** is a 3D metal-ligand framework. Thus, network formation combines only chiral Zn atoms of the same handedness as seen before in the assembly of chiral in-situ formed groups into metal-ligand coordination or strongly hydrogen-bonded frameworks [39,40,41]. We note that the chirality arises only in-situ upon the network formation around the Zn atoms. The building blocks are achiral. As also previously observed for other cases of spontaneous resolution in such an in-situ formation, the overall crystal ensemble is most likely racemic [39].

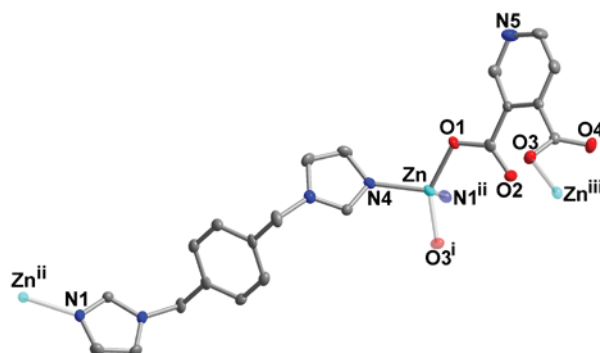
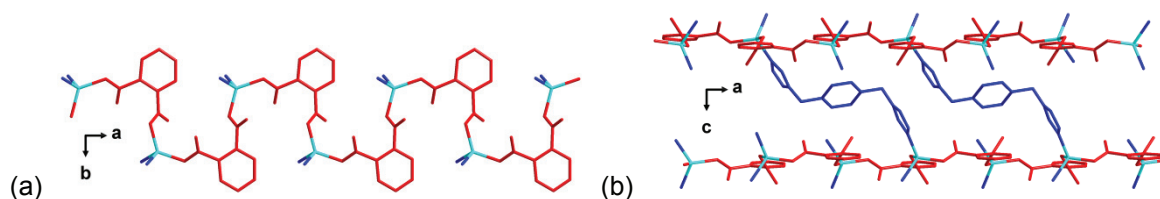


Figure 9 Extended asymmetric unit and coordination environment around the Zn(II)-center in **6** (50% thermal ellipsoids). Atoms obtained by symmetry transformations are shown transparent. Hydrogen atoms are not shown for clarity. Symmetry codes: i = $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ii = $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; iii = $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; iv = $-x+3/2, -y+1, z-1/2$.

In structure **6** the PDC ligand forms with the Zn ions a polymeric zig-zag chain with the pyridine nitrogen atoms pointing outwards (Fig. 10a) without any metal coordination. These chains are bridged by anti1-configured BIX ligands to form a 3D framework (Fig. 10b,c). Each PDC-Zn chain is connected to four adjacent chains by bridging BIX ligands.



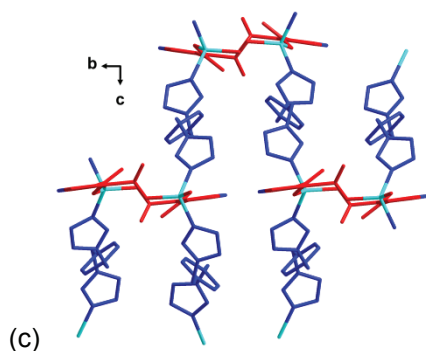


Figure 10 (a) Zn-PDC chains along *a*. (b/c) Section of the 3D packing diagram in **6** projected on different planes; showing the Zn-PDC-chains bridged by BIX-ligands to form a 3D structure. PDC ligand depicted in red, BIX in blue.

3.8. Crystal structure of 2D-[Ni(BIX)(PDC)(H₂O)]_n (**7**)

The asymmetric unit of **7** (Fig.11) contains a nickel atom, a PDC, a BIX and an aqua ligand. The Ni ion is octahedrally coordinated by three nitrogen atoms and three oxygen atoms with the sets of the three O and N donor atoms arranged in facial (*fac*) configuration. The three nitrogen donors originate from one pyridine ring of PDC and two imidazole rings of two bridging BIX ligands. The oxygen coordination is due two PCD-carboxylate ligands and one aqua ligand. The pyridine-dicarboxylate ligand coordinates to and bridges between three nickel atoms. The carboxyl groups are showing monodentate coordination behavior (Fig. 11).

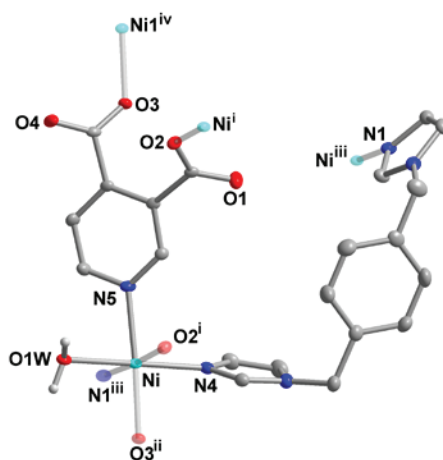


Figure 11 Extended asymmetric unit and coordination environment around the Ni(II)-center in **7** (50% thermal ellipsoids). Atoms obtained by symmetry transformations are shown transparent. Hydrogen atoms except for coordinated water molecule are not shown for clarity. Symmetry codes: i = -*x*-1, -*y*, -*z*; ii = *x*, *y*-1, *z*; iii = -*x*, -*y*, -*z*; iv = *x*, *y*+1, *z*.

The ligand bridging action leads to a 2D-network in **7**. Ni and PDC are forming double strands parallel to the *b* axis which are bridged by the BIX ligands with syn-configuration in the *a* direction, thereby given 2D networks parallel to the *ab* plane (Figure 12a,b).

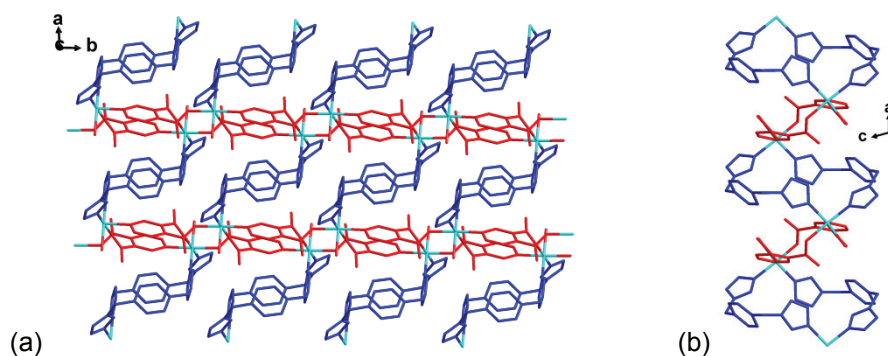


Figure 12 Section of the packing diagram in **7** projected on different planes; PDC ligand depicted in red, BIX ligand in blue.

3.9. Crystal structure of 2D-[Zn(BIX)_{0.5}(HIDC)]_n (**8**)

The asymmetric unit of **8** (Figure 14) contains a slightly distorted trigonal bipyramidal zinc atom, a bis-deprotonated HIDC²⁻ ligand and half a BIX ligand, having an inversion center at its C₆ ring centroid. The Zn(II) ion is coordinated by the N and O atom of two chelating and bridging HIDC ligands and the imidazole N atom of a bridging BIX ligand. Each HIDC ligand connects two Ni atoms in bis-N,O-chelating mode. The protonated COOH group forms a hydrogen bond to the adjacent carboxylate, COO⁻ group of the same IDC molecule. For the five-coordinated Zn atom the difference between the two largest angles yields $\tau = (175.3 - 124.5)^\circ/60^\circ = 0.85$, which is closer to the value for a trigonal bipyramid ($\tau = 1$) than for a square pyramid ($\tau = 0$).^[42] The nitrogen atoms occupy the equatorial positions while the oxygen atoms occupy the axial positions.

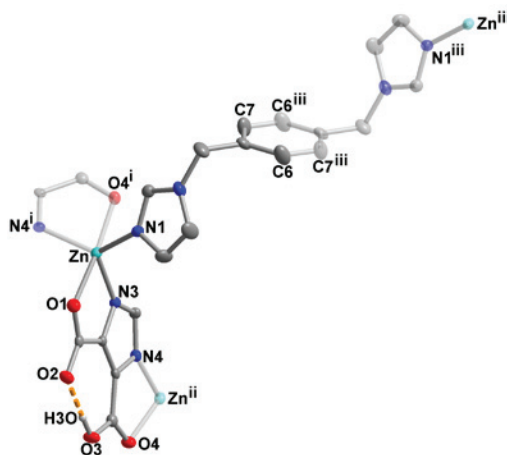


Figure 13 Extended asymmetric unit and coordination environment around the Zn(II)-center in **8** (50% thermal ellipsoids). Atoms obtained by symmetry transformations are shown transparent. Hydrogen atoms are not shown for clarity except the COOH one from the HIDC ligand with its hydrogen bond (dashed orange line). Symmetry codes: i = $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; ii = $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; iii = $-x, -y+1, -z+1$. Details of bond lengths and angles in Table S31, Supplementary material).

The structure of **8** consists of zig-zag chains formed by zinc and bridging IDC ligands running parallel to the *b* axis (Figure 14 a/b). These chains are connected by the BIX ligands along *a* to 2D layers.

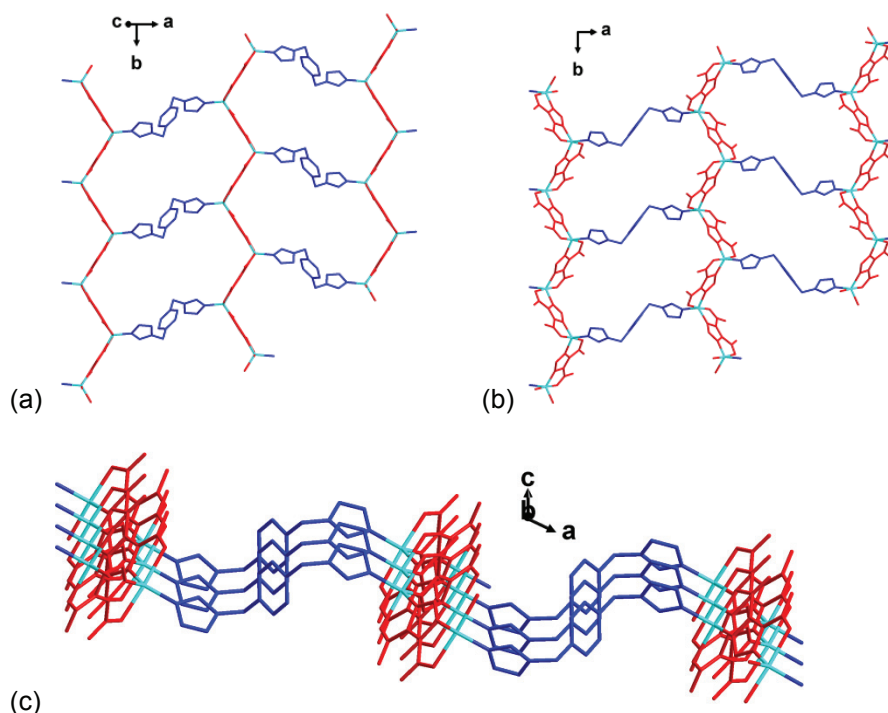


Figure 14 Section of the packing diagram in **8** projected on different planes; IDC ligand depicted in red, BIX ligand in blue.

Comparing the mixed-ligand structures **3-8** one notes that the metal-carboxylate connectivity is always a one-dimensional substructure, either a zig-zag chain or double strand (in **7**). The BIX ligand serves as a connector between these chains giving 1D ladder-like arrangements (in **4**), 2D layers (in **3, 5, 7, 8**) or 3D frameworks (**6**). These one-dimensional substructures interact with each other by hydrogen bonds. Generally by C-H...O interactions and in structure **3** by C-H...N interplay. In structure **3** the zinc bridging OH molecule interacts with a hydrogen bond to a BIX nitrogen atom of the adjacent substructure. In structure **4** the hydrogen atoms on HBTC interact with the rotaxane BIX molecules in the adjacent tubes and thereby the 1D-tube structures align themselves parallel to each other. Structure **5** shows hydrogen interaction outward of the coordinated water molecule to a neighboring and coordinated carboxyl group. In contrast, the coordinated water molecule in structure **7** functions as receiver of hydrogen bonds by adjacent imidazole rings. In structure **8** the carboxyl groups of HIDC act as receiver of C-H...O hydrogen interaction by adjacent BIX ligands. In structure **1** the interdigitation is based on the hydrogen interaction of the BIX ligands to each other and especially about the C-H...O interplay with the water molecules, which coordinate through hydrogen bonding to the dangling BIX ligand.

3.10. Hydrothermal stability

The thermogravimetric analyses from room temperature to 600 °C under flowing nitrogen atmosphere (Figure S17-S24) show the losses of crystal water or aqua ligand up to 100 °C (max. 5.4 % mass) for (compound) **1, 2, 4, 5, 7 and 8** with the remaining materials at least stable up to 200 °C. The cobalt compounds **2 and 4** decompose around 200 °C, while the dehydrated zinc and nickel compounds **1, 3, 6 and 5, 7**, respectively, appear stable up to 250 °C. Compound **8** with the chelating HIDC ligand starts to degrade around 300 °C. To test the stability against moisture the compounds were examined by powder X-ray diffractometry before and after exposition to humid air for two weeks. No degeneration in crystallinity was observed (Figure S1-S8, Supplementary material).

4. Conclusion

In summary, eight Zn(II)-, Co(II)- and Ni(II)-coordination polymers have been synthesized under hydrothermal conditions and structurally elucidated which contain the 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene (BIX) ligand either alone (**1**, **2**) or in combination with a rigid di- or tri-carboxylate ligand (**3-8**). BIX as a neutral ligand requires the presence of anions for electric neutrality. The presence of carboxylic acid ligands during synthesis allows for their incorporation in **3-8** instead of the metal salt anion (here nitrate, in **1** and **2**) to yield mixed-ligand coordination polymers with two different bridging ligands. We note that in all cases (**3-8**) when the di- or tri-carboxylic acid was present during the synthesis it was also incorporated into the coordination polymeric product. The synthesis of **3-8** was always carried out under identical conditions by reacting one equivalent of the metal nitrate salt with one equivalent of BIX and one equivalent of the di- or tricarboxylic acid, in the presence of the necessary equivalents of NaOH for acid deprotonation. The products could, however, vary in the metal-ligand stoichiometry. This was most likely due to the solubility with formation of the least soluble product under the hydrothermal conditions. Charge neutrality in the BIX-carboxylate compounds **3-8** was derived from the appropriate metal(II)-di-carboxylate group ratio, except for **3** where an additional bridging hydroxido group was present. The degree of deprotonation of the di- or tri-carboxylic acid affected the subsequent metal-ligand ratio. In **4** the HBTC²⁻ ligand and in **8** the HIDC²⁻ ligand remain singly protonated, giving a 1:1 Co:HBTC and a 1:1 Zn:HIDC relation, respectively. It is interesting that despite the presence of enough NaOH base for full deprotonation, the only partially deprotonated ligands enter into the product. The metal-ligand connectivity in **1-8** ranges from 1D (in **4**), over 2D (in **3**, **5**, **7** and **8**) to 3D (in **6**). Compound **6** is an example of spontaneous resolution with in-situ formation of a tetrahedral asymmetric Zn atom and assembly of only one configuration into the 3D framework. Moreover the thermal and moisture stability were also studied.

Acknowledgements

In memoriam of Academician of Academy of Sciences of Moldova Prof. Constantin Turta.

This work was supported by the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF Grant No. 01DK13026) and AAA (Grant No. AAA).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material available: Powder X-ray pattern, IR-spectra, TGA curves and Crystallographic details of compounds **1-8**. CCDC reference numbers AAAAAA–BBBBBB contain the supplementary crystallographic data for compounds **1-8**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/xxxxx>

-
- [1] (a) C. Janiak, Dalton Trans. (2003) 2781; J. K. Vieth, C. Janiak, New J. Chem. 34 (2010) 2366;
(b) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, Chem. Commun. 2006, 4780;
(c) S. L. James, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276;
(d) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, J. Mater. Chem. 16 (2006) 626;
(e) S. A. Kaskel, Nachr. Chem. 53 (2005) 394;
(f) X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, N. R. Champness, CrystEngComm 9 (2007) 438;
(g) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, Chem. Commun. (2006) 4169;
(h) B.-H. Ye, M.-L. Tong, X.-M. Chen, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 545;

-
- (i) B. Kesanli, W. Lin, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 305;
- (j) C. L. Cahill, D. T. de Lill, M. Frisch, *CrystEngComm* 9 (2007) 15;
- (k) Y. Zhou, M. Hong, X. Wu, *Chem. Commun.* (2006) 135;
- (l) J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* (2006) 1689;
- (m) S.-L. Zheng, X.-M. Chen, *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 703;
- (n) A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2127;
- (o) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191;
- (p) S. Kitagawa, S.-I. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* (2006) 701;
- (q) C. J. Kepert, *Chem. Commun.* (2006) 695;
- (r) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 109;
- (s) N. R. Champness, *Dalton Trans.* (2006) 877;
- (t) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 2334.
- [2] (a) J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213;
- (b) H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* 112 (2012) 673;
- (c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191;
- (d) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1257;
- (e) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3;
- (f) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334;
- (g) M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2003) 15;
- (h) M. Du, C.-P. Li, S.-S. Liu, S.-M. Fang, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1282;
- (i) M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1343;
- (j) J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1001.
- [3] (a) D. Jia, A. Zhu, J. Deng, Y. Zhang, J. Dai, *Dalton Trans.* (2007) 2083;
- (b) N. Sato, S.-I. Nishikiori, *Dalton Trans.* (2007) 1115;
- (c) G. S. Matouzenko, M. Perrin, B. Le Guennic, C. Genre, G. Molnar, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Dalton Trans.* (2007) 934;
- (d) J. E. Beves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, D. J. Price, *CrystEngComm* 9 (2007) 456;
- (e) P. Thuéry, *CrystEngComm* 9 (2007) 460;
- (f) X. Gu, D. Xue, *CrystEngComm* 9 (2007) 471;
- (g) S. M. Krishnan, N. M. Patel, W. R. Knapp, R. M. Supkowski, R. L. LaDuca, *CrystEngComm* 9 (2007) 503;
- (h) J.-W. Ye, J. Wang, J.-Y. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, *CrystEngComm* 9 (2007) 515;
- (i) R. Carballo, B. Covelo, E. Garcia-Martinez, A. B. Lago, E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 780;
- (j) K. Mueller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 521;
- (k) W. R. Knapp, J. G. Thomas, D. P. Martin, M. A. Braverman, R. J. Trovitch, R. L. LaDuca, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 575;
- (l) A. Roth, A. Buchholz, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 383;
- (m) Q. Chu, L.-Y. Kong, T. Okamura, H. Kawaguchi, W.-L. Meng, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 326;
- (n) K. Abu-Shandi, H. Winkler, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 629;
- (o) K. Abu-Shandi, H. Winkler, H. Paulsen, R. Glaum, B. Wu, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 2705;
- (p) K. Abu-Shandi, C. Janiak, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 60 (2005) 1250.
- [4] (a) F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. Henninger, C. Janiak, S. K. Henninger, *Chimia* 67 (2013) 419;
- (b) C. Janiak, S. K. Henninger, *Nachr. Chemie* 61 (2013) 520;
- (c) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2625.

-
- [5] J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 471.
- [6] (a) F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10148;
(b) F. Jeremias, S. K. Henninger, C. Janiak, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9708;
(c) F. Jeremias, V. Lozan, S. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* 42 (2013) 15967;
(d) F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Advances* 4 (2014) 24073;
(e) D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* 43 (2014) 15300.
- [7] (a) V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* 6 (2004) 377;
(b) L. Carlucci, G. Ciani, D. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 247;
(c) Y. Qi, F. Luo, Y. Che, J. Zheng, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 606;
(d) O. D. Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr.* 59 (2003) 515;
(e) O. D. Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr.* 59 (2003) 22;
(f) I. A. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 519;
(g) J. Yang, J. F. Ma, Y. Y. Liu, S. R. Batten, *CrystEngComm.* 11 (2009) 151;
(h) G. Mahmoudi, A. Morsali, *CrystEngComm.* 11 (2009) 50.
- [8] (a) K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, *Micropor. Mesopor. Mater.* 216 (2015) 171;
(b) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330;
(c) J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9232;
(d) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105;
(e) F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tome, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1088.
- [9] (a) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1353;
(b) P. Dechambenoit, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3249;
(c) D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 770;
(d) C. J. Kepert, *Chem. Commun.* (2006) 695.
- [10] (a) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10998;
(b) X.-R. Wu, H.-Y. Shi, R.-J. Wei, J. Li, L.-S. Zheng, J. Tao, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3773;
(c) E. Coronado, M. Giménez-Marqués, G. M. Espallargas, F. Rey, and I. J. Vitórica-Yrezábal, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15986;
(d) W.-T. Liu, J.-Y. Li, Z.-P. Ni, X. Bao, Y.-C. Ou, J.-D. Leng, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1482.
- [11] C. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm* 12 (2010) 22.
- [12] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddadoudi, J. Kim, *Nature* 423 (2003) 705.
- [13] A. D. Burrows, *CrystEngComm* 13 (2011) 3623.
- [14] Z. Yin, Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, M. Kurmoo, *Dalton Trans.* 44 (2015) 5258.
- [15] (a) H. A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2452;
(b) H.A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, C. Janiak, *Dalton Trans.* (2009) 1742;
(c) H. A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak, *Dalton Trans.* (2008) 1734;
(d) B. Wisser, Y. Lu, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 1189.
- [16] C. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm* 12 (2010) 22.
- [17] Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5432.
- [18] (a) H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, G. Steinfeld, C. Janiak, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2166;
(b) S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2776.
- [19] (a) P. Ren, M.-L. Liu, J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Dalton Trans.* (2008) 4711;
(b) H. Wang, W. Yang, Z.-M. Sun, *Chem. Asian. J.* 8 (2013) 982;

-
- (c) A. M. Katzenmeyer, J. Canivet, G. Holland, D. Farrusseng, A. Centrone, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 2852;
- (d) Y. Lee, S. Kim, J. K. Kang, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5735;
- (e) Y. Bana, Y. Lia, X. Liua, Y. Penga, W. Yanga, *MicroporousMesoporousMater* 173 (2013) 29;
- (f) D.-M. Chen, N. Xu, X.-H. Qiu, P. Cheng, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 961;
- (g) G.-C. Xu, Q. Hua, T.-A. Okamura, Z.-S. Bai, Y.-J. Ding, Y.-Q. Huang, G.-X. Liu, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *CrystEngComm* 11 (2009) 261;
- (h) F.-P. Huang, Z.-M. Yang, P.-F. Yao, Q. Yu, J.-L. Tian, H.-D. Bian, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, P. Cheng, *CrystEngComm* 15 (2013) 2657;
- (i) Y.-Q. Lan, S.-L. Li, Y.M. Fu, Y.-H. Xu, L. Li, Z.-M. Su, Q. Fu, *Dalton Trans.* (2008) 6796.
- [20] (a) Z.-J. Lin, J. Lü , M. Hong, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5867;
- (b) E. Coronado, G. M. Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 1525;
- (c) N. Li, B. Mu, L. Lv, R. Huang, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 88;
- (d) J.-S. Guo, G. Xu, X.-M. Jiang, M.-J. Zhang, B.-W. Liu, G.-C. Guo, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4278;
- (e) H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5415;
- (f) Z.-J. Lin, Y.-B. Huang, T.-F. Liu, X.-Y. Li, R. Cao, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3127.
- [21] (a) H. Wu, R. S. Reali, D. A. Smith, M. C. Trachtenberg, J. Li, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13951;
- (b) T. K. Kim, M. P. Suh, *Chem. Commun.* 47 (2011) 4258;
- (c) J. Zhang, H. Wu, T. J. Emge, J. Li, *Chem. Commun.* 49 (2010) 9152;
- (d) H.-S. Choi, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6865;
- (e) J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12792;
- (f) V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, S. Galli, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12830;
- (g) Y.-X. Tan, F. Wang, Y. Kang, J. Zhang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 770;
- (h) M.-H. Zeng, Q.-X. Wang, Y.-X. Tan, S. Hu, H.-X. Zhao, L.-S. Long, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2561.
- [22] (a) F. Xu, M. Wang, C.-Z. Mu, J.-L. Li, *Z. Kristallogr. NCS* 223 (2008) 401;
- (b) H. Zhou, S.-W. Du, *Chin.J.Struct.Chem.* 26 (2007) 711.
- [23] (a) Z.-H. Wang, S.-F. Chen, D.-F. Wang, H.-J. Hao, H.-X. Mei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Mol. Struct.* 1050(2013) 97;
- (b) J.-D. Lin, J.-W. Cheng, S.-. Du, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 3345;
- (c) M.-L. Han, L. Bai, P. Tang, X.-Q. Wu, Y.-P. Wu, J. Zhao, D.-S. Li, Y.-Y. Wang, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14673.
- [24] Y. Yu, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 45 (2015) 1710.
- [25] G.-X. Liu, K. Zhu, S. Nishihara, R.-Y. Huang, X.-M. Ren, *Inorg. Chim. Acta.* 362 (2009) 5103.
- [26] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2952.
- [27] (a) A.L. Spek, *Acta Crystallogr. D* 65 (2009) 148. (b) A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7. (c) A.L. Spek, *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008; Windows implementation: L.J. Farrugia, University of Glasgow, Scotland, Version 40608 (2008).
- [28] G. M. Sheldrick, *SADABS*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1996.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 64 (2008) 112.
- [30] *SCALE3 ABSPACK - An Oxford Diffraction program*, 2005 Oxford Diffraction Ltd.
- [31] *Diamond (Version 3.2k) for Windows, Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact-K. Brandenburg and H. Putz GBr, Bonn, Germany 2009-2015.
- [32] (a) H. D. Flack, M. Sadki, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *Acta Chrsallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* 67 (2011) 21;

-
- (b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* 20 (2008) 681;
- (c) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* 55 (1999) 908;
- (d) H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* 39 (1983) 876.
- [33] S. K. Chawla, M. Arora, K. Nättinen, K. Rissanen, *Mendeleev Commun.* 16 (2006) 89.
- [34] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem. Int. Ed.* 21 (1997) 2336
- [35] (a) D. M. Adams, W. R. Trumble, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 30;
- (b) L. Zheng, S. Hu, A. Zhou, *Transition Met. Chem.* 40 (2015) 637.
- [36] (a) G.-X. Liu, K. Zhu, S. Nishihara, R.-Y. Huang, X.-M. Ren, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 5103;
- (b) W. Liu, J. Yu, J. Jiang, L. Yuan, B. Xu, MolQ. Liu, B. Qu, G. Zhang, C. Yan, *CrystEngComm*. 113 (2011) 2764.
- [37] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885.
- [38] W. Liu, J. Yu, J. Jiang, L. Yuan, B. Xu, Q. Liu, B. Qu, G. Zhanga, C. Yan, *CrystEngComm* 13 (2011) 2764.
- [39] C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhloufi, S. Lüdeke, C. Janiak, *CrystEngComm* (2016), in press.
<http://dx.doi.org/10.1039/C6CE00587J>
- [40] (a) B. Gil-Hernández, J. K. Maclaren, H. A. Höppe, J. Pasan, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm* 14 (2012) 2635;
- (b) B. Gil-Hernández, H. Höppe, J. K. Vieth, J. Sanchiz, C. Janiak, *Chem. Commun.* 46 (2010) 8270.
- [41] (a) M. Enamullah, A. Sharmin, M. Hasegawa, T. Hoshi, A.-C. Chamayou, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2146;
- (b) C. Janiak, A.-C. Chamayou, A. K. M. R. Uddin, M. Uddin, K. S. Hagen, M. Enamullah, *Dalton Trans.* (2009) 3698.
- [42] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.

Supporting material for

Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers

Gamall Makhloufi^a, Irina Voda^b, Vasile Lozan^b, Christain Heering^a, Christoph Janiak^{*,a}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

^b Institute of Chemistry of ASM, Academiei str. 3, MD2028, Chisinau, Republic of Moldova

^c Kristallograph in Rumänien

I. Voda	iravoda@gmail.com
G. Makhloufi	gamall.makhloufi@hhu.de
V. Lozan	vasilelozan@gmail.com
C. Heering	Christian.heering@hhu.de
C. Janaik	janiak@hhu.de

Content

1.	Additional Figures	P2
2.	Powder X-ray diffraction	P3 – P6
3.	IR-Spectra	P7 – P10
4.	Thermogravimetric analysis	P11 - P14
5.	Crystallographic Data	P15 – P26

1. Additional Figures

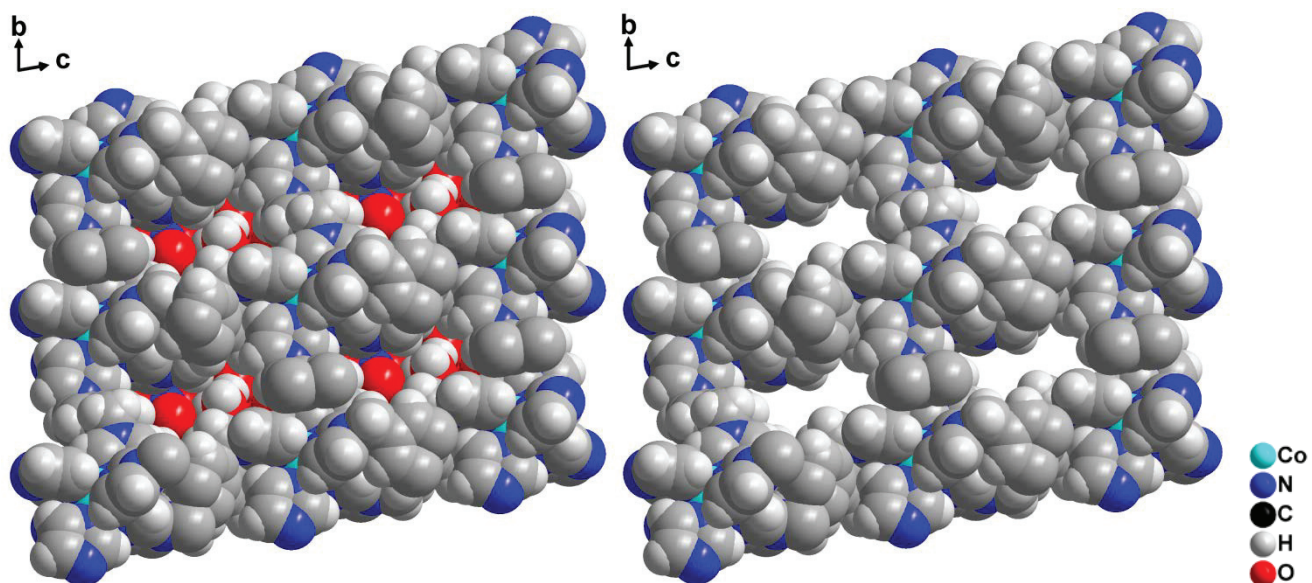


Figure SX Section of the packing diagram of 2 showing the nitrate and crystal water filled (a) or depleted (b) voids in the 3D framework in space-filling view.

2. Powder X-ray diffraction

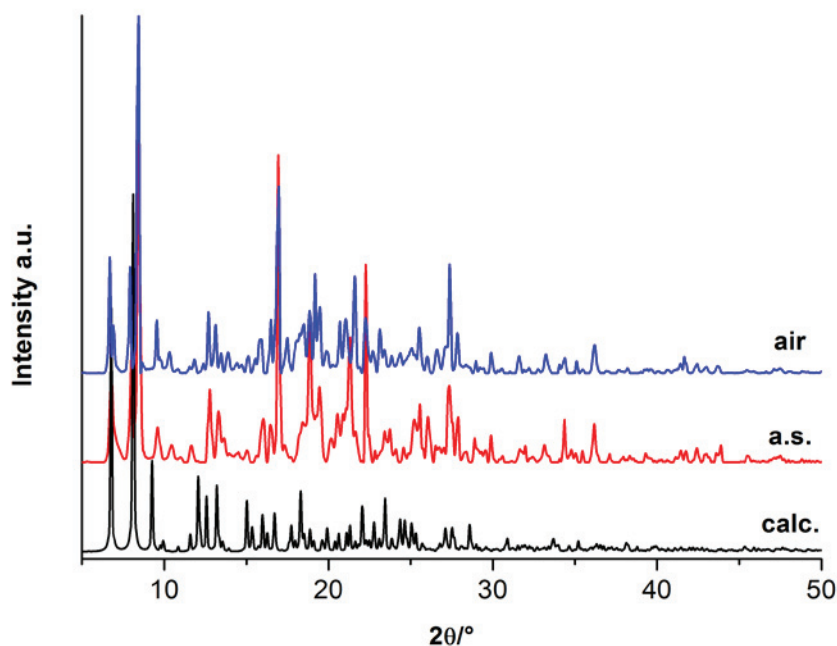


Figure S1 Powder X-ray diffractograms for compound **1** before (a.s.) and after the moisture stability test (air). The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

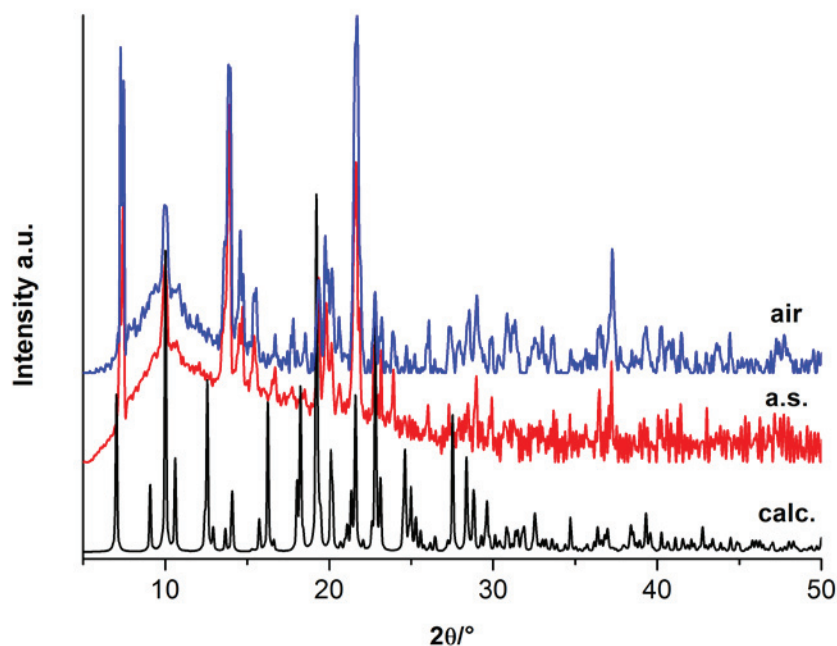


Figure S2 Powder X-ray diffractograms for compound **2** before (a.s.) and after the moisture stability test (air). The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement. Diffractograms for Co compounds often have a high background because of Co-based X-ray fluorescence (see K. E. Daugherty, R. J. Robinson, J. I. Mueller, *Analytical Chemistry*, **1964**, 36, 1869–1870.)

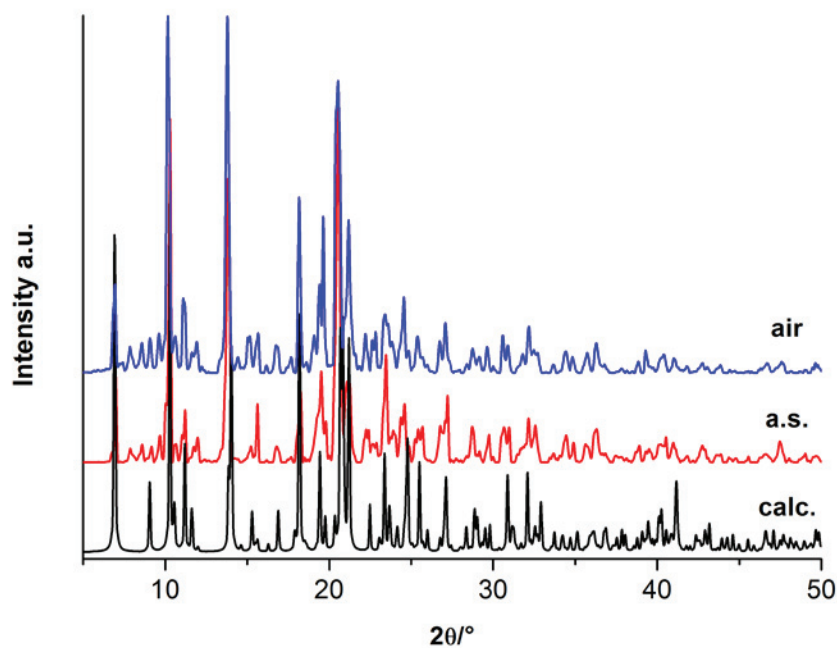


Figure S3 Powder X-ray diffractograms for compound **3** before (a.s.) and after the moisture stability test (air). The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

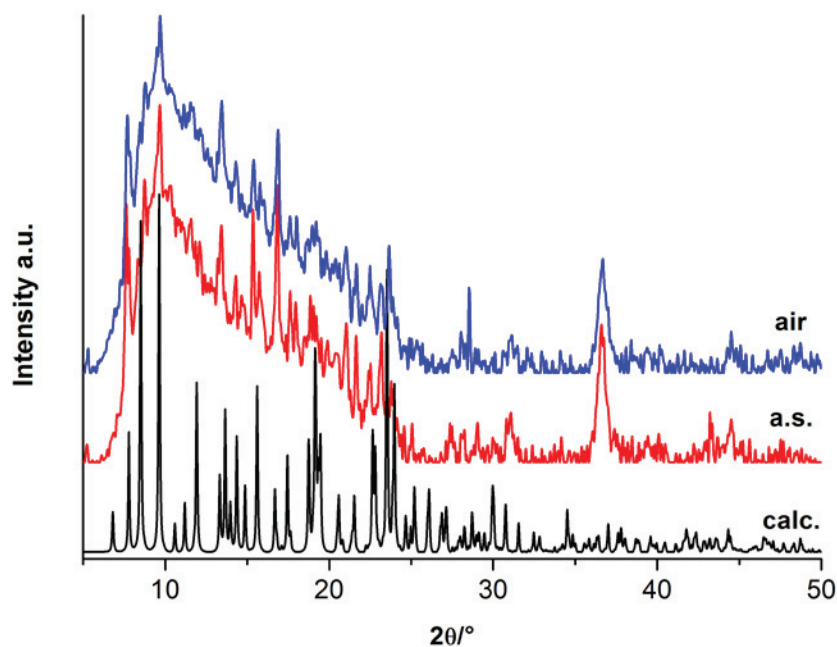


Figure S4 Powder X-ray diffractograms for compound **4** before (a.s.) and after the moisture stability test (air). The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement. Diffractograms for Co compounds often have a high background because of Co-based X-ray fluorescence (see K. E. Daugherty, R. J. Robinson, J. I. Mueller, *Analytical Chemistry*, **1964**, 36, 1869–1870.)

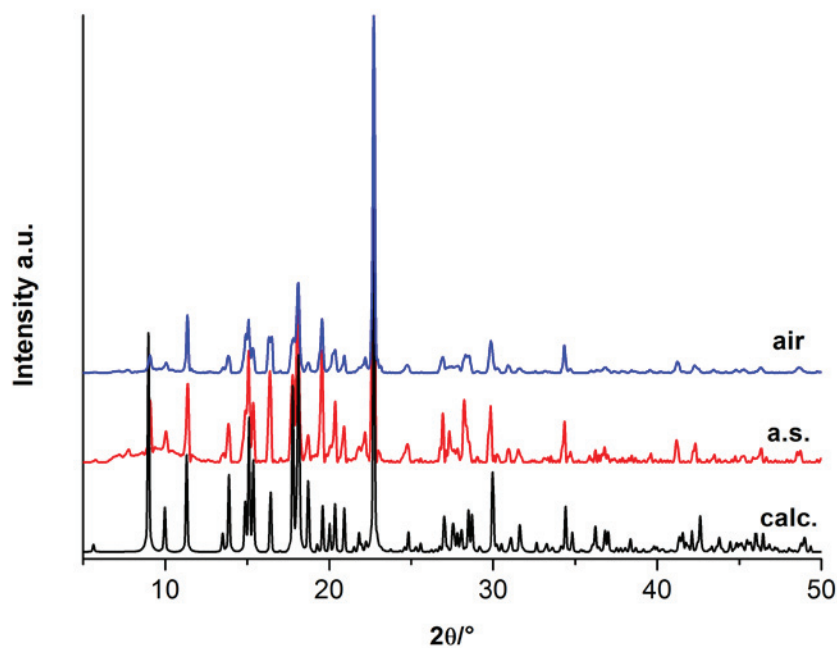


Figure S5 Powder X-ray diffractograms for compound **5** before (a.s.) and after the moisture stability test (air).
The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

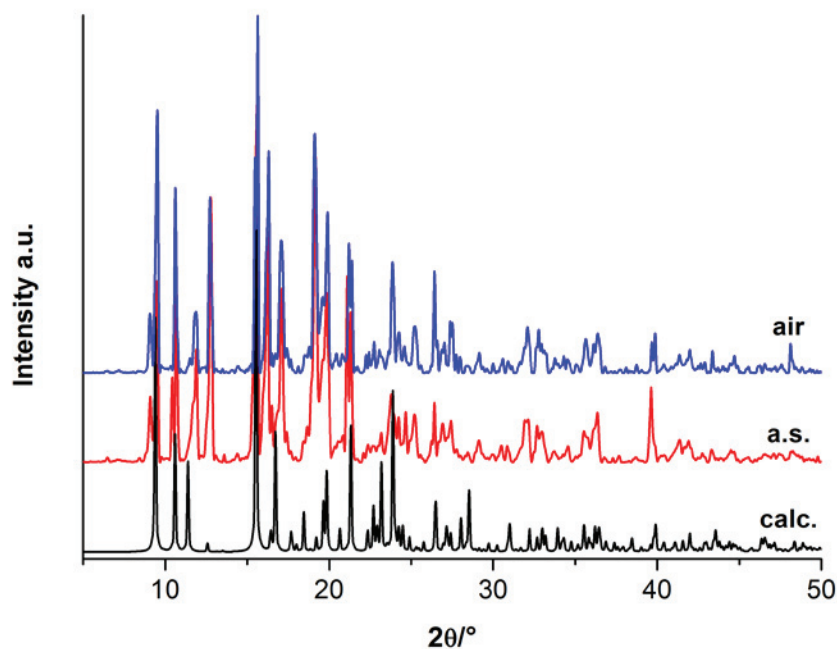


Figure S6 Powder X-ray diffractograms for compound **6** before (a.s.) and after the moisture stability test (air).
The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

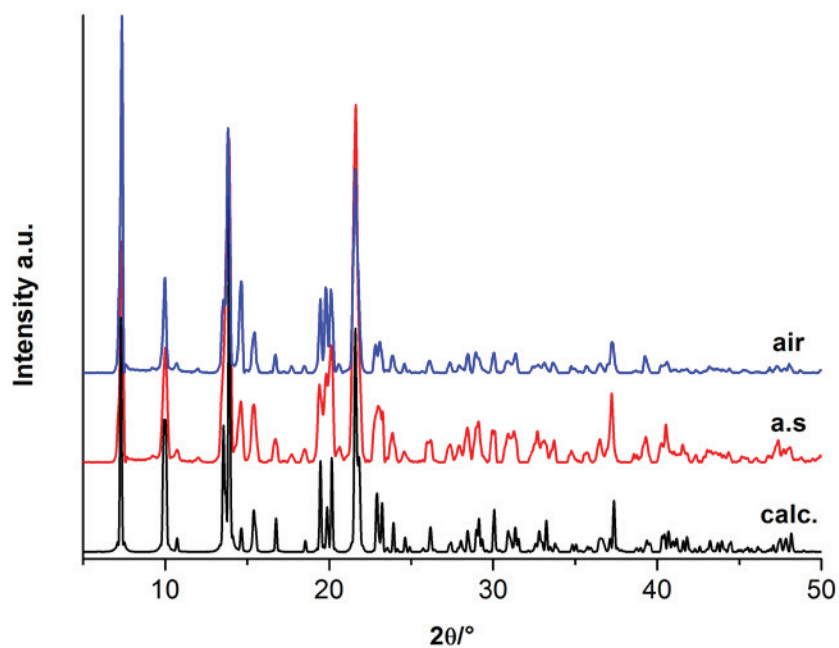


Figure S7 Powder X-ray diffractograms for compound **7** before (a.s.) and after the moisture stability test (air).
The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

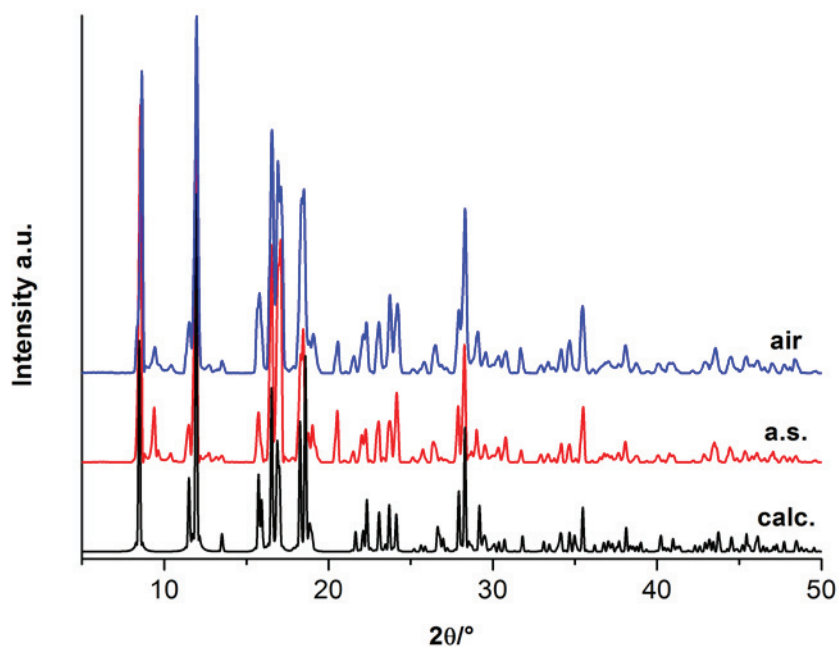


Figure S8 Powder X-ray diffractograms for compound **8** before (a.s.) and after the moisture stability test (air).
The simulated diffractogram is based on the X-ray data refinement.

3. IR-Spectra

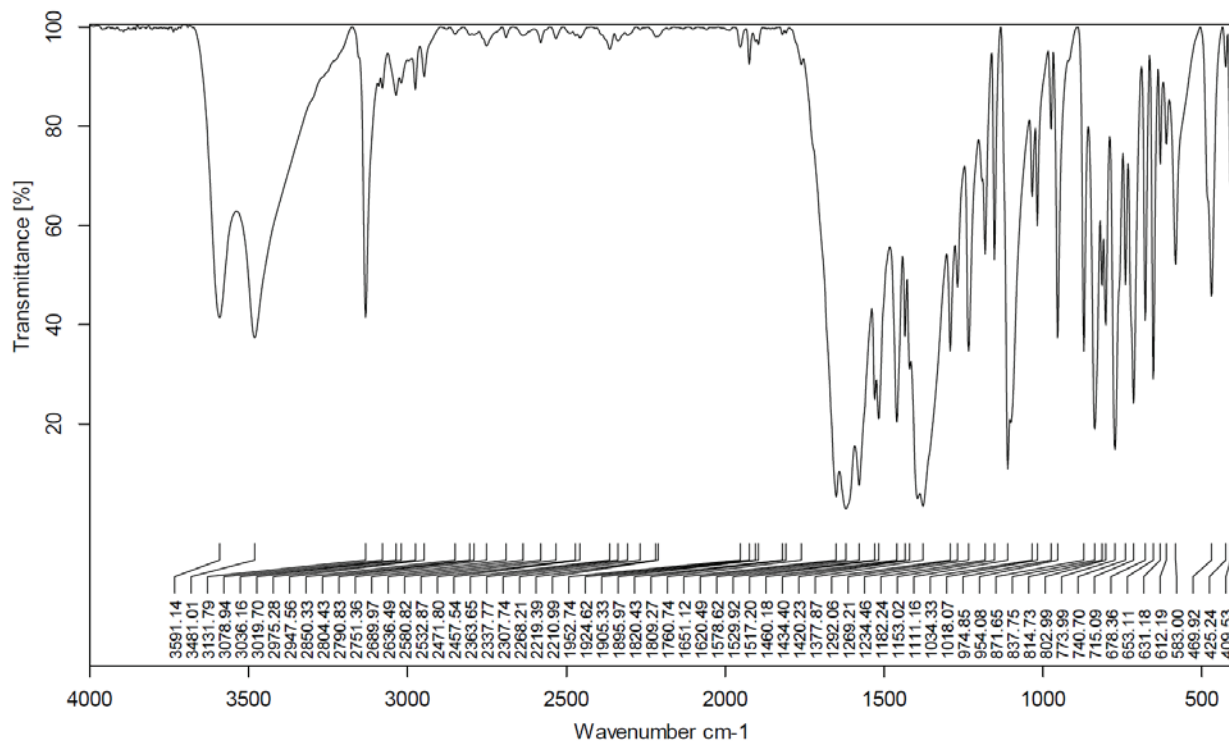


Figure S9 IR spectrum of compound 1

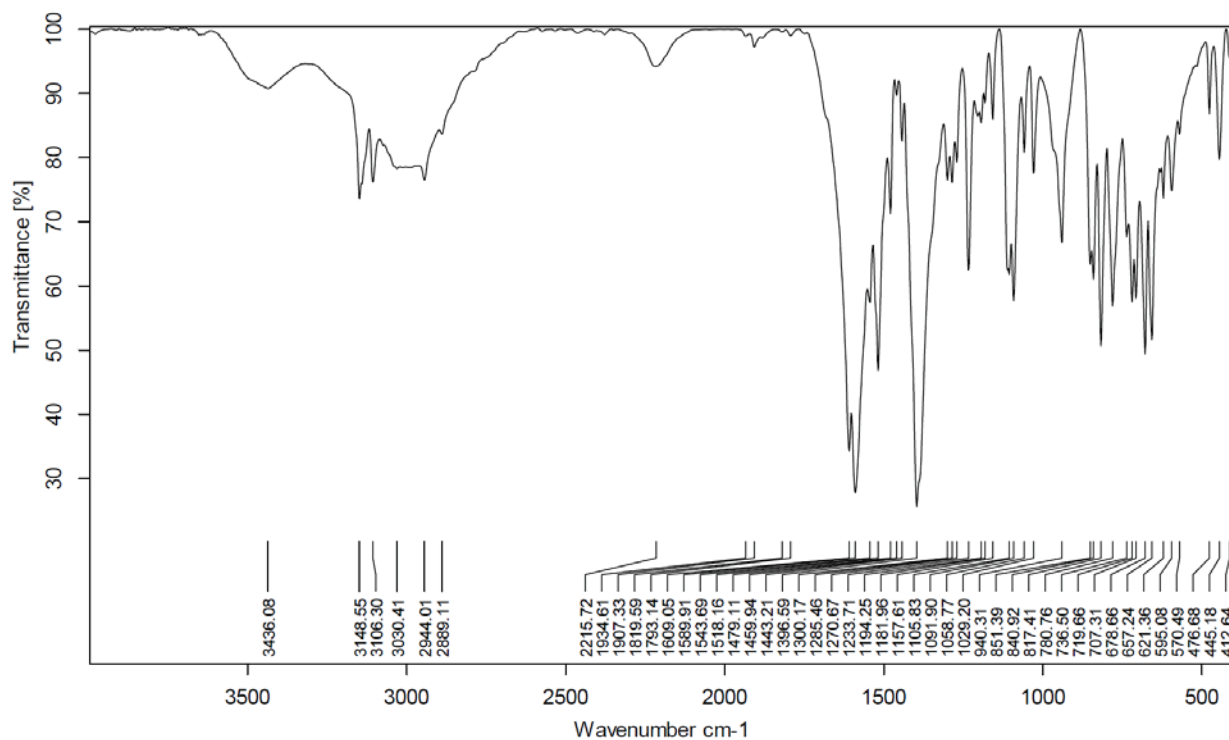


Figure S10 IR spectrum of compound 2

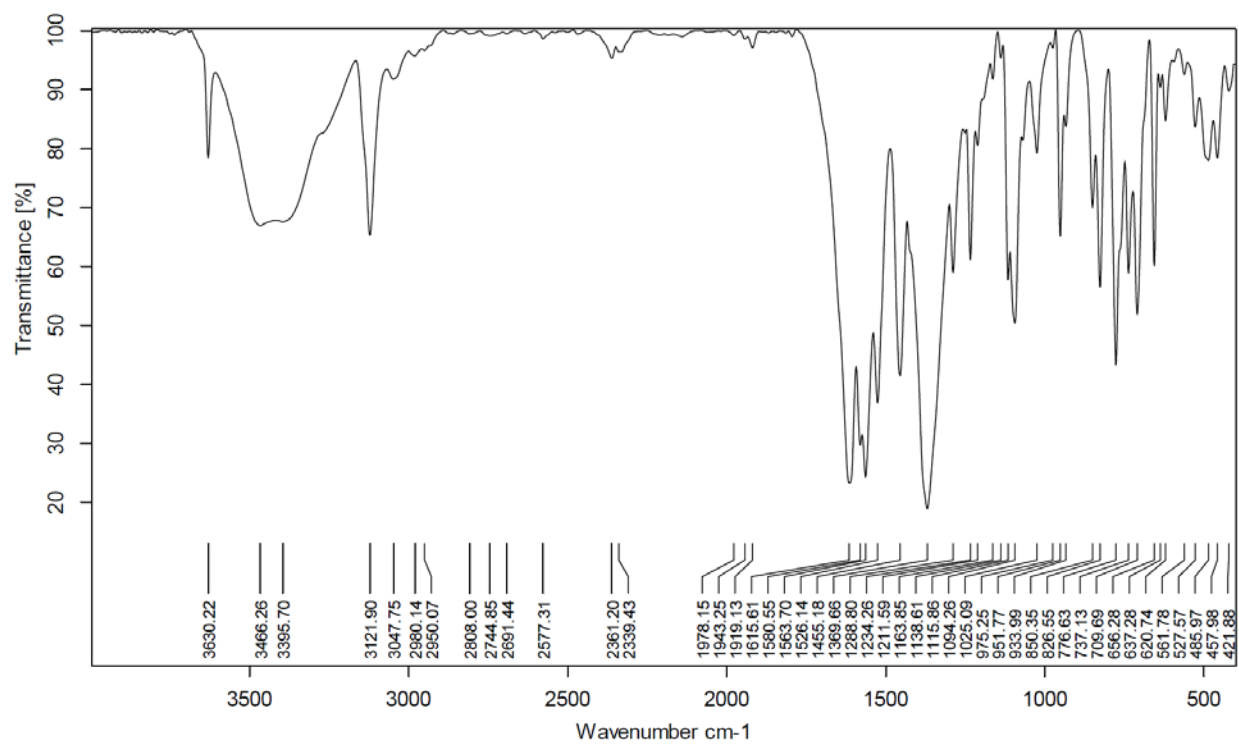


Figure S11 IR spectrum of compound **3**

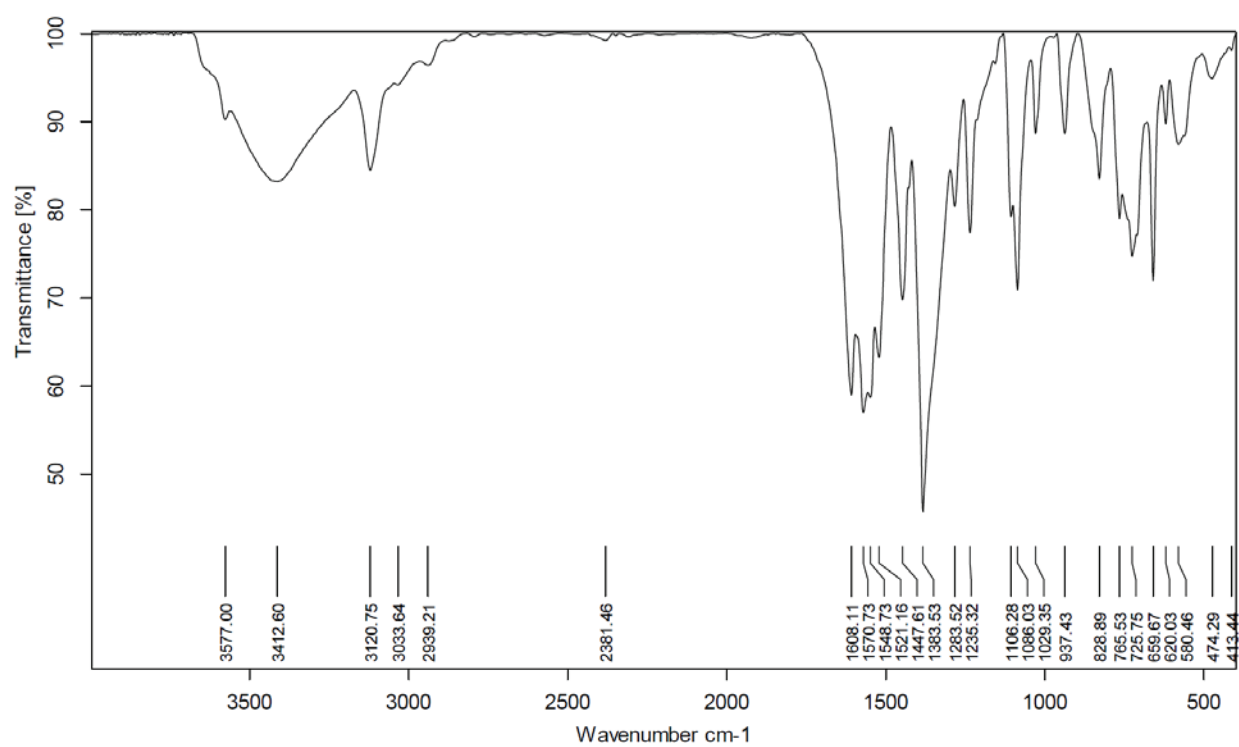


Figure S12 IR spectrum of compound **4**

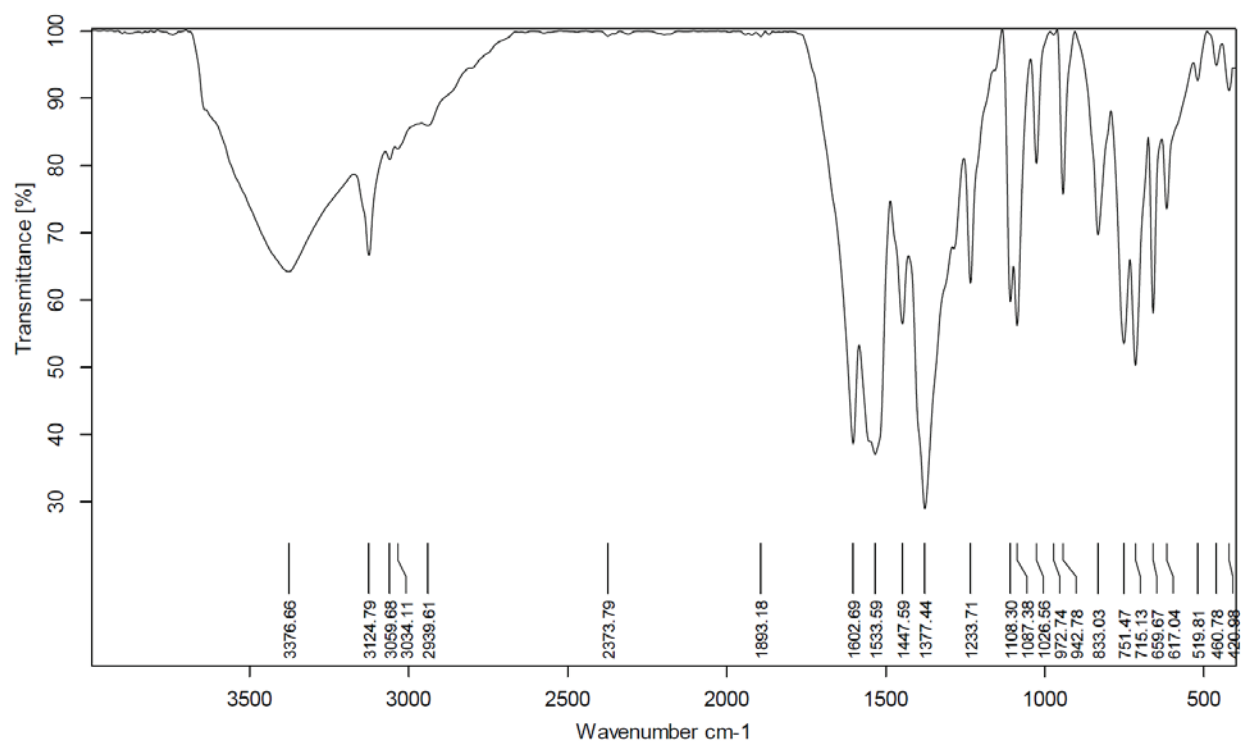


Figure S13 IR spectrum of compound **5**

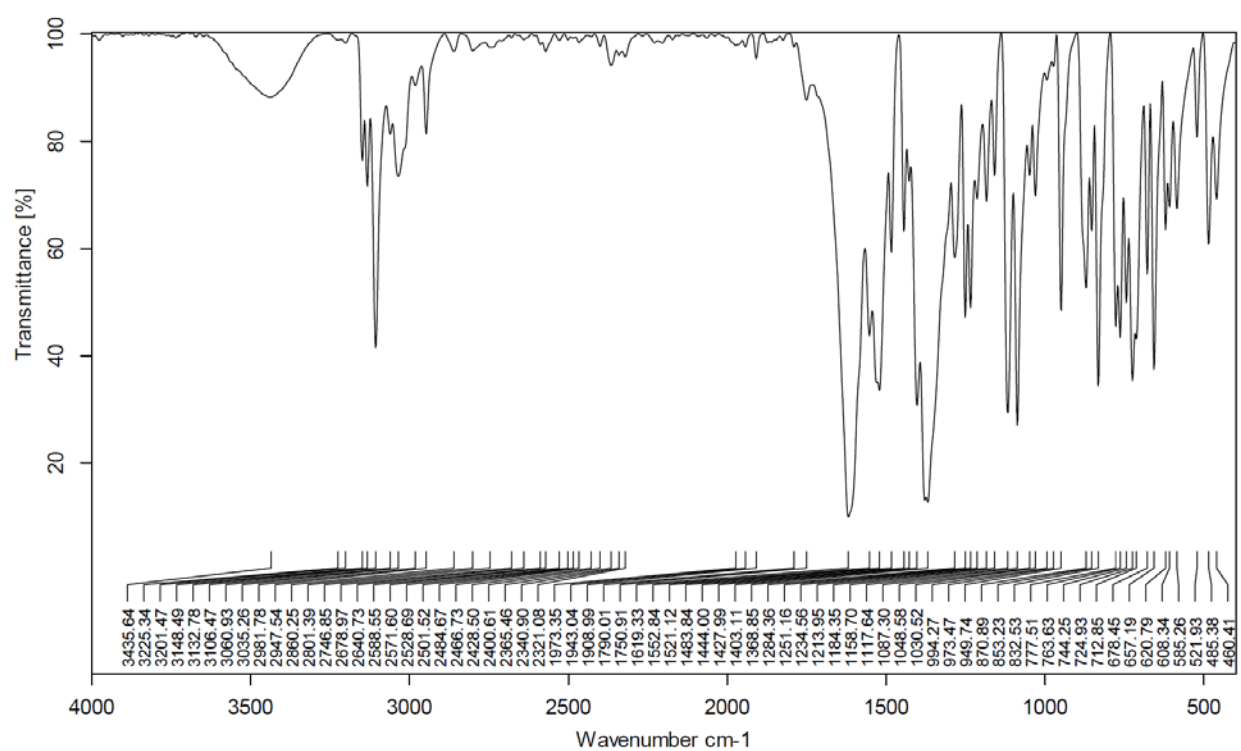


Figure S14 IR spectrum of compound **6**

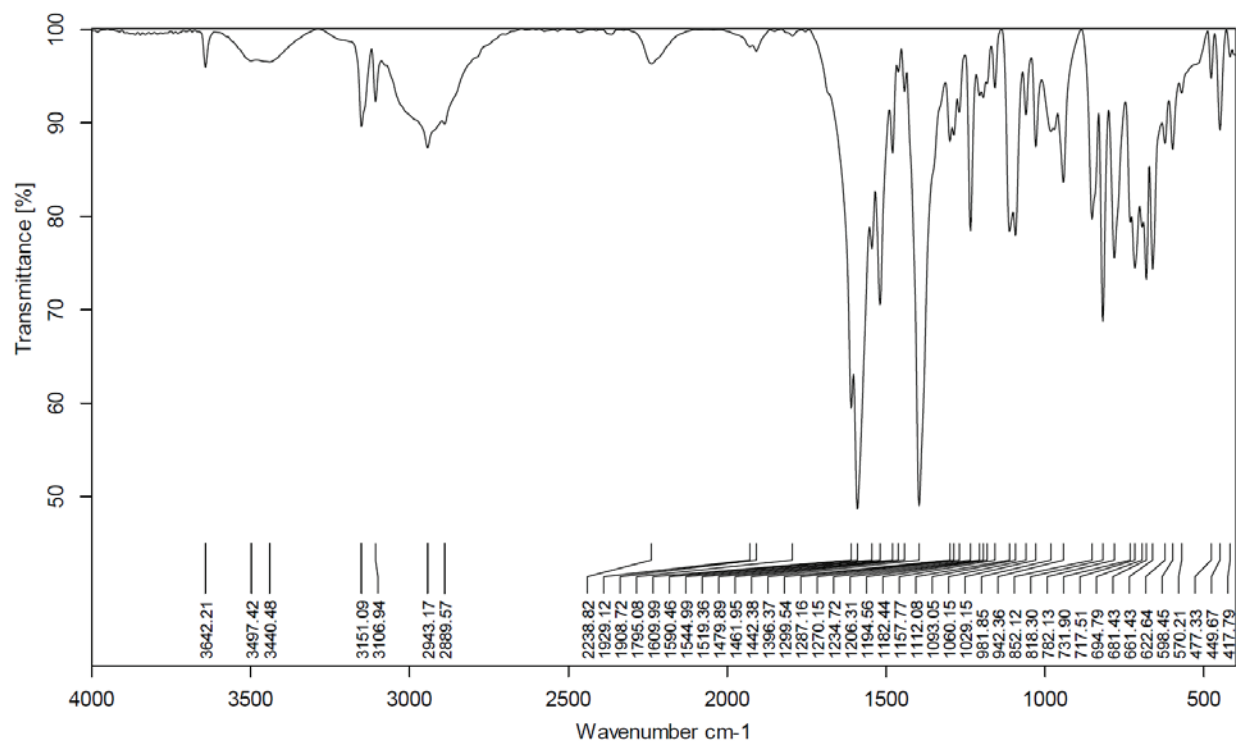


Figure S15 IR spectrum of compound **7**

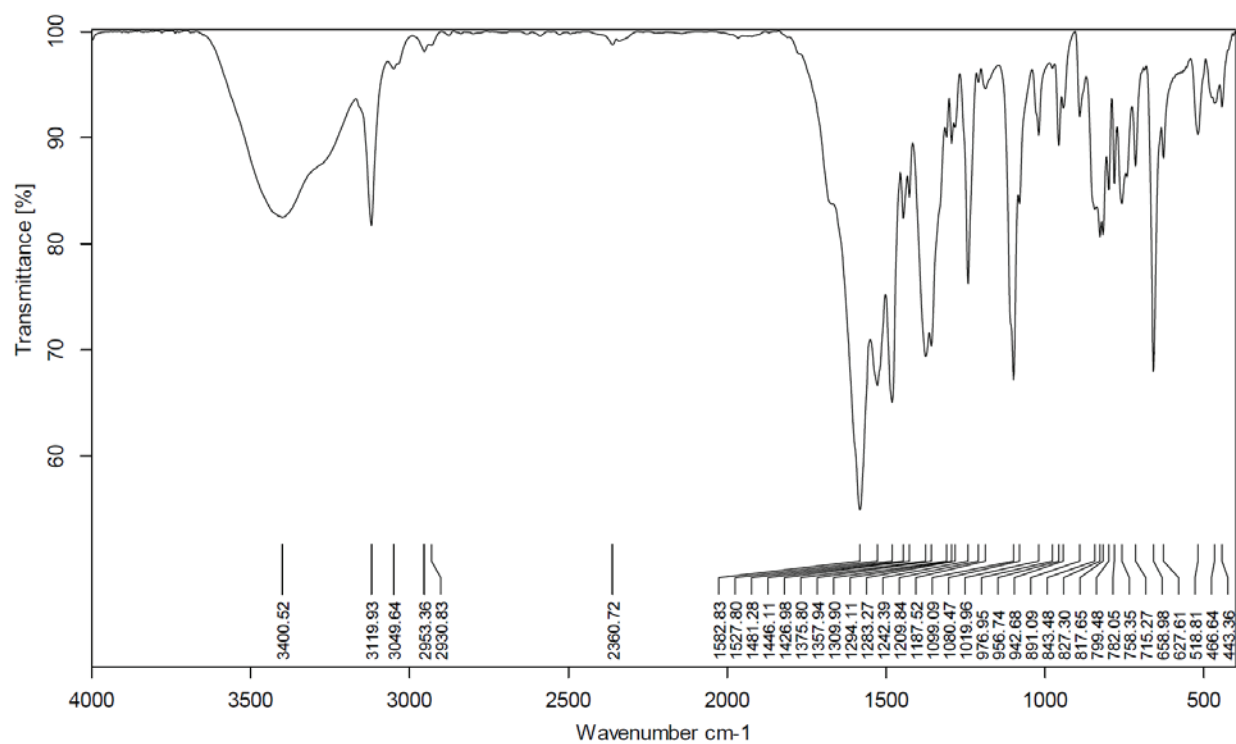


Figure S16 IR spectrum compound **8**

4. Thermogravimetric analysis

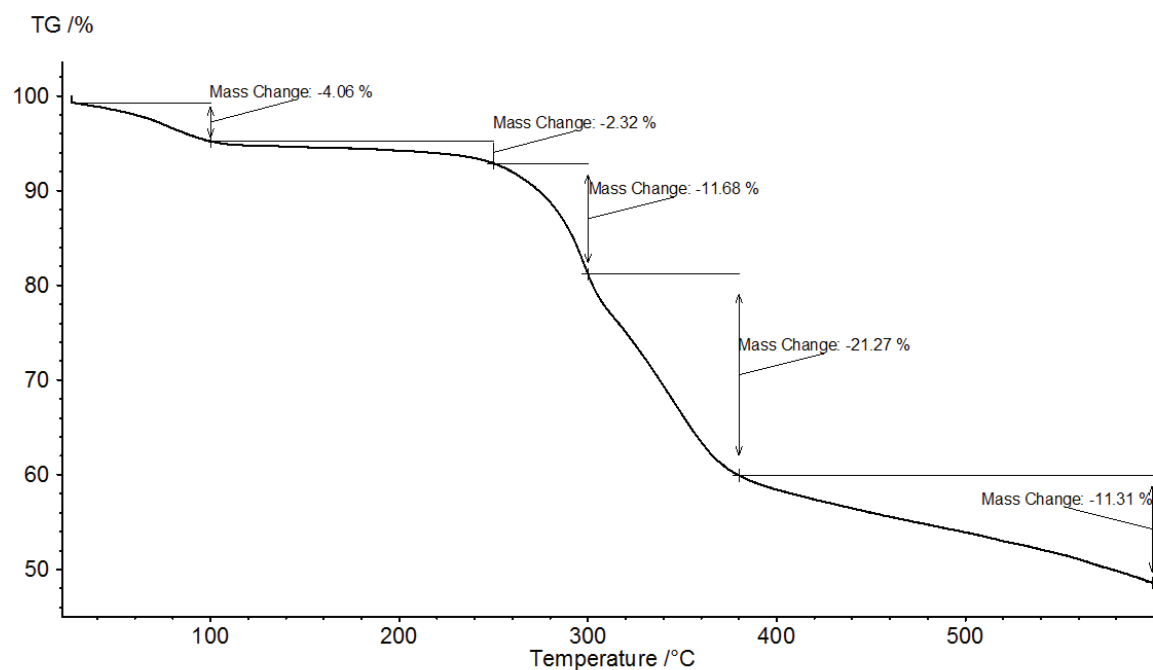


Figure S17 Thermogravimetric analysis of compound 1

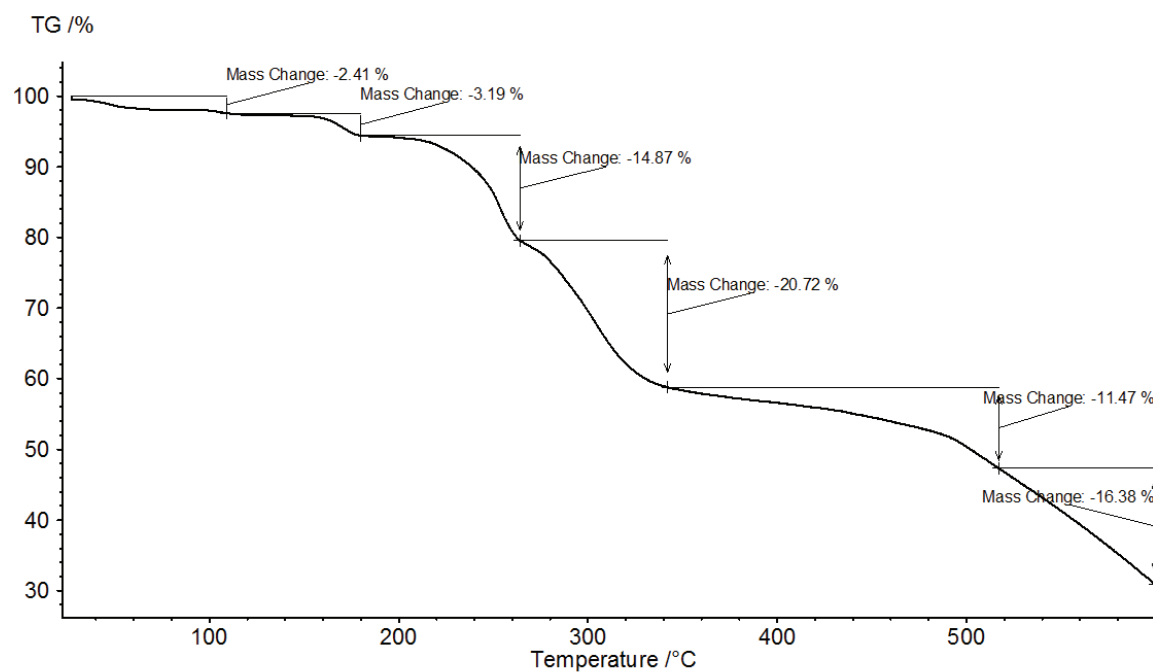


Figure S18 Thermogravimetric analysis of compound 2

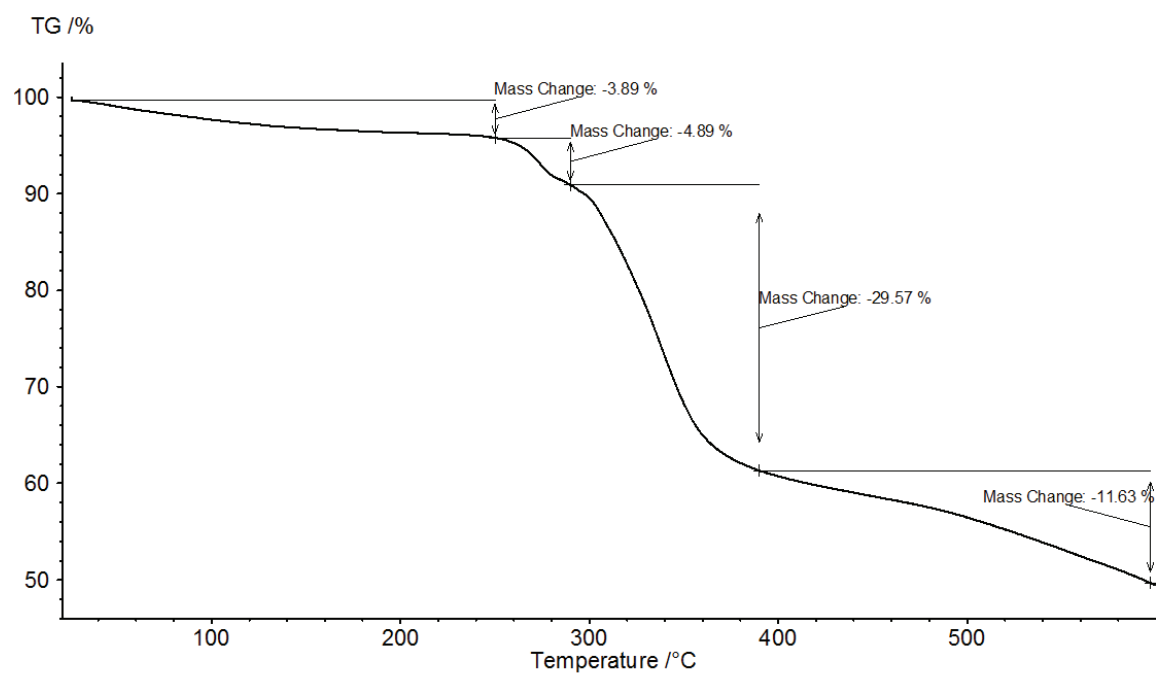


Figure S19 Thermogravimetric analysis for compound **3**

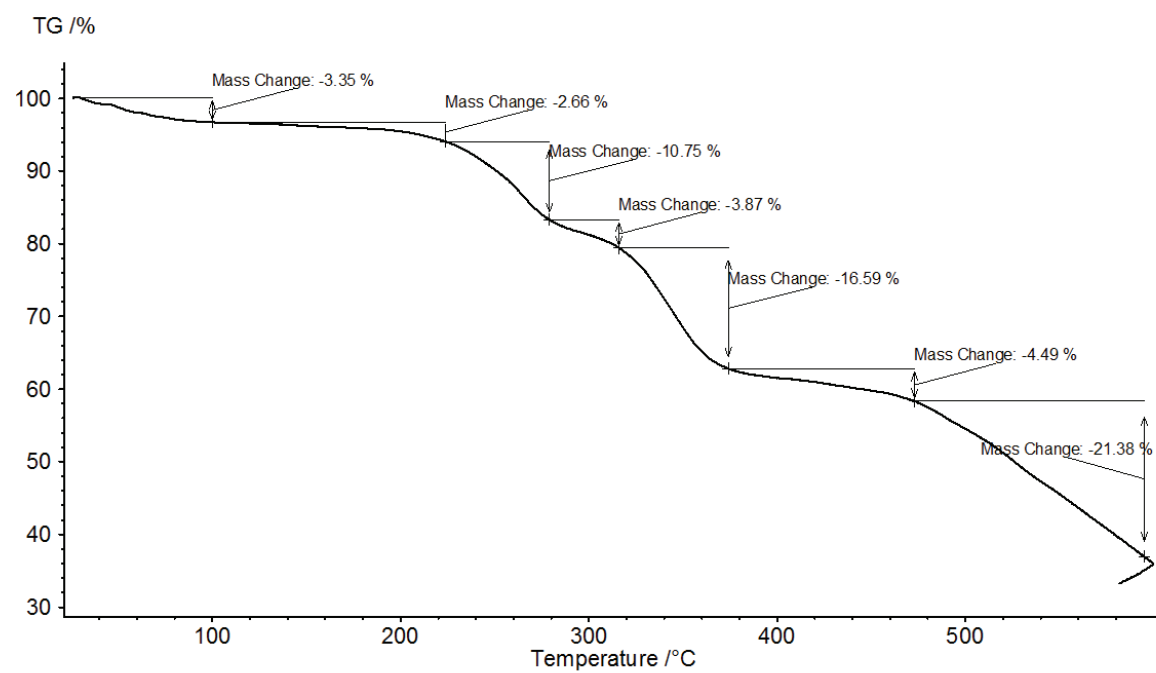


Figure S20 Thermogravimetric analysis for compound **4**

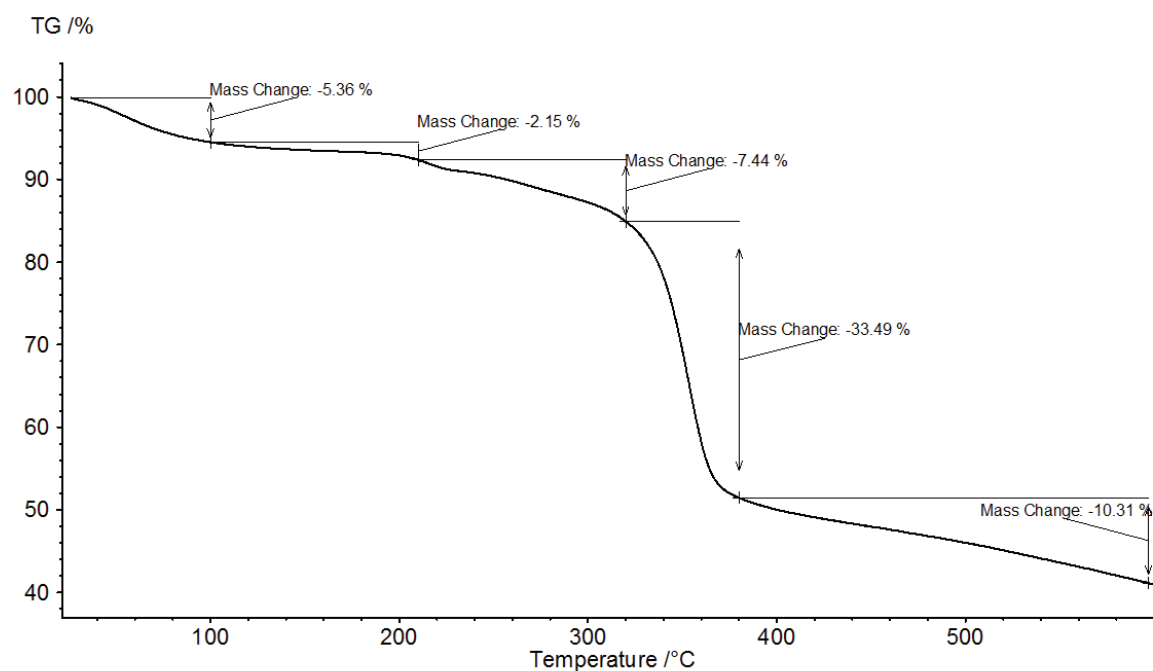


Figure S21 Thermogravimetric analysis for compound **5**

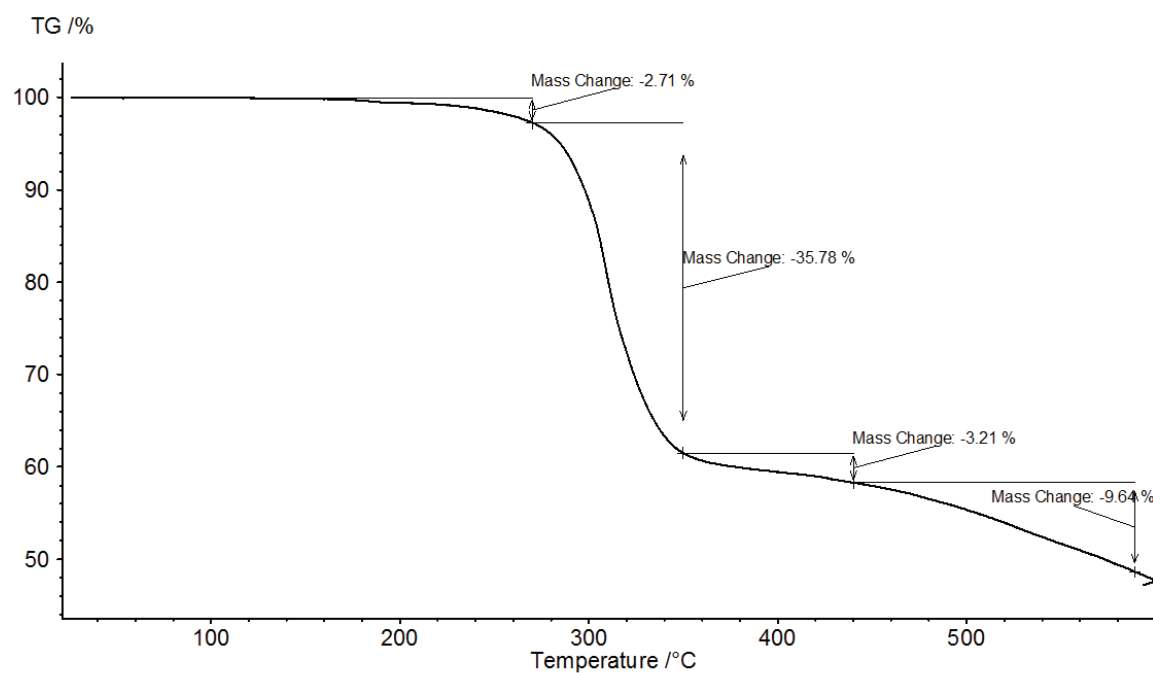


Figure S22 Thermogravimetric analysis for compound **6**

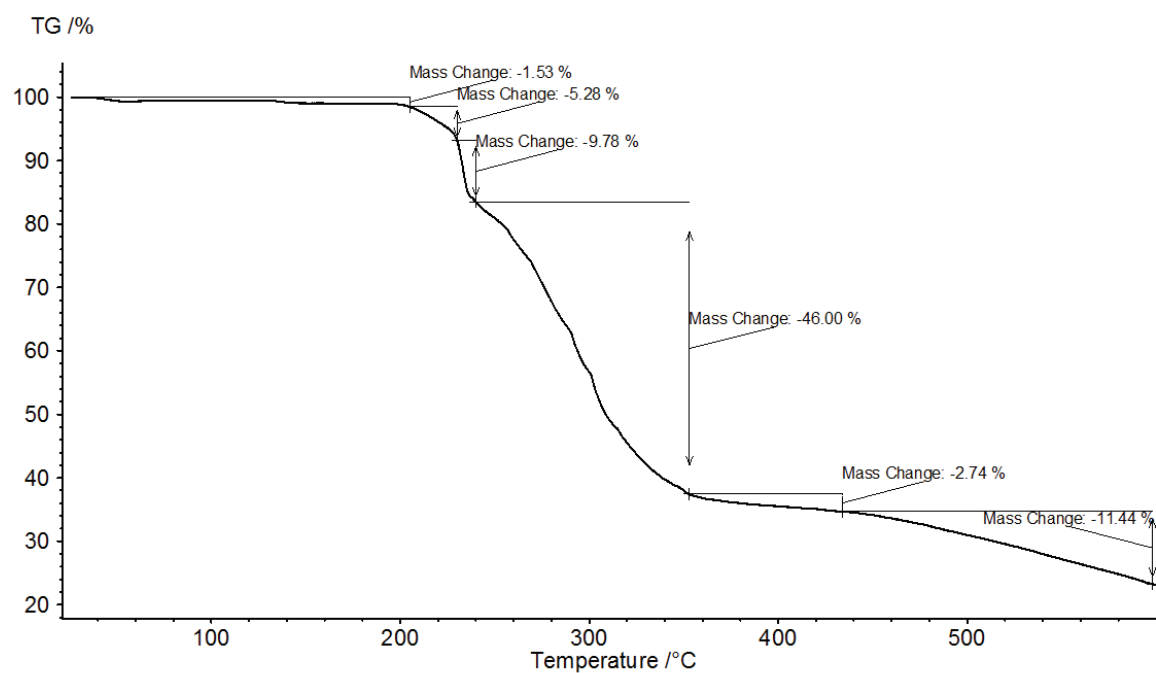


Figure S23 Thermogravimetric analysis for compound **7**

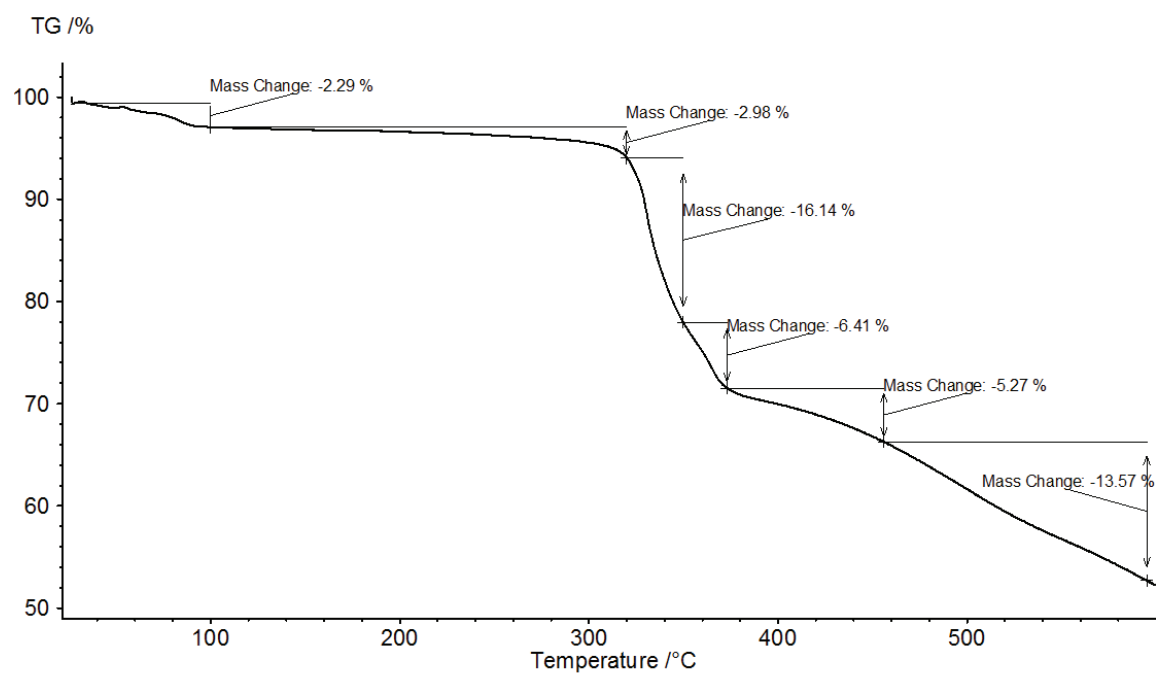


Figure S24 Thermogravimetric analysis of compound **8**

5. Crystallographic Data

Refinement of compound 1

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.95 Å for aromatic CH and C—H = 0.98 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S1 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 1.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O7—H7A···O14	0.82 (1)	2.38 (11)	2.960 (16)	128 (12)
O7—H7B···N4	0.83 (1)	2.06 (3)	2.871 (7)	167 (11)
O8—H8A···N4	0.83 (1)	2.26 (4)	3.063 (8)	164 (15)
O8—H8B···O7 ^v	0.83 (1)	2.00 (9)	2.686 (12)	140 (13)
O11—H11D···O2	0.83 (1)	2.10 (5)	2.829 (6)	147 (8)
O13—H13B···O6	0.82 (1)	2.03 (2)	2.849 (7)	173 (12)
O13—H13A···O3	0.83 (1)	2.19 (4)	2.989 (9)	162 (12)
C1—H1···O1 ^{vi}	0.95	2.58	3.409 (6)	146
C1—H1···O2 ^{vi}	0.95	2.48	3.320 (5)	147
C3—H3···O4 ^{vii}	0.95	2.42	3.306 (5)	155
C4—H4A···O6 ^{vii}	0.99	2.60	3.538 (5)	158
C11—H11B···O6 ⁱⁱ	0.99	2.44	3.419 (6)	168
C12—H12···O4 ⁱⁱ	0.95	2.26	3.177 (6)	162
C13—H13···O14	0.95	2.50	3.392 (14)	156
C14—H14···O5 ^{viii}	0.95	2.48	3.085 (5)	122
C25—H25A···O14 ^{ix}	0.99	2.52	3.378 (15)	145
C26—H36···O4 ^x	0.95	2.58	3.326 (5)	135
C26—H36···O5 ^x	0.95	2.56	3.217 (5)	127
C26—H36···O14 ^{ix}	0.95	2.61	3.391 (15)	139
C31—H31···O2	0.95	2.38	3.305 (5)	164
C32—H32A···O3 ^{vi}	0.99	2.51	3.383 (8)	147
C32—H32B···O9 ^{xi}	0.99	2.43	3.362 (12)	157

Symmetry codes: ii = -x+2, -y+1, -z+1; v = x, -y+3/2, z-1/2; vi = x, -y+1/2, z-1/2; vii = -x+2, y+1/2, -z+1/2; viii = -x+2, y+1/2, -z+3/2; ix = x, -y+1/2, z-3/2; x = -x+2, -y, -z; xi = -x+2, y-1/2, -z+1/2.

Table S2 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 1.

Zn—N9	1.975 (2)	Zn—N1—C2—C1	-173.6 (2)
Zn—N7	1.984 (2)	Zn—N1—C3—N2	173.98 (19)
Zn—N5	1.984 (2)	Zn—N7—C23—C22	171.7 (2)
Zn—N1	2.018 (2)	Zn—N7—C24—N8	-172.0 (2)
N9—Zn—N7	119.01 (10)	Zn—N9—C30—C29	-172.8 (2)
N9—Zn—N5	112.53 (10)	Zn—N9—C31—N10	171.7 (2)
N7—Zn—N5	110.87 (10)	Zn—N5—C15—C16	178.4 (2)
N9—Zn—N1	100.19 (10)	Zn—N5—C17—N6	-178.33 (19)
N7—Zn—N1	108.15 (10)		

N5—Zn—N1	104.39 (10)
C3—N1—Zn	125.96 (19)
C2—N1—Zn	128.09 (19)
C17—N5—Zn	127.8 (2)
C15—N5—Zn	126.4 (2)
C24—N7—Zn	124.5 (2)
C23—N7—Zn	130.0 (2)
C31—N9—Zn	130.6 (2)
C30—N9—Zn	123.31 (19)

Symmetry codes: i = x, y, z-1; ii = x, y, z+1; iii = -x, -y+1, -z.

Refinement of compound 2

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for lattice water molecules were positioned geometrically (O—H = 0.84 Å for O1W and O—H = 0.83 Å for O2W) refined using a riding model (AFIX 3) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S3 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 2.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1W—H1WA···O2 ⁱ	0.84	2.11	2.917 (5)	162
O1W—H1WA···O3 ⁱ	0.84	2.53	3.230 (5)	142
O1W—H1WB···O3 ⁱⁱ	0.84	2.11	2.871 (5)	152
O2W—H2WA···O1W	0.85	1.95	2.795 (4)	178
O2W—H2WB···O2	0.85	2.07	2.856 (5)	154

Symmetry codes: *v* = −*x*+1, −*y*+1, −*z*−1; *vi* = *x*−1, *y*, *z*.

Table S4 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 2.

Co1—N1	2.196 (2)	Co1—N1—C1—C2	177.34 (18)
Co1—N1 ⁱ	2.196 (2)	Co1—N1—C3—N2	−177.11 (15)
Co1—N3	2.127 (2)	Co1—N3—C8—C9	−173.03 (17)
Co1—N3 ⁱ	2.127 (2)	Co1—N3—C10—N4	173.53 (15)
Co1—N5	2.172 (2)	Co1—N5—C15—C16	−154.74 (18)
Co1—N5 ⁱ	2.172 (2)	Co1—N5—C17—N6	153.98 (17)
N1 ⁱ —Co1—N1	180.0	N1 ⁱ —Co1—N1—C1	−177 (4)
N3—Co1—N1 ⁱ	89.32 (8)	N1 ⁱ —Co1—N1—C3	0 (4)
N3 ⁱ —Co1—N1	89.32 (8)	N1 ⁱ —Co1—N3—C8	−110.3 (2)
N3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.68 (8)	N1—Co1—N3—C8	69.7 (2)
N3—Co1—N1	90.68 (8)	N1—Co1—N3—C10	−102.8 (2)
N3 ⁱ —Co1—N3	180.0	N1 ⁱ —Co1—N3—C10	77.2 (2)
N3—Co1—N5 ⁱ	86.82 (8)	N1—Co1—N5—C15	−20.06 (19)
N3—Co1—N5	93.17 (8)	N1 ⁱ —Co1—N5—C15	159.95 (19)
N3 ⁱ —Co1—N5 ⁱ	93.17 (8)	N1—Co1—N5—C17	−170.6 (2)
N3 ⁱ —Co1—N5	86.83 (8)	N1 ⁱ —Co1—N5—C17	9.4 (2)
N5—Co1—N1	90.15 (8)	N3 ⁱ —Co1—N1—C1	−4.8 (2)
N5—Co1—N1 ⁱ	89.85 (8)	N3—Co1—N1—C1	175.2 (2)
N5 ⁱ —Co1—N1	89.85 (8)	N3 ⁱ —Co1—N1—C3	172.0 (2)
N5 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.15 (8)	N3—Co1—N1—C3	−8.0 (2)
N5—Co1—N5 ⁱ	180.0	N3 ⁱ —Co1—N3—C8	−22 (9)
C1—N1—Co1	127.15 (17)	N3 ⁱ —Co1—N3—C10	166 (9)
C3—N1—Co1	127.62 (17)	N3 ⁱ —Co1—N5—C15	69.26 (19)
C8—N3—Co1	129.89 (17)	N3—Co1—N5—C15	−110.74 (19)
C10—N3—Co1	124.52 (17)	N3 ⁱ —Co1—N5—C17	−81.3 (2)
C15—N5—Co1	123.72 (17)	N3—Co1—N5—C17	98.7 (2)

C17—N5—Co1	126.25 (17)	N3—C8—C9—N4	-0.4 (3)
C7 ⁱⁱ —C6—H6	119.6	N4—C11—C12—C13	-84.8 (3)
C5—C7—C6 ⁱⁱ	120.7 (3)	N4—C11—C12—C14	94.2 (3)
		N5—Co1—N1—C1	82.1 (2)
		N5 ⁱ —Co1—N1—C1	-97.9 (2)
		N5—Co1—N1—C3	-101.2 (2)
		N5 ⁱ —Co1—N1—C3	78.8 (2)
		N5—Co1—N3—C8	159.9 (2)
		N5 ⁱ —Co1—N3—C8	-20.1 (2)
		N5 ⁱ —Co1—N3—C10	167.4 (2)
		N5—Co1—N3—C10	-12.6 (2)
		N5 ⁱ —Co1—N5—C15	-115 (6)
		N5 ⁱ —Co1—N5—C17	95 (6)

Symmetry codes: i = -x+1, -y, -z; ii = -x, -y, -z+1; iii = -x+2, -y+1, -z; iv = -x+1, -y, -z-1.

Refinement of compound 3

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.95 Å for aromatic CH and CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for lattice water molecule were found and refined free.

Table S5 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 3.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O8—H8B···O7	0.82 (1)	2.01 (3)	2.797 (3)	161 (8)
O7—H7O···N2 ⁱ	0.86 (1)	2.65 (5)	3.267 (2)	130 (5)
O8—H8A···O6	0.81 (1)	2.03 (2)	2.793 (2)	157 (4)
C2—H2···O6 ⁱⁱ	0.95	2.55	3.145 (3)	121
C3—H3···O4 ⁱⁱⁱ	0.95	2.41	3.283 (3)	153
C11—H11B···O1 ^{iv}	0.99	2.53	3.508 (3)	170
C14—H14···O8 ^v	0.95	2.61	3.301 (3)	130

Symmetry codes: i = -x+1, -y+2, -z+1; ii = -x+1, -y+1, -z; v = -x+1, -y+1, -z+1; vi = x+1, y-1, z; vii = -x+2, -y+1, -z.

Table S6 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 3.

Zn1—O5 ⁱ	1.9525 (15)	Zn1—N1—C1—N2	-174.85 (14)
Zn1—O7	1.9574 (16)	Zn1—N1—C2—C3	175.54 (15)
Zn1—O2	1.9946 (15)	Zn2 ⁱⁱ —N4—C12—N3	-174.33 (15)
Zn1—N1	1.9968 (19)	Zn2 ⁱⁱ —N4—C14—C13	174.1 (2)
Zn2—O7	1.9292 (16)	Zn1—O2—C15—O1	-7.3 (3)
Zn2—N4 ⁱⁱ	2.0098 (19)	Zn1—O2—C15—C16	175.39 (13)
Zn2—O1	2.0281 (15)	Zn2—O1—C15—O2	34.5 (3)
Zn2—O3 ⁱⁱⁱ	2.0336 (16)	Zn2—O1—C15—C16	-148.19 (16)
Zn2—O4 ⁱⁱⁱ	2.3478 (16)	Zn2 ^{iv} —O4—C22—O3	2.5 (2)
Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	2.509 (2)	Zn2 ^{iv} —O4—C22—C20	-174.10 (19)
O3—Zn2 ^{iv}	2.0336 (16)	Zn2 ^{iv} —O3—C22—O4	-2.9 (2)
O4—Zn2 ^{iv}	2.3478 (16)	Zn2 ^{iv} —O3—C22—C20	173.74 (16)
O5—Zn1 ⁱ	1.9525 (15)	Zn1 ⁱ —O5—C23—O6	-6.0 (3)
N4—Zn2 ⁱⁱ	2.0098 (19)	Zn1 ⁱ —O5—C23—C21	172.73 (13)
C22—Zn2 ^{iv}	2.509 (2)		
O5 ⁱ —Zn1—O7	103.26 (7)		
O5 ⁱ —Zn1—O2	118.46 (6)		
O7—Zn1—O2	99.33 (6)		
O5 ⁱ —Zn1—N1	113.96 (7)		
O7—Zn1—N1	110.64 (7)		
O2—Zn1—N1	109.77 (7)		
O7—Zn2—N4 ⁱⁱ	117.46 (8)		
O7—Zn2—O1	96.47 (6)		
N4 ⁱⁱ —Zn2—O1	104.14 (7)		
O7—Zn2—O3 ⁱⁱⁱ	129.01 (7)		
N4 ⁱⁱ —Zn2—O3 ⁱⁱⁱ	105.53 (7)		

O1—Zn2—O3 ⁱⁱⁱ	98.41 (6)
O7—Zn2—O4 ⁱⁱⁱ	90.93 (6)
N4 ⁱⁱ —Zn2—O4 ⁱⁱⁱ	92.65 (7)
O1—Zn2—O4 ⁱⁱⁱ	155.79 (6)
O3 ⁱⁱⁱ —Zn2—O4 ⁱⁱⁱ	59.75 (6)
O7—Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	112.10 (7)
N4 ⁱⁱ —Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	99.57 (7)
O1—Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	128.27 (7)
O3 ⁱⁱⁱ —Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	30.38 (7)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn2—C22 ⁱⁱⁱ	29.39 (7)
C15—O1—Zn2	132.97 (14)
C15—O2—Zn1	125.13 (14)
C22—O3—Zn2 ^{iv}	95.89 (14)
C22—O4—Zn2 ^{iv}	82.51 (13)
C23—O5—Zn1 ⁱ	113.52 (14)
Zn2—O7—Zn1	115.33 (8)
Zn2—O7—H7O	108 (4)
Zn1—O7—H7O	113 (4)
C1—N1—Zn1	129.53 (16)
C2—N1—Zn1	124.36 (16)
C12—N4—Zn2 ⁱⁱ	124.31 (16)
C14—N4—Zn2 ⁱⁱ	129.73 (16)
O4—C22—Zn2 ^{iv}	68.10 (12)
O3—C22—Zn2 ^{iv}	53.73 (11)
C20—C22—Zn2 ^{iv}	170.86 (16)

Symmetry codes: i = -x+1, -y+2, -z+1; ii = -x+1, -y+1, -z; iii = x, y-1, z; iv = x, y+1, z

Refinement of compound 4

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for lattice water molecule were positioned geometrically (O—H = 0.85 Å) and refined using a riding model (AFIX 6) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S7 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 4.

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
O6—H6 $\cdots$ N5 ⁱ	0.82	1.80	2.607 (3)	170
O1W—H1WA $\cdots$ O5	0.85	2.07	2.901 (3)	168
O1W—H1WB $\cdots$ O2	0.85	2.17	2.788 (3)	129

Symmetry code: i = x, y-1, z.

Table S8 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 4.

Co1—O1	1.9707 (17)	Co1—O1—C15—O2	-10.7 (3)
Co1—O4 ⁱ	1.9858 (17)	Co1—O1—C15—C16	165.81 (17)
Co1—N1	2.016 (2)	Co1 ⁱⁱⁱ —O4—C23—O3	-15.0 (3)
Co1—N4 ⁱⁱ	2.004 (2)	Co1 ⁱⁱⁱ —O4—C23—C20	163.65 (15)
O4—Co1 ⁱⁱⁱ	1.9858 (16)	Co1—N1—C13—C12	-174.26 (19)
N4—Co1 ⁱⁱ	2.004 (2)	Co1—N1—C14—N2	174.93 (16)
O1—Co1—O4 ⁱ	112.04 (7)	Co1 ⁱⁱ —N4—C1—C2	-176.22 (19)
O1—Co1—N1	113.66 (8)	Co1 ⁱⁱ —N4—C3—N3	175.88 (17)
O1—Co1—N4 ⁱⁱ	116.04 (8)	O1—Co1—N1—C13	44.4 (3)
O4 ⁱ —Co1—N1	99.39 (8)	O1—Co1—N1—C14	-129.89 (19)
O4 ⁱ —Co1—N4 ⁱⁱ	99.06 (8)	O4 ⁱ —Co1—O1—C15	-176.33 (15)
N4 ⁱⁱ —Co1—N1	114.29 (9)	O4 ⁱ —Co1—N1—C13	163.6 (2)
C15—O1—Co1	105.16 (16)	O4 ⁱ —Co1—N1—C14	-10.7 (2)
C23—O4—Co1 ⁱⁱⁱ	114.54 (15)	N1—Co1—O1—C15	-64.64 (18)
C13—N1—Co1	132.57 (17)	N4 ⁱⁱ —Co1—O1—C15	70.91 (18)
C14—N1—Co1	121.90 (18)	N4 ⁱⁱ —Co1—N1—C13	-91.9 (2)
C1—N4—Co1 ⁱⁱ	126.33 (17)	N4 ⁱⁱ —Co1—N1—C14	93.8 (2)
C3—N4—Co1 ⁱⁱ	127.96 (18)		

Symmetry codes: i = x+1, y, z; ii = -x+1, -y+2, -z+2; iii = x-1, y, z.

Refinement of compound 5

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for water of crystallization were positioned geometrically (O—H = 0.87 Å) and refined using a riding model (AFIX 7) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S9 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 5.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1W—H1WA···O3 ⁱ	0.87	1.87	2.630 (3)	146
O1W—H1WB···O1 ⁱⁱ	0.87	2.07	2.820 (3)	143

Symmetry codes: i = x, y-1, z; v = x-1, y, z.

Table S10 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 5.

Ni1—O1	2.217 (3)	Ni1—O1—C15—O2	0.5 (3)
Ni1—O1W	2.115 (3)	Ni1—O1—C15—C16	178.5 (3)
Ni1—O2	2.116 (2)	Ni1—O2—C15—O1	-0.5 (3)
Ni1—O4 ⁱ	2.023 (2)	Ni1—O2—C15—C16	-178.5 (3)
Ni1—N1	2.046 (3)	Ni1 ⁱⁱ —O4—C22—O3	15.7 (6)
Ni1—N3	2.059 (3)	Ni1 ⁱⁱ —O4—C22—C18	-163.6 (2)
Ni1—C15	2.497 (4)	Ni1—N1—C6—C5	-177.1 (3)
O4—Ni1 ⁱⁱ	2.023 (2)	Ni1—N1—C7—N2	176.6 (2)
O1—Ni1—C15	30.78 (10)	Ni1—N3—C8—C9	176.2 (4)
O1W—Ni1—O1	165.94 (9)	Ni1—N3—C10—N4	-176.5 (5)
O1W—Ni1—O2	105.71 (10)	Ni1—N3—C8X—C9X	175.8 (5)
O1W—Ni1—C15	135.87 (11)	Ni1—N3—C10X—N4X	-170.6 (4)
O2—Ni1—O1	61.09 (9)	Ni1—C15—C16—C17	-44 (5)
O2—Ni1—C15	30.31 (10)	Ni1—C15—C16—C21	132 (5)
O4 ⁱ —Ni1—O1	98.51 (10)	O1—Ni1—O2—C15	0.3 (2)
O4 ⁱ —Ni1—O1W	94.56 (10)	O1—Ni1—N1—C6	105.5 (3)
O4 ⁱ —Ni1—O2	159.59 (11)	O1—Ni1—N1—C7	-71.1 (3)
O4 ⁱ —Ni1—N1	92.51 (11)	O1—Ni1—N3—C8	148.2 (5)
O4 ⁱ —Ni1—N3	88.41 (11)	O1—Ni1—N3—C10	-33.9 (5)
O4 ⁱ —Ni1—C15	129.29 (12)	O1—Ni1—N3—C8X	114.6 (5)
N1—Ni1—O1	91.84 (11)	O1—Ni1—N3—C10X	-80.0 (5)
N1—Ni1—O1W	92.74 (12)	O1—Ni1—C15—O2	-179.5 (3)
N1—Ni1—O2	88.88 (11)	O1—Ni1—C15—C16	-155 (5)
N1—Ni1—N3	178.74 (12)	O1W—Ni1—O1—C15	-21.5 (5)
N1—Ni1—C15	90.25 (12)	O1W—Ni1—O2—C15	175.1 (2)
N3—Ni1—O1	88.87 (11)	O1W—Ni1—N1—C6	-87.8 (3)
N3—Ni1—O1W	86.33 (12)	O1W—Ni1—N1—C7	95.6 (3)
N3—Ni1—O2	90.56 (11)	O1W—Ni1—N3—C8	-18.5 (5)
N3—Ni1—C15	89.83 (12)	O1W—Ni1—N3—C10	159.3 (5)

C15—O1—Ni1	86.8 (2)	O1W—Ni1—N3—C8X	-52.1 (5)
Ni1—O1W—H1WA	110.8	O1W—Ni1—N3—C10X	113.3 (5)
Ni1—O1W—H1WB	110.2	O1W—Ni1—C15—O1	172.64 (18)
C15—O2—Ni1	91.8 (2)	O1W—Ni1—C15—O2	-6.8 (3)
C22—O4—Ni1 ⁱⁱ	127.3 (3)	O1W—Ni1—C15—C16	17 (5)
C6—N1—Ni1	128.2 (2)	O2—Ni1—O1—C15	-0.3 (2)
C7—N1—Ni1	126.8 (2)	O2—Ni1—N1—C6	166.5 (3)
C8—N3—Ni1	131.3 (3)	O2—Ni1—N1—C7	-10.1 (3)
C10—N3—Ni1	125.1 (3)	O2—Ni1—N3—C8	87.2 (5)
C8X—N3—Ni1	127.0 (3)	O2—Ni1—N3—C10	-95.0 (5)
C10X—N3—Ni1	126.2 (3)	O2—Ni1—N3—C8X	53.6 (5)
O1—C15—Ni1	62.47 (19)	O2—Ni1—N3—C10X	-141.0 (5)
O2—C15—Ni1	57.92 (18)	O2—Ni1—C15—O1	179.5 (3)
C16—C15—Ni1	176.9 (3)	O2—Ni1—C15—C16	24 (5)
		O4 ⁱ —Ni1—O1—C15	-179.8 (2)
		O4 ⁱ —Ni1—O2—C15	1.8 (4)
		O4 ⁱ —Ni1—N1—C6	6.9 (3)
		O4 ⁱ —Ni1—N1—C7	-169.7 (3)
		O4 ⁱ —Ni1—N3—C8	-113.2 (5)
		O4 ⁱ —Ni1—N3—C10	64.6 (5)
		O4 ⁱ —Ni1—N3—C8X	-146.8 (5)
		O4 ⁱ —Ni1—N3—C10X	18.6 (5)
		O4 ⁱ —Ni1—C15—O1	0.3 (3)
		O4 ⁱ —Ni1—C15—O2	-179.21 (19)
		O4 ⁱ —Ni1—C15—C16	-155 (5)
		N1—Ni1—O1—C15	87.4 (2)
		N1—Ni1—O2—C15	-92.4 (2)
		N1—Ni1—N3—C8	24 (6)
		N1—Ni1—N3—C10	-158 (6)
		N1—Ni1—N3—C8X	-10 (6)
		N1—Ni1—N3—C10X	156 (6)
		N1—Ni1—C15—O1	-93.2 (2)
		N1—Ni1—C15—O2	87.3 (2)
		N1—Ni1—C15—C16	112 (5)
		N3—Ni1—O1—C15	-91.6 (2)
		N3—Ni1—O2—C15	88.7 (2)
		N3—Ni1—N1—C6	-130 (6)
		N3—Ni1—N1—C7	53 (6)
		N3—Ni1—C15—O1	88.1 (2)
		N3—Ni1—C15—O2	-91.4 (2)
		N3—Ni1—C15—C16	-67 (5)
		C15—Ni1—N1—C6	136.2 (3)
		C15—Ni1—N1—C7	-40.4 (3)
		C15—Ni1—N3—C8	117.5 (5)
		C15—Ni1—N3—C10	-64.7 (5)
		C15—Ni1—N3—C8X	83.9 (5)

Symmetry codes: i = x, y-1, z; ii = x, y+1, z; iii = -x, -y+3, -z; iv = -x+2, -y+1, -z+1.

Refinement of compound 6

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

Table S11 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 6.

Zn1—O1	1.9360 (16)	Zn1—O1—C15—O2	0.8 (3)
Zn1—O3 ⁱ	1.9582 (16)	Zn1—O1—C15—C16	177.80 (15)
Zn1—N1 ⁱⁱ	2.016 (2)	Zn1 ⁱⁱⁱ —O3—C21—O4	9.5 (3)
Zn1—N4	2.026 (2)	Zn1 ⁱⁱⁱ —O3—C21—C20	-166.98 (16)
O3—Zn1 ⁱⁱⁱ	1.9582 (16)	Zn1 ^{iv} —N1—C1—C2	-179.07 (19)
N1—Zn1 ^{iv}	2.0157 (19)	Zn1 ^{iv} —N1—C3—N2	179.01 (17)
O1—Zn1—O3 ⁱ	123.55 (7)	Zn1—N4—C13—C12	-171.61 (18)
O1—Zn1—N1 ⁱⁱ	108.02 (8)	Zn1—N4—C14—N3	172.49 (15)
O1—Zn1—N4	107.48 (7)	O1—Zn1—N4—C13	44.8 (2)
O3 ⁱ —Zn1—N1 ⁱⁱ	104.62 (7)	O1—Zn1—N4—C14	-126.21 (18)
O3 ⁱ —Zn1—N4	102.99 (8)	O3 ⁱ —Zn1—O1—C15	38.96 (19)
N1 ⁱⁱ —Zn1—N4	109.68 (8)	O3 ⁱ —Zn1—N4—C13	176.6 (2)
C15—O1—Zn1	117.20 (15)	O3 ⁱ —Zn1—N4—C14	5.6 (2)
C21—O3—Zn1 ⁱⁱⁱ	111.22 (14)	N1 ⁱⁱ —Zn1—O1—C15	-83.32 (17)
C1—N1—Zn1 ^{iv}	126.86 (18)	N1 ⁱⁱ —Zn1—N4—C13	-72.4 (2)
C3—N1—Zn1 ^{iv}	127.62 (16)	N1 ⁱⁱ —Zn1—N4—C14	116.59 (18)
C13—N4—Zn1	132.66 (17)	N4—Zn1—O1—C15	158.41 (16)
C14—N4—Zn1	120.82 (16)		

Symmetry codes: i = x+1/2, -y+1/2, -z+1; ii = -x+3/2, -y+1, z+1/2; iii = x-1/2, -y+1/2, -z+1; iv = -x+3/2, -y+1, z-1/2.

Refinement of compound 7

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for water of crystallization were positioned geometrically (O—H = 0.87 Å) and refined using a riding model (AFIX 7) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S12 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 7.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1W—H1WA···O1 ⁱ	0.87	1.89	2.675 (2)	149
O1W—H1WB···O4 ⁱⁱ	0.87	1.85	2.642 (2)	149

Symmetry codes: i = -x-1, -y, -z; ii = x, y-1, z.

Table S13 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 7.

Ni1—O1W	2.1481 (15)	Ni1 ⁱ —O2—C20—O1	-35.7 (3)
Ni1—O2 ⁱ	2.0840 (14)	Ni1 ⁱ —O2—C20—C16	138.77 (14)
Ni1—O3 ⁱⁱ	2.0724 (15)	Ni1 ^{iv} —O3—C21—O4	1.3 (3)
Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	2.0781 (17)	Ni1 ^{iv} —O3—C21—C17	177.47 (12)
Ni1—N4	2.0557 (18)	Ni1 ⁱⁱⁱ —N1—C1—C2	-169.10 (15)
Ni1—N5	2.1313 (18)	Ni1 ⁱⁱⁱ —N1—C3—N2	169.55 (15)
O2—Ni1 ⁱ	2.0839 (14)	Ni1—N4—C12—N3	-179.97 (14)
O3—Ni1 ^{iv}	2.0725 (15)	Ni1—N4—C13—C14	179.93 (17)
N1—Ni1 ⁱⁱⁱ	2.0782 (17)	Ni1—N5—C15—C16	-164.81 (16)
O2 ⁱ —Ni1—O1W	87.06 (6)	Ni1—N5—C19—C18	167.91 (17)
O2 ⁱ —Ni1—N5	87.80 (6)	O1W—Ni1—N4—C12	10.5 (6)
O3 ⁱⁱ —Ni1—O1W	91.30 (6)	O1W—Ni1—N4—C13	-169.9 (5)
O3 ⁱⁱ —Ni1—O2 ⁱ	92.95 (6)	O1W—Ni1—N5—C15	126.73 (17)
O3 ⁱⁱ —Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	89.88 (6)	O1W—Ni1—N5—C19	-40.55 (16)
O3 ⁱⁱ —Ni1—N5	176.98 (7)	O2 ⁱ —Ni1—N4—C12	26.71 (17)
N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—O1W	90.89 (7)	O2 ⁱ —Ni1—N4—C13	-153.7 (2)
N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—O2 ⁱ	176.55 (7)	O2 ⁱ —Ni1—N5—C15	39.52 (17)
N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N5	89.28 (7)	O2 ⁱ —Ni1—N5—C19	-127.76 (17)
N4—Ni1—O1W	172.97 (6)	O3 ⁱⁱ —Ni1—N4—C12	-66.45 (17)
N4—Ni1—O2 ⁱ	86.18 (6)	O3 ⁱⁱ —Ni1—N4—C13	113.1 (2)
N4—Ni1—O3 ⁱⁱ	87.10 (7)	O3 ⁱⁱ —Ni1—N5—C15	143.9 (11)
N4—Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	95.95 (7)	O3 ⁱⁱ —Ni1—N5—C19	-23.4 (13)
N4—Ni1—N5	95.87 (7)	N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N4—C12	-156.02 (17)
N5—Ni1—O1W	85.81 (7)	N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N4—C13	23.5 (2)
Ni1—O1W—H1WA	111.0	N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N5—C15	-142.32 (18)
Ni1—O1W—H1WB	110.6	N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N5—C19	50.40 (17)
C20—O2—Ni1 ⁱ	126.99 (13)	N4—Ni1—N5—C15	-46.41 (18)
C21—O3—Ni1 ^{iv}	129.61 (14)	N4—Ni1—N5—C19	146.31 (16)
C1—N1—Ni1 ⁱⁱⁱ	128.27 (15)	N5—Ni1—N4—C12	114.09 (17)

C3—N1—Ni1 ⁱⁱⁱ	125.35 (15)	N5—Ni1—N4—C13	-66.4 (2)
C12—N4—Ni1	119.80 (15)		
C13—N4—Ni1	135.06 (15)		
C15—N5—Ni1	123.23 (14)		
C19—N5—Ni1	118.24 (15)		

Symmetry codes: i = -x-1, -y, -z; ii = x, y-1, z; iii = -x, -y, -z; iv = x, y+1, z.

Refinement of compound 8

The hydrogen atoms for aromatic CH and CH₂ were positioned geometrically (C—H = 0.93 Å for aromatic CH and C—H = 0.97 Å for CH₂) and refined using a riding model (AFIX 43 for aromatic CH and AFIX 23 for CH₂) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for water of crystallization were positioned geometrically (O—H = 0.87 Å) and refined using a riding model (AFIX 7) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$.

Table S14 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 8.

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
C1—H1 $\cdots$ O1 ^{iv}	0.95	2.47	3.350 (3)	154
C1—H1 $\cdots$ O2 ^{iv}	0.95	2.60	3.466 (3)	152
C3—H3 $\cdots$ O2 ^v	0.95	2.42	3.296 (3)	154
O3—H3O $\cdots$ O2	0.86	1.66	2.523 (3)	177
C12—H12 $\cdots$ O4 ^{vi}	0.95	2.54	3.384 (3)	148

Symmetry codes: iv = $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; v = $-x+1, -y+1, -z+2$; vi = $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Table S15 Selected geometric parameters (Å, °) for compound 8.

Zn—N1	1.978 (2)	Zn—N1—C1—N2	-176.32 (17)
Zn—N4 ⁱ	1.985 (2)	Zn—N1—C2—C3	175.7 (2)
Zn—N3	1.996 (2)	Zn—O1—C8—O2	-175.38 (19)
Zn—O1	2.1957 (17)	Zn—O1—C8—C9	5.2 (3)
Zn—O4 ⁱ	2.2744 (17)	Zn—N3—C9—C10	178.84 (15)
O4—Zn ⁱⁱ	2.2744 (17)	Zn—N3—C9—C8	-1.6 (3)
N4—Zn ⁱⁱ	1.985 (2)	Zn ⁱⁱ —N4—C10—C9	176.95 (16)
N1—Zn—N4 ⁱ	124.46 (8)	Zn ⁱⁱ —N4—C10—C11	-1.8 (3)
N1—Zn—N3	117.29 (8)	Zn ⁱⁱ —O4—C11—O3	179.41 (19)
N4 ⁱ —Zn—N3	118.20 (8)	Zn ⁱⁱ —O4—C11—C10	-0.4 (3)
N1—Zn—O1	93.71 (7)	Zn—N3—C12—N4	-177.87 (19)
N4 ⁱ —Zn—O1	96.56 (7)	Zn ⁱⁱ —N4—C12—N3	-175.40 (18)
N3—Zn—O1	80.98 (7)		
N1—Zn—O4 ⁱ	90.07 (8)		
N4 ⁱ —Zn—O4 ⁱ	79.03 (7)		
N3—Zn—O4 ⁱ	99.70 (7)		
O1—Zn—O4 ⁱ	175.34 (6)		
C8—O1—Zn	110.78 (15)		
C11—O4—Zn ⁱⁱ	109.45 (16)		
C1—N1—Zn	128.38 (17)		
C2—N1—Zn	126.01 (18)		
C12—N3—Zn	143.21 (18)		
C9—N3—Zn	111.26 (16)		
C12—N4—Zn ⁱⁱ	140.50 (17)		
C10—N4—Zn ⁱⁱ	114.03 (16)		

Symmetry codes: i = $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; ii = $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; iii = $-x, -y+1, -z+1$.

3.2 Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate: Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties

Gamall Makhoulfi, Biju Francis, Janina Dechnik, Alexander Strzelczyk, Christoph Janiak

RSC Advances

Impact Faktor: 3.840 (2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 70 %

1. Autor

MOFs auf Basis der *Seltenerd-Metalle* zeigen vielfältige interessante Eigenschaften. Neben ihren photophysikalischen Eigenschaften, welche auf die 4f-Elektronenstruktur zurückgeht, bilden sie beispielsweise überaus stabile MOFs. Koordinierte Lösungsmittelmoleküle können in Aktivierungsprozessen entfernt werden, wodurch katalytisch aktive Metallzentren zugänglich werden. In dieser Arbeit wurde eine Reihe isostruktureller MOFs auf Basis des flexiblen Liganden 4,4'-Biphenyldiessigsäure in identischen Solvothermalsynthesen hergestellt und charakterisiert. Einkristall- und Pulverdiffraktometrie wurde verwendet um diese Verbindungen strukturell aufzuklären und mittels verschiedener Sorptions-experimente untersucht. Die Stabilitätsuntersuchungen zeigten eine thermische Resistenz von über 380 °C und auch das Erhitzen unter Rückfluss in verschiedenen Lösungsmitteln zeigte keine signifikante Abnahme der Kristallinität. In der Fluoreszenzspektroskopie zeigten die Europium- und Terbiumverbindung unter UV-Licht eine kräftige rote bzw. grüne Emission.

Anteil an der Veröffentlichung

- Das Konzept, die experimentellen Arbeiten sowie die erfolgte Analytik und das Aufarbeiten der Ergebnisse.
- Schreiben des Manuskripts und Erstellen der Abbildungen und Tabellen.
Korrekturen erfolgten jeweils durch Herrn Christoph Janiak.
- Die Fluoreszenzspektroskopie wurde von Herrn Biju Francis durchgeführt.
- Die REM-Aufnahmen stammen von Frau Janina Dechnik.
- Herr Alexander Strzelczyk hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit am Projekt zeitweise mitgewirkt.

Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate: Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties†

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Gamall Makhloufi,^a Biju Francis,^{a,b} Janina Dechnik,^a Alexander Strzelczyk,^a Christoph Janiak^{a*}

Fifteen ultramicroporous coordination polymers of symmetrical and flexible 4,4'-biphenyldiacetate (bpda²⁻) with lanthanide(III) cations (Ln³⁺) of formula {[Ln₂(bpda)₃(H₂O)]·2H₂O}_n (Ln = La (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4), Sm (5), Eu (6), Gd (7), Tb (8), Dy (9), Ho (10), Er (11), Tm (12), Yb (13), Lu (14), Y (15)), have been synthesized and characterized. Single crystal X-ray diffraction (for 1, 3 and 4) in combination with powder X-ray diffraction showed isostructural compounds with an infinite secondary building unit (SBU). In this SBU two crystallographically independent lanthanide ions are connected by three carboxylate groups in chelating-bridging mode to zig-zag Ln-carboxylate chains. These chains are assembled by the biphenyl part of the ligand to a 3D network with water molecules in channels with rectangular cross-sections of ~1.6x3 Å² (representing ultramicropores smaller than 7 Å diameter). Thermogravimetric analysis indicates complete removal of the water molecules at 150 °C and thermal stability up to 380 °C. Stability experiments on compound 1 show no degeneration in crystallinity after refluxing in water or different organic solvents. The dehydrated compound 1 exhibited no N₂ or H₂ uptake at 77 K and no CH₄ or CO₂ uptake at 273 K up to 1 bar. High-pressure (17 bar, 273 K) CO₂ uptake of dehydrated [Ln₂(bpda)₃]_n corresponded to the formation of {[Ln₂(bpda)₃]-CO₂]_n with about 40% of the adsorbed CO₂ retained upon desorption. Water vapor sorption of hygroscopic activated [Ln₂(bpda)₃]_n reformed {[Ln₂(bpda)₃(H₂O)]·2H₂O}_n. 4,4'-Biphenyldiacetic acid (H₂bpda) shows blue emission, its europium 6 and terbium 8 compounds show red and green fluorescence emission under UV light, with the bpda²⁻ ligand acting as an antenna ligand for the europium(III) ions.

Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous organic-inorganic hybrid materials built from metal ions or clusters with bridging organic multidentate ligands. Different from amorphous silica gel and active carbons MOFs feature ordered structures with open frameworks of high crystallinity.¹ This makes them attractive for potential applications, such as gas storage² and separation,³ catalysis⁴ and water adsorption for heat transformation.⁵ A special group of MOFs are the so called LOFs (lanthanide-organic frameworks), which combine the luminescence properties of lanthanide(III) ions with organic linkers resulting in promising potential light-emitting materials and attract thereby growing attention over the last years.⁶ Lanthanide material often exhibit sharp and intense luminescence emission lines. Lanthanides, mostly as trivalent

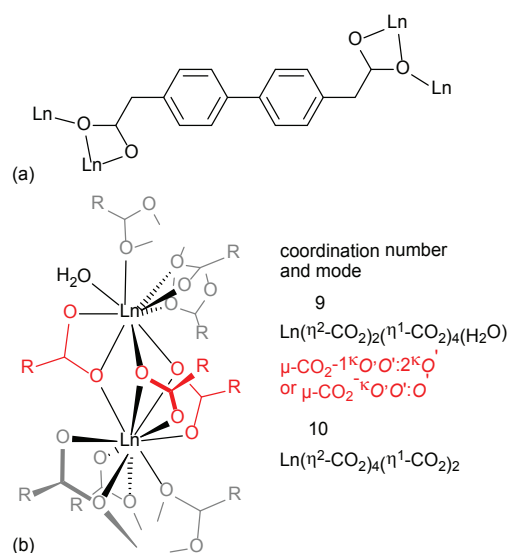
ions, dominate the metal-based luminescence^{6,7} due to transitions between 4f-states (e.g. red for Eu³⁺, green for Tb³⁺).⁸ In LOFs the organic ligands do not act only as joints between the metals, but also as antenna (sensitizers) for the rare earth metal due to an *antenna-effect*.⁹ Compared to MOFs with transition metal ions the construction of novel lanthanide-organic frameworks (LOFs) is more challenging due to their higher coordination numbers (up to 12) and more flexible coordination geometries. The prediction of topologies has made progress in recent years in the area of molecular crystal engineering¹⁰ but it is still very demanding to predict network geometries.¹¹ LOFs often show high stability towards water¹² or thermal stress.¹³

In this work, we present a structural, luminescence and magnetic study of lanthanide(III) coordination polymers based on the easy to synthesize organic linker 4,4'-biphenyldiacetic acid (H₂bpda)¹⁴ (Scheme 1a), which has just been reported once for transition metal coordination polymers¹⁵. Thereby we identify a novel, yet unknown infinite lanthanide-carboxylate chain topology. Although the coordination properties in the dinuclear lanthanum-carboxylate repeating unit are known,¹⁶ the infinite elongation, with solely the three carboxylate groups in chelating-bridging mode (Scheme 1b) is a novel variant of carboxylate bridging motifs between Ln atoms.

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany, Email janjak@hhu.de

^b Permanent address: CSIR-Network of Institutes for Solar Energy, National Institute for Interdisciplinary Science & Technology (NIIST), Thiruvananthapuram-695 019, India

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and spectral data of H₂bpda. Powder X-ray pattern, IR-spectra and TGA curves for 1-15. Crystallographic details of compounds 1, 3 and 4. CCDC reference numbers 1485624-1485626. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/x0xx00000x



Scheme 1 Structure of (a) lanthanide (Ln)-4,4'-biphenyldiacetate (bpda) showing coordination mode, $[\mu\text{-}1\text{K}^+\text{O}^-; 2\text{K}^+\text{O}^-]$ and (b) dinuclear repeating unit as part of infinite zig-zag chain with the Ln coordination numbers and coordination modes as well as carboxylate bridging mode observed in compounds **1-15**.

Experimental Section

Materials and methods

The chemicals used were obtained from commercial sources. No further purification has been carried out. Doubly de-ionized water was used. The H_2bpda ligand has been synthesized from 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl according to a previously reported¹⁷ but modified procedure (details in ESI[†]). Elemental (CHN) analyses were performed on a Perkin Elmer CHN 2400 Analyzer. Electron impact (EI) mass spectra were obtained on a Finnigan MAT TSQ 7000. ¹H-NMR spectra were recorded with a Bruker Avance DRX-200 at 290 K. FT-IR spectra were measured in ATR-mode (Platinum ATR-QL, Diamond) on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer in the range of 4000–600 cm^{-1} . The intensity of absorption has been described with the terms strong (s), medium (m) and weak (w). Solid-state fluorescence spectra (2D) were obtained with a FluoroMax spectrometer from Horiba at 293 K. The samples were ground to a powder and pressed to fit in the sample holder. The reflection angle was set to be 60°. Thermogravimetric analyses (TGA) were done with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the range 25 to 600 °C, equipped with Al-crucible and applying a heating rate of 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Powder X-ray diffraction patterns were collected on a Bruker D2 Phaser powder diffractometer equipped with a flat silicon, low background sample holder using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with scan speed of 0.2 s/step and a step size of 0.02° (2 θ) at 20 °C in the range of 2 $\theta = 5$ –70°. The samples were ground in an agate mortar in air till fine granularity. Simulated P-XRD patterns were calculated with CCDC Mercury 3.6 program using the single-crystal data of compound **1**. The isostructural character of **1-15** and the phase purity of the bulk products were confirmed by comparing the experimental powder patterns with the simulated powder pattern from the single-crystal dataset of compound **1**.

Experimental and simulated power patterns were always found in good agreement with each other (see Fig. S1–S15 for compounds **1-15** in ESI[†]). A HITACHI S-4800 FE-SEM instrument was used for acquiring scanning electron microscopy (SEM) images of gold-coated samples under vacuum. Nitrogen physisorption isotherms (0–1 bar) for BET surface determination were measured with a Quantachrome Nova 4200e at 77 K after activation by degassing at 200 °C and 10^{-3} mbar for three hours. Adsorption isotherms for H_2 (77 K) and for CO_2 and CH_4 (273 K) up to 1 bar were measured on a Micromeritics ASAP 2020 gas sorption analyzer. High-pressure adsorption properties for carbon dioxide were recorded with a RUBOTHERM IsoSORB STATIC up to 17 bar and for H_2 high-pressure adsorption a Quantachrome iSorbHP1 was used up to 80 bar. All gases were of ultra-pure grades (99.999%). Solvent vapor adsorption properties were measured with a Quantachrome Autosorb iQ MP automated gas sorption analyzer at 20 °C using vapor from solvents for analytical purposes grades (min. 99.5% purity).

Synthesis of $\{[\text{La}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1**).** A colorless solution of $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (195 mg, 0.45 mmol, 2 eq) in water (5.5 mL) was added to a yellow-orange solution of H_2bpda (182 mg, 0.67 mmol, 3 eq) in dimethylacetamide (5.5 mL). The mixture became turbid and was transferred to a Pyrex[®] tube and sealed with a silicon cap. The tube was placed in a preheated oven at 90 °C for 3 d. After cooling to room temperature the solvent was decanted off, the solid washed three times with dimethylacetamide (5 mL) and three times with water (5 mL). Tiny colorless crystals of compound **1** were obtained after drying at 50 °C overnight in vacuum at 50 mbar. Yield: 215 mg, 85 %. IR (ATR): $\nu = 1981$ (w), 1902 (w), 1659 (w), 1541 (s), 1527 (s), 1499 (m), 1415 (s), 1392 (s), 1284 (m), 1200 (w), 1153 (w), 1130 (w), 1024 (w), 1006 (w), 951 (w), 937 (w), 871 (m), 856 (w), 802 (m), 782 (w), 746 (m), 739 (m), 696 (m), 652 (m), 629 (m), 614 (w), 581 (w), 561 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{La}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1136.67 g/mol) C 50.72, H 3.72; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{La}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1127.66 g/mol) C 51.13, H 3.66; found C 51.19, H 3.68. Thus, the observed values on the dried sample correspond to compound **1** containing only about one and a half lattice water molecules per formula unit instead of two as found from single crystal X-ray structure refinement. The phase purity of the bulk product was confirmed by positively matching the experimental powder pattern and the simulated powder patterns of compound **1** (Fig. S1, ESI[†]).

Compounds **2-15** were prepared following the synthetic procedure for **1** using two equivalents of the Ln salt (0.45 mmol) and three equivalents of H_2bpda (182 mg, 0.67 mmol).

$\{[\text{Ce}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2**).** Tiny colorless crystals from $\text{CeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (160 mg) and. Yield: 207 mg, 81 %. IR (ATR): $\nu = 1983$ (w), 1900 (w), 1795 (w), 1667 (w), 1527 (s), 1499 (m), 1415 (s), 1392 (s), 1285 (s), 1200 (w), 1154 (w), 1131 (w), 1110 (w), 1023 (w), 1006 (w), 938 (m), 871 (w), 856 (w), 802 (m), 781 (w), 746 (s), 696 (m), 653 (m), 629 (w), 615 (w), 581 (w), 561 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Ce}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1139.08 g/mol) C 50.61, H 3.72; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{La}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1130.08 g/mol) C 51.02, H 3.66; found: C 50.95, H 3.64.

$\{\text{Pr}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3). Tiny colorless crystals from $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (188 mg). Yield: 227 mg, 89 %. IR (ATR): $\nu = 1980$ (w), 1903 (w), 1664 (w), 1574 (m), 1525 (s), 1499 (m), 1416 (s), 1393 (s), 1286 (s), 1200 (w), 1154 (w), 1131 (w), 1023 (w), 1006 (w), 952 (m), 939 (w), 871 (w), 856 (w), 802 (m), 782 (w), 747 (m), 739 (m), 696 (m), 653 (m), 629 (w), 615 (w), 581 (w), 561 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Pr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1140.67 g/mol) C 50.54, H 3.71; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Pr}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1122.66 g/mol) C 51.35, H 3.59; found: C 51.42, H 3.57.

$\{\text{Nd}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4). Tiny colorless crystals from $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (197 mg). Yield: 227 mg, 89 %. IR (ATR): $\nu = 1982$ (w), 1961 (w), 1901 (w), 1701 (w), 1657 (w), 1578 (m), 1526 (s), 1499 (m), 1415 (s), 1394 (s), 1334 (w), 1286 (s), 1200 (w), 1154 (w), 1131 (w), 1109 (w), 1024 (w), 1006 (w), 952 (w), 939 (w), 871 (w), 857 (w), 802 (m), 782 (w), 747 (m), 697 (m), 653 (m), 629 (w), 616 (w), 582 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Nd}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1147.33 g/mol) C 50.25, H 3.69; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Nd}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1129.32 g/mol) C 51.05, H 3.57; found: C 51.19, H 3.59.

$\{\text{Sm}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5). Tiny colorless crystals from $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (192 mg). Yield: 226 mg, 87 %. IR (ATR): $\nu = 1994$ (w), 1982 (w), 1904 (w), 1665 (w), 1529 (s), 1499 (m), 1396 (s), 1287 (m), 1200 (w), 1154 (w), 1131 (w), 1023 (w), 1006 (w), 954 (w), 940 (w), 940 (w), 871 (w), 857 (w), 802 (m), 782 (w), 747 (m), 697 (m), 653 (m), 628 (w), 617 (w), 582 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Sm}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1159.59 g/mol) C 49.72, H 3.65; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Sm}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1141.55 g/mol) C 50.50, H 3.53; found: C 50.67, H 3.52.

$\{\text{Eu}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6). Tiny colorless crystals from $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (193 mg). Yield: 228 mg, 88 %. IR (ATR): $\nu = 1979$ (w), 1904 (w), 1665 (w), 1530 (s), 1499 (m), 1396 (s), 1287 (m), 1200 (w), 1155 (w), 1131 (w), 1023 (w), 1006 (w), 954 (w), 940 (w), 871 (w), 857 (w), 802 (w), 783 (m), 747 (m), 698 (m), 654 (m), 628 (w), 618 (w), 582 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Eu}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1162.78 g/mol) C 49.58, H 3.64; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Eu}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1153.77 g/mol) C 49.97, H 3.58; found: C 50.23, H 3.64.

$\{\text{Gd}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7). Tiny colorless crystals from anhydrous GdCl_3 (119 mg). Yield: 228 mg, 87 %. IR (ATR): $\nu = 1991$ (w), 1902 (w), 1666 (w), 1532 (s), 1499 (m), 1397 (s), 1287 (m), 1200 (w), 1155 (w), 1131 (w), 1110 (w), 1024 (w), 1006 (w), 955 (w), 941 (w), 871 (w), 857 (w), 802 (m), 784 (w), 747 (m), 698 (m), 654 (m), 628 (w), 582 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Gd}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1173.35 g/mol) C 49.14, H 3.61; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Gd}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1155.33 g/mol) C 49.90, H 3.49; found: C 50.02, H 3.46.

$\{\text{Tb}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8). Tiny colorless crystals from $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (196 mg). Yield: 230 mg, 87 %. IR (ATR): $\nu = 1980$ (w), 1917 (w), 1667 (w), 1532 (s), 1499 (m), 1432 (s), 1396 (s), 1287 (m), 1198 (w), 1171 (w), 1153 (w), 1132 (w), 1110 (w), 1023 (w), 1006 (w), 957 (w), 941 (w), 871 (w), 858 (w), 838 (w), 802 (m), 785 (w), 746 (m), 701 (m), 655 (m), 637 (w), 627 (w), 578 (w), 561 (w), 547 (w), 491 (w), 428 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Tb}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1176.70 g/mol) C 49.00, H 3.60; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Tb}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1158.68 g/mol) C 49.76, H 3.48; found: C 49.73, H 3.51.

$\{\text{Dy}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9). Tiny colorless crystals from $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (170 mg). Yield: 207 mg, 78 %. IR (ATR): $\nu = 1981$ (w), 1948 (w), 1907 (w), 1665 (w), 1547 (s), 1531 (s), 1499 (m), 1434 (s), 1413 (s), 1397 (s), 1330 (w), 1290 (s), 1198 (w), 1171 (w), 1153 (w), 1132 (w), 1110 (w), 1024 (w), 1006 (w), 959 (w), 943 (w), 871 (w), 858 (w), 838 (w), 801 (m), 747 (s), 701 (m), 656 (m), 637 (w), 627 (w), 579 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Dy}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1183.85 g/mol) C 48.70, H 3.58; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Dy}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1174.84 g/mol) C 49.07, H 3.52; found: C 48.99, H 3.50.

$\{\text{Ho}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10). Tiny colorless crystals from $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (198 mg). Yield: 236 mg, 87 %. IR (ATR): $\nu = 1982$ (w), 1903 (w), 1532 (s), 1489 (m), 1434 (s), 1413 (s), 1397 (s), 1330 (w), 1290 (m), 1197 (w), 1172 (w), 1153 (w), 1132 (w), 1110 (w), 1024 (w), 1006 (w), 960 (w), 942 (w), 871 (w), 858 (w), 838 (w), 801 (m), 747 (s), 702 (m), 656 (m), 637 (w), 627 (w), 579 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Ho}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1188.71 g/mol) C 48.50, H 3.56; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Ho}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1170.69 g/mol) C 49.25, H 3.44; found: C 49.38, H 3.48.

$\{\text{Er}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11). Tiny colorless crystals from $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 mg). Yield: 216 mg, 81 %. IR (ATR): $\nu = 1982$ (w), 1966 (w), 1951 (w), 1908 (w), 1532 (s), 1499 (m), 1434 (s), 1414 (s), 1397 (s), 1330 (w), 1290 (m), 1197 (w), 1172 (w), 1153 (w), 1133 (w), 1111 (w), 1025 (w), 1006 (w), 961 (w), 942 (w), 871 (w), 858 (w), 839 (w), 801 (m), 747 (s), 703 (m), 656 (m), 637 (w), 627 (w), 579 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Er}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1193.37 g/mol) C 48.31, H 3.55; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Er}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1184.36 g/mol) C 48.68, H 3.49; found: C 48.72, H 3.50.

$\{\text{Tm}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12). Tiny colorless crystals from $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 mg). Yield: 190 mg, 71 %. IR (ATR): $\nu = 1982$ (w), 1968 (w), 1913 (w), 1723 (w), 1533 (s), 1499 (m), 1434 (s), 1415 (s), 1397 (s), 1331 (w), 1290 (m), 1197 (w), 1171 (w), 1153 (w), 1132 (w), 1110 (w), 10245 (w), 1006 (w), 961 (w), 942 (w), 871 (w), 858 (w), 838 (w), 801 (m), 747 (s), 703 (m), 656 (m), 638 (w), 627 (w), 578 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Tm}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1196.72 g/mol) C 48.18, H 3.54; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Tm}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (1178.70 g/mol) C 48.91, H 3.42; found: C 48.78, H 3.44.

$\{\text{Yb}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (13). Tiny colorless crystals from $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (210 mg). Yield: 218 mg, 81 %. IR (ATR): $\nu = 1981$ (w), 1904 (w), 1535 (s), 1499 (m), 1435 (s), 1416 (s), 1398 (s), 1331 (w), 1291 (m), 1197 (w), 1172 (w), 1154 (w), 1132 (w), 1110 (w), 1024 (w), 1006 (w), 962 (w), 942 (w), 871 (w), 858 (w), 839 (w), 801 (m), 748 (s), 703 (m), 656 (m), 638 (w), 627 (w), 578 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Yb}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1204.93 g/mol) C 47.85, H 3.51; for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Yb}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1195.92 g/mol) C 48.21, H 3.46; found: C 48.31, H 3.48.

$\{\text{Lu}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14). Tiny colorless crystals from $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (211 mg). Yield: 205 mg, 76 %. IR (ATR): $\nu = 1981$ (w), 1951 (w), 1902 (w), 1659 (w), 1574 (m), 1543 (s), 1525 (s), 1499 (m), 1416 (s), 1391 (s), 1285 (m), 1200 (w), 1153 (w), 1130 (w), 1023 (w), 1006 (w), 951 (w), 937 (w), 871 (w), 856 (w), 801 (m), 871 (w), 746 (m), 739 (m), 696 (m), 652 (w), 629 (w), 614 (w), 581 (w), 562 (w). Elemental analysis,

calcd. (%) for $C_{48}H_{38}O_{13}Lu_2 \cdot 2H_2O$ (1208.78 g/mol) C 47.69, H 3.50; for $C_{48}H_{38}O_{13}Lu_2 \cdot 1H_2O$ (1190.77 g/mol) C 48.42, H 3.39; found: C 48.31, H 3.42.

$\{[Y_2(bpda)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ Tiny colorless crystals from $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (137 mg). Yield: 196 mg, 85 %. IR (ATR): $\nu = 1979$ (w), 1906 (w), 1804 (w), 1533 (s), 1499 (m), 1434 (s), 1414 (s), 1397 (s), 1330 (w), 1290 (m), 1196 (w), 1172 (w), 1154 (w), 1132 (w), 1111 (w), 1024 (w), 1006 (w), 960 (w), 940 (w), 871 (w), 858 (w), 838 (w), 801 (m), 747 (s), 702 (w), 656 (m), 637 (w), 628 (w), 579 (w), 562 (w). Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{48}H_{38}O_{13}Y_2 \cdot 2H_2O$ (1236.66 g/mol) C 55.61, H 4.08; for $C_{48}H_{38}O_{13}Y_2 \cdot 1.5H_2O$ (1027.65 g/mol) C 56.10, H 4.02; found: C 56.14, H 3.99.

Single crystal X-ray diffraction

Suitable single crystals placed in viscous oil were carefully selected under a polarizing microscope and mounted in air onto a nylon loop. Accurate unit cell parameters were determined by a least-squares fit of 2θ values and intensity data were measured on a Bruker APEX DUO with APEX-II CCD area detector equipped with microfocus sealed tube, Mo- K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and multilayer mirror monochromator at 100 K. The intensities were corrected for empirical absorption based on multi-scan technique using the SADABS program.¹⁸ The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares fitting on F^2 by SHELX-97.¹⁹ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were placed in calculated positions with fixed isotropic thermal parameters. Aromatic hydrogen atoms (C-H = 0.95 $\text{\AA}$) and CH_2 (C-H = 0.99 $\text{\AA}$) were refined using a riding model (AFIX 43, AFIX 23, respectively) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. The unique hydrogen atom on the solvent water molecule (on the two-fold axis) which is coordinated to La1 was found and refined using DFIX O-H bond length restraints with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(O)$. The hydrogen atoms of the crystal water molecule could not be found. Crystallographic data are summarized in Table 1. For the X-ray structure analyses we picked the largest crystals we could locate in the compounds. Even these were of very small size (cf. Table 1). It is known that very small crystals diffract weaker than larger crystals, resulting in lower data quality and subsequent problems during refinement.²⁰ Some of the

checkcif alerts are due to the small crystal size, e.g., poor data/parameter ratio.

Results and Discussion

The tris(4,4'-biphenyldiacetato)dilanthanum(III) compounds have been obtained in high yields as microcrystalline powders through solvothermal synthesis from two equivalents of lanthanide(III) nitrates or chlorides with three equivalents of 4,4'-biphenyldiacetic acid in a 1:1 (v:v) mixture of water and dimethylacetamide. All compounds are visually identical tiny needle-shaped crystals, which appear yellowish in bulk material, except for the holmium and erbium compounds which are orange and pink, respectively. Scanning electron microscopy (SEM) images of the bulk material show about 20 μm large hedge-hog-like spheres, existing of radially-grown needle shaped crystals (Fig. 1). The IR spectra of the compounds are similar (Fig. S19-S33, ESI[†]). The absence of characteristic carboxyl bands at 907, 1247, 1422 and 1720 cm^{-1} for H_2bpda indicates the complete deprotonation and metal coordination of $bpda^{2-}$. The strong absorption bands between 1280 and 1550 cm^{-1} indicate coordinated carboxylate groups.²¹ The compounds contain water as aqua ligands and crystal water as was evident from elemental analysis and X-ray structure determination. Drying at 50 $^\circ\text{C}$ overnight in vacuum at 50 mbar removes part of the crystal water as evidenced from the difference of the X-ray crystallographically found water and the CH analysis.

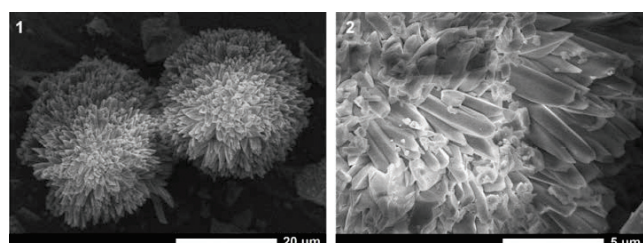


Fig. 1 SEM images of bulk compound 1 after washing and drying in high vacuum at ambient temperature.

Table 1 Crystallographic data and structural refinements for compounds **1**, **3** and **4**.

Compound	1	3	4
Data set	bpda-La	bpda-Pr	bpda-Nd
CCDC no.	1485624	1485625	1485626
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₈ O ₁₅ La ₂	C ₄₈ H ₃₈ O ₁₅ Pr ₂	C ₄₈ H ₃₈ O ₁₅ Nd ₂
M/g mol ⁻¹	1132.60	1136.60	1142.25
Crystal size/mm ³	0.08 x 0.01 x 0.01	0.05 x 0.002 x 0.002	0.01 x 0.002 x 0.002
Exposure time (s)	30	120	120
Temperature/K	150(2)	100(2)	100(2)
θ range/° (completeness)	2.22-21.18 (99.5%)	2.17-20.31 (98.3%)	2.55-18.37 (98.6%)
h; k; l range	±31; ±10; ±14	±35; ±11; ±16	-33,32; ±11; -15,14
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c (no. 15)	C 2/c (no. 15)	C 2/c (no. 15)
a/Å	30.346(3)	30.231(5)	30.174(4)
b/Å	10.0323(10)	9.875(2)	9.9839(15)
c/Å	14.3326(14)	14.191(2)	14.099(2)
β/°	97.694(6)	97.128(10)	97.353(6)
V/Å ³	4324.1(7)	4203.7(14)	4212.5(11)
Z	4	4	4
D _{calc} /g cm ⁻³	1.740	1.796	1.801
μ (Mo Kα)/mm ⁻¹	2.022	2.366	2.513
F(000)	2240	2256	2260
Max./min. transmission	0.7447/0.6872	0.7451/0.6512	0.7449/0.6848
Reflections collected	31453	16838	18788
Independent reflect. (R _{int})	2539 (0.1036)	3521 (0.1257)	3092 (0.1249)
Data/restraints/parameters	2539/2/300	3521/2/299	3092/2/298
Max./min. Δρ/e Å ^{-3a}	0.623/-0.538	0.845/-0.829	0.641/-0.620
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)] ^b	0.0343/0.0726	0.534/0.0876	0.0492/0.0832
R ₁ /wR ₂ (all data) ^b	0.0545/0.0818	0.1083/0.1357	0.1007/0.1102
Goodness-of-fit on F ^{2c}	1.034	1.049	0.998

^a Largest difference peak and hole. ^b $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$. ^c Goodness-of-fit = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$.

X-ray structure

The lanthanum, praseodymium and neodymium compound **1**, **3** and **4**, respectively, were structurally characterized using single-crystal X-ray analysis. For the remaining compounds, the single crystals were too small and the isostructural nature of all compounds was established by powder X-ray diffraction analyses (Fig. 2). From single-crystal X-ray analysis the isostructural compounds are formulated empirically as 3D coordination polymers of formula $[\{Ln_2(bpda)_3(H_2O)\} \cdot 2H_2O]_n$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; bpda = 4,4'-biphenyldiacetate dianion). The structure of compound **1** is described here as an example also for compounds **3** and **4**. The asymmetric unit consists of two half-occupied crystallographically independent lanthanum(III) cations, one and a half symmetry independent bpda-ligands, half an aqua ligand (with O7 Fig. 3a) and one crystal water molecule. Atom La1 sits on a 2-fold rotation axis, La2 on an inversion center. The "half-"ligand with donor atoms O5 and O6 sits on the special position of an inversion center between the C₆ rings of the biphenyl system. This gives a formula unit of two lanthanum(III) cations with three bpda anions plus an aqua ligand and two crystal water molecules. The adjacent lanthanum(III) ions are connected by three bridging oxygen atoms from three carboxyl groups with a La-La distance of 4.013 Å. Each of these three carboxyl

groups is chelating or η²-bound to one of the La atoms and bridging or η¹-bound towards the other La atom through one of the carboxyl oxygen atoms.

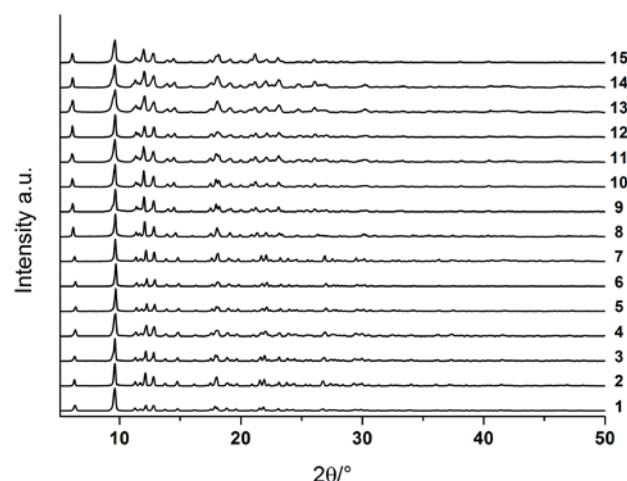


Fig. 2 As synthesized powder X-ray diffractograms for compounds **1-15** in comparison to illustrate the isostructural character of these compound

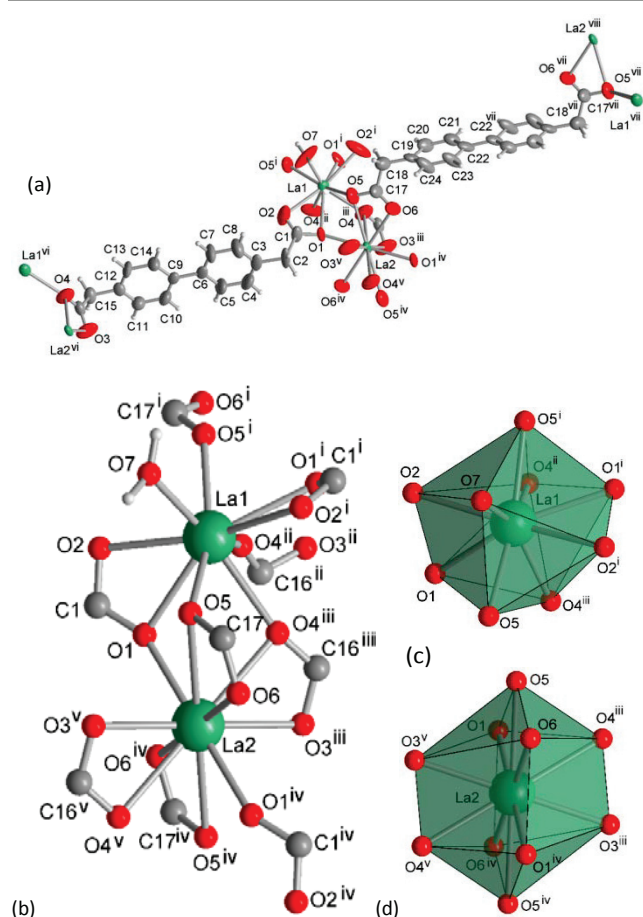


Fig. 3 (a) Extended asymmetric unit in **1** with (b–d) coordination environment around the crystallographically independent lanthanum(III) atoms (50% thermal ellipsoids, except for O7 with 20%). Water of crystallization is not shown for clarity. Symmetry codes: i = $-x+1, y, -z+3/2$; ii = $-x+1/2, y+1/2, -z+1.5$; iii = $x+1/2, y+1/2, z$; iv = $-x+1, -y+1, -z+1$; v = $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; vi = $x-1/2, y-1/2, z$; vii = $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; viii = $x+1/2, y-1/2, z$. Selected bond distances and angles are given in Table S4 in ESI†. For bond lengths, see Table 2 (for bond angles see Table S4 ESI†).

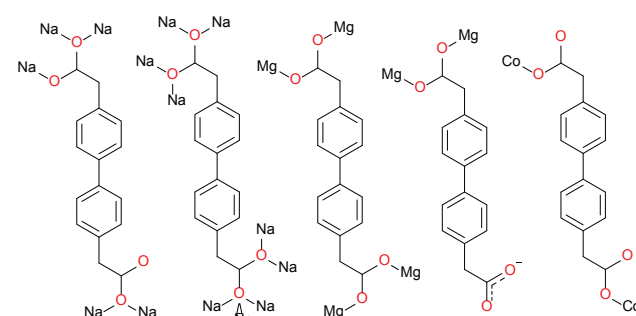
The two lanthanum(III) cations differ in their coordination numbers and coordination spheres (cf. Scheme 1). La1 has coordination number nine by the coordination of eight oxygen donors from six carboxylate groups and one oxygen atom from a water molecule (Fig. 3b). Two of the six carboxylate groups on La1 are chelating (η^2) and four are coordinated through a bridging oxygen atom (η^1). The coordination polyhedron of La1 is unsymmetrical and cannot be classified topologically (Fig. 3c). La2 shows elongated square-bipyramidal coordination (Fig. 3d) by the coordination of ten oxygen donors from six carboxylate groups (Fig. 3b). Four of the six carboxylate groups on La2 are chelating (η^2) and two are coordinated through a bridging oxygen atom (η^1) (see also Scheme 1b). The La–O (carboxylate) bond distances range from 2.475(4) to 2.763(6) Å and the La–OH₂ (aqua ligand) bond is 2.413(11) Å. These values are in good agreement with previous reported nine- or ten-coordinated lanthanum(III) complexes with oxygen donor ligands.²² Selected bond distances are presented in Table 2.

Table 2 Selected bond distances for [La₂(bpda)₃(H₂O)]·2H₂O^a

La1—O1	2.575(4)	La2—O1	2.475(4)
La1—O2	2.602(5)	La2—O3 ⁱⁱⁱ	2.554(6)
La1—O4 ⁱⁱ	2.499(6)	La2—O4 ⁱⁱⁱ	2.641(5)
La1—O5	2.477(5)	La2—O5	2.763(6)
La1—O7	2.413(11)	La2—O6	2.514(5)

^a Selected bond angles are given in Table S4 in ESI†. Symmetry transformations: ii = $-x+1/2, y+1/2, -z+1.5$; iii = $x+1/2, y+1/2, z$.

Overall the bpda ligand bridges between four La atoms with bis-tridentate chelating-bridging (η^2, η^1) coordination behavior in trans-configuration (of the carboxylate groups) towards the four coordinated La atoms (cf. Scheme 1b). In the only previous structural investigation of metal-bpda compounds¹⁵ the ligand shows trans-configuration, but coordination of the individual carboxyl groups differ from solvent hydrogen bonding up to penta-dentate behavior towards transition metals in different coordination environments (cf. Scheme 2).



Scheme 2 Known coordination modes of bpda with different metal atoms.¹⁵

The lanthanum atoms and the chelating-bridging carboxyl groups of bpda form infinite zig-zag chains along the crystallographic *c* direction, with La1 atoms occupying the vertex positions (Fig. 4a). The aqua ligand and the crystal water molecules connect adjacent chains along the *b* direction by hydrogen bonding (Fig. 4b).

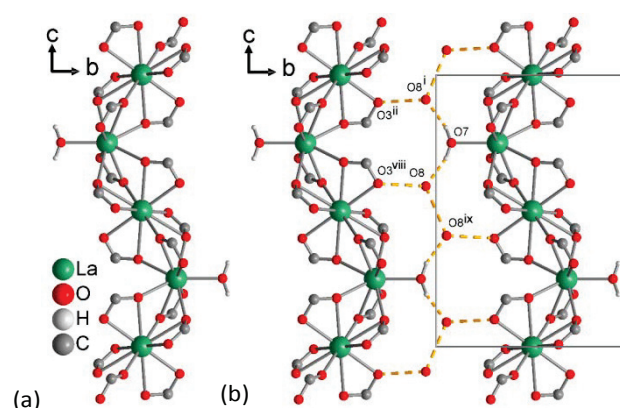


Fig. 4 (a) Lanthanum-carboxylate zig-zag chains along *c* in **1** and (b) their connectivity by hydrogen bonding along *b* (hydrogen atoms of crystal water molecules were not found; see Table 3 for details of the hydrogen bonding interaction).

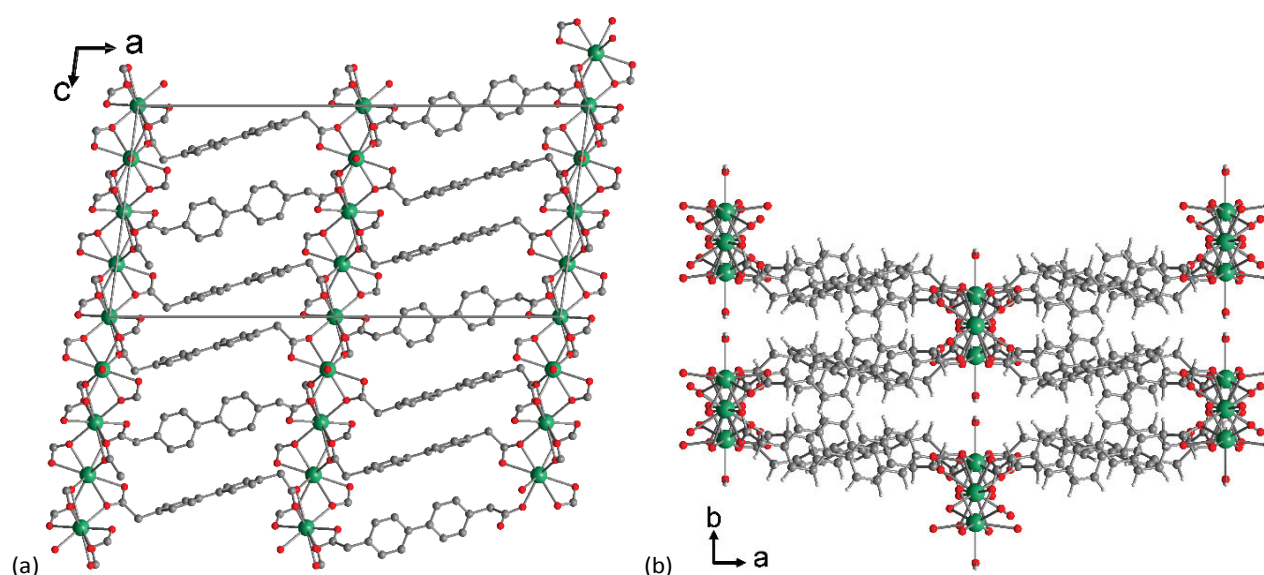


Fig. 5 (a) and (b) Chain connectivity along the *a* and *b* axis in the 3D coordination network of **1** (crystal water molecules are not shown in the 3D network)

Table 3 Hydrogen bonding interaction in **1**.

O—H...O	O—H (Å)	H...O (Å)	O...O (Å)	O—H...O (°)
O7—H7O...O8	0.86(4)	1.80(4)	2.639(9)	164(9)
C18—H18B...O2 ⁱ	0.99	2.49	3.322(10)	141

Symmetry code: *i* = -*x*+1, *y*, -*z*+3/2

Along the *a* direction, the bpda linkers connect each chain to four surrounding chains giving a 3D coordination network (Fig. 5). In this compound the zigzag chain can be seen as an infinite one-dimensional SBU. The sole chelating-bridging (η^2, η^1) coordination of the carboxylate groups to lanthanide atoms in this chain a novel variant of known Ln-carboxylate bridging motifs. The (η^2, η^1) coordination was known in the infinite one-dimensional SBU of La with the *o*-toluic acetate ligand^{16,23} which, however, additionally include an (η^1, η^1) bridging-mode for the carboxylates, depicted between La1 and La3 in Fig. 6.^{23b}

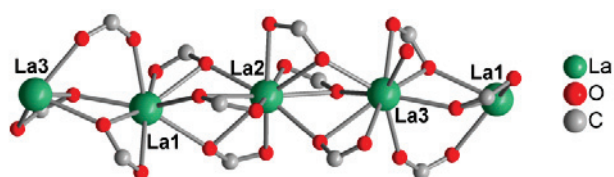


Fig. 6 Section of the infinite one-dimensional SBU in a related lanthanum-carboxylate compound with the *o*-toluic acetate ligand. The coordination modes between La1/La2 and La2/La3 are identical to the (η^2, η^1) coordination in compound **1**, but between La1/La3 one tridentate chelating-bridging coordination is replaced by a bidentate (η^1, η^1) bridging coordination. Graphic generated from CCDC 634372.^{23b}

The unit cell packing of **1** can be seen as a typical separation²⁴ of the hydrophilic lanthanum-carboxylate zig-zag chains with the aqua ligand on La1 and the crystal water molecules and the hydrophobic biphenyl rings (sandwiched

between the hydrophilic layers) (Fig. 5). The lanthanum-carboxylate zig-zag chains with the aqua ligand on La1 and the crystal water molecules are arranged in layers parallel to the *bc* plane. So is the biphenyl moiety of the bpda linker. Hydrophilic and hydrophobic *bc* layer then alternate along *a* (Fig. 5).

The crystal water molecules and aqua ligands reside in channels long the *c* direction (Fig. 4b, 5b). Removal of the water molecules and aqua ligands should give rise to channels with rectangular cross-sections of approximately $1.6 \times 3 \text{ \AA}^2$ (taking into account the van der Waals radii of surrounding atoms) depicted in Fig. 7. Elemental (CH) analyses indicated that 1.5 to 2 crystal water molecules (out of 2) were already removed after drying at 50 °C overnight in vacuum at 50 mbar. The coordinated and crystal water molecules can be fully removed through heating the sample at 150 °C and ambient pressure (Fig. 8 for TGA) with retention of crystallinity and network structure (Fig. 9).

Stability and analysis

Prior to thermogravimetric analysis (TGA) the samples were dried at 50 °C overnight in vacuum at 50 mbar, followed by storing at ambient conditions under air. The thermogravimetric analysis profiles of all compounds **1-15** exhibit a weight loss of 3.6-5.3 % in the first step (25-150 °C), which corresponds to the loss of one to three water molecules per formula unit (Fig. 8, Fig. S34-S48, ESI[†]). This is in good agreement with the crystal structure, which indicates the presence of one terminal coordinated water molecule and two lattice water molecules. Complete dehydration could be achieved by drying at 200 °C and 10^{-3} mbar for three hours. Such an activated sample was then immediately subjected to TG analysis and showed essentially not weight loss up to ~380 °C. When the fully dehydrated sample was stored under ambient air with 60-

70% humidity the water uptake could be followed by the mass gain with time. After 10 min already about 1 mol water/mol MOF was adsorbed again. The subsequent water uptake occurs slower (Fig. S52, ESI†).

In the TG analysis after the loss of water little further weight loss was observed up to $\sim 380^\circ\text{C}$. The sharp weight loss above 380°C corresponds to the decomposition of the compounds, as exemplarily depicted in Fig. 8 for compound **1**, **3** and **4**. No attempt was made to identify the decomposition products. The remaining mass percent at 600°C indicates the existence of miscellaneous decomposition products. It is known that the final decomposition of lanthanide organic compounds to Ln_2O_3 occur at higher temperatures up to 1200°C .²⁵

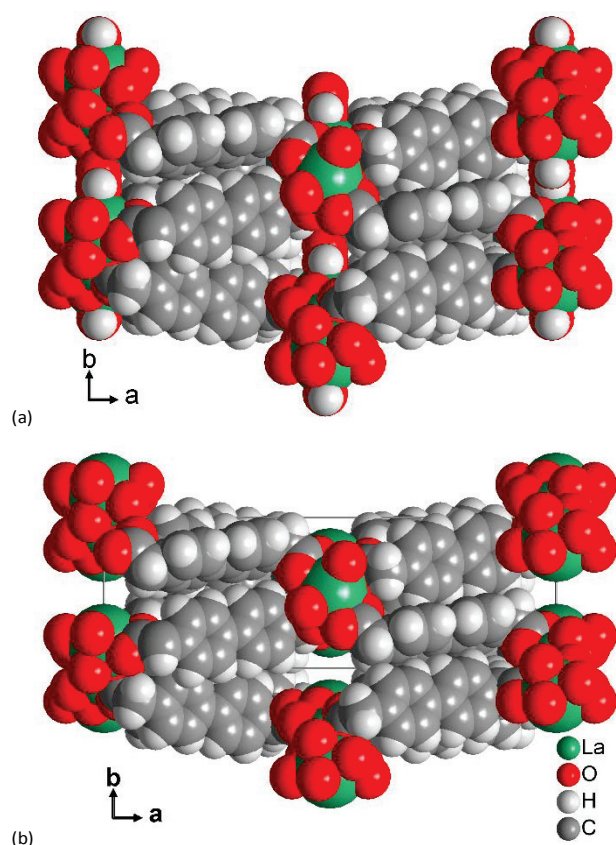


Fig. 7 Coordination network of **1** in space-filling mode showing the potential formation of narrow channels with $\sim 1.6 \times 3 \text{ \AA}^2$ cross section along *c* upon removal of the aqua ligands and the crystal water molecules.

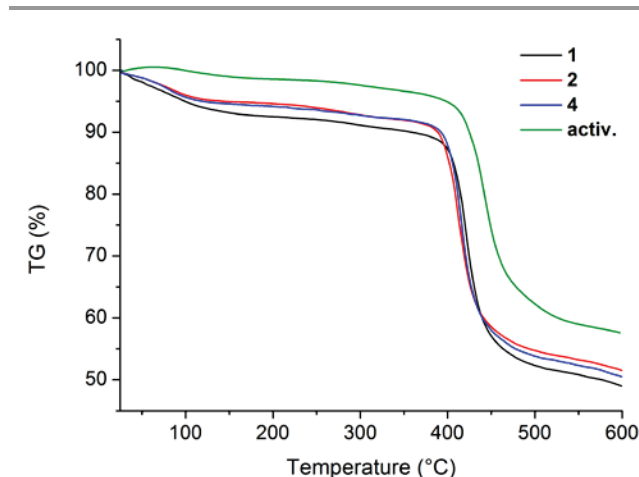


Fig. 8 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of compound **1**, **3** and **4**. A sample of **1** was also activated (activ.) by degassing at 200°C and 10^{-3} mbar for three hours to achieve complete water removal. After cooling under nitrogen, the activated sample was immediately subjected to TGA analysis to verify full dehydration. (For detailed mass difference assignments see Fig. S34–S48, ESI†)

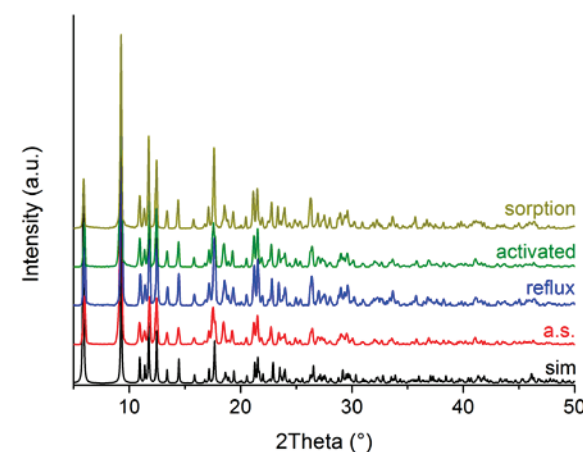


Fig. 9 Powder X-ray diffractograms (PXRDs) for compound **1** as synthesized (a.s.), after refluxing in water for two hours (reflux), after degassing at 200°C in high vacuum for three hours (activated) and after water adsorption experiment (sorption) in comparison with the simulated diffractogram (sim) which based on the X-ray data refinement of compound **1**. (For detailed data check Fig. S16–S18, ESI†)

The lanthanum compound **1** was used as an example for the stability studies against water and other solvents and degassing of the $\{[\text{Ln}_2(\text{bpda})_3]_n\}$ compounds (Fig. 9). The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern for the sample heated (activated) at 200°C for three hours under high vacuum (10^{-3} mbar) is fully identical to that of the as synthesized sample, which indicates that the loss of the lattice water and coordinated water molecules does not lead to an observable phase transformation (Fig. 9, details in Fig. S16, ESI†). The crystalline compounds **1–15** are insoluble in water or common organic solvents such as dimethylacetamide, ethanol or dimethylformamide. Refluxing a sample of **1** for two hours in different organic solvents and neutral water did not show any variations or just slightly broader reflections in the powder pattern

(Fig. 9, Fig. S17 and S18, ESI[†]). Also after water sorption of the activated sample the PXRD matches the simulation for $\{[\text{La}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**).

Gas and vapor adsorption

The gas sorption properties were explored exemplarily for the lanthanum-compound **1**. Even when the crystal structure indicates that the possible water-depleted channels $\sim 1.6 \times 3 \text{ \AA}^2$ cross section may be too small for most gases and solvent molecules, we had expectations that through the flexible ligand the possibility of increasing pore size could consist akin to the 'breathing' case of MIL-53 which exists in a large-pore and water-filled small pore structure.²⁶ Also, the $\{[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{NO}_3)_4]\}_n$ network has only very small channels with dimension of ca. $1.1 \text{ \AA} \times 1.1 \text{ \AA}$.^{27,28} The two ethanol guest molecules per formula unit are rather located in cavities ("zero-dimensional closed space").²⁷ These ethanol solvent molecules are hydrogen-bonded to the nitrate ligands, are removed upon heating to 100°C and reversibly re-adsorbed again by exposure of the activated network to ethanol vapor. It is suggested that the passage of ethanol molecules through the small $1.1 \text{ \AA} \times 1.1 \text{ \AA}$ channel windows in and out of the cavities proceeds by a temporary expansion of the window size. N_2 adsorption measurement on $[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{NO}_3)_4]$ at 77 K showed that under these conditions N_2 is not adsorbed.²⁹

Removal of the coordinated and crystal water molecules from $\{[\text{Ln}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ could give a porous framework with coordinatively unsaturated and Lewis-acidic lanthanide ions. The absence of changes in the powder pattern after removing the coordinated and lattice water molecules (Fig. 9) indicates framework stability. So, we examined the nitrogen, methane, hydrogen and carbon dioxide adsorption properties in the pressure range up to 1 bar. For testing of pore dilatation, we also examined the high-pressure adsorption properties of hydrogen (100 bar) and carbon dioxide (17 bar). Before the sorption measurements a preparative-scale sample of compound **1** was heated at 200°C under vacuum for three hours, causing complete dehydration (cf. TG analysis of **1** that indicated complete dehydration at 150°C and ambient pressure, Fig. 8).

The adsorption measurements of nitrogen (at 77 K), methane and carbon dioxide (at 273 K) up to 1 bar did not show any appreciable gas uptake. Hence, no BET surface area could be derived from very low N_2 adsorption. Also in the subsequent low- and high-pressure H_2 adsorption measurement (at 77 K) we did not observe a gas uptake.

At cryogenic temperature of 77 K diffusion of N_2 and similar sized molecules into small micropores is very slow. In other words, with slow thermal motion at 77 K the N_2 molecule will statistically only seldom approach the small pore aperture with the correct orientation for penetration, that is, in line with its molecule axis. Diffusion limitations at this temperature influence adsorption in ultramicropores (pores smaller than $7 \text{ \AA}$ diameter). Such materials would require time-consuming N_2 adsorption measurements and may still

have under-equilibration of measured adsorption isotherms, which will give lower than real surface areas. Such errors can usually be avoided by using CO_2 adsorption analysis at 273 K . The saturation pressure of CO_2 at 0°C is very high ($\sim 26141 \text{ Torr}$), so that low relative pressure measurements for the micropore analysis are achieved in the range of moderate absolute pressures ($1\text{--}760 \text{ Torr}$). At 273 K CO_2 molecules can more easily access ultramicropores than N_2 at 77 K .³⁰ The kinetic diameters of the used gases were $3.64 \text{ \AA}$ for N_2 , $3.3 \text{ \AA}$ for CO_2 , $2.9 \text{ \AA}$ for H_2 and $3.8 \text{ \AA}$ for CH_4 . For activated **1** it still required higher CO_2 pressure to enforce a significant CO_2 uptake. The carbon dioxide high pressure adsorption measurement up to 17 bar gave a gas uptake of 39 mg CO_2 per gram compound **1** (corresponding to 1 mol CO_2 per formula unit of $[\text{La}_2(\text{bpda})_3]$, that is, $\{[\text{Ln}_2(\text{bpda})_3] \cdot \text{CO}_2\}_n$) (Fig. S50). In the degassing process to 0 bar over 40 % of the adsorbed carbon dioxide was retained (16 mg) in **1**, corresponding to 0.4 mol CO_2 per formula unit of $[\text{La}_2(\text{bpda})_3]$ (Fig. S50 in ESI[†]). We suggest that the high affinity of the coordinatively unsaturated open metal site on La1 (to which a water molecule was coordinated) to oxygen atoms leads to chemisorption, that is, coordination of carbon dioxide molecules to every second La1 atom. Thereby, we also explain the low carbon dioxide (at 273 K) up to 1 bar. The CO_2 molecules can block the pore mouths by chemisorption to La1 and thereby prevent a further access of carbon dioxide molecules at low pressure.

The same retention effect could be observed in solvent vapor ad- and desorption measurements. For methanol and water vapor, activated **1** shows an uptake of 16 mg/g and 51 mg/g , corresponding to 0.5 mol MeOH and 3 mol H_2O per formula unit of $[\text{La}_2(\text{bpda})_3]$, respectively (Fig. S51 and Fig. S53 in ESI[†]). Desorption at 10^{-2} mbar and 293 K retains 70 % of the adsorbed methanol molecules and 50 % of the adsorbed water molecules remain in $[\text{La}_2(\text{bpda})_3]$. Thus, high vacuum and heating is required to remove the coordinated molecules, analogous to the activation step at 200°C .

The small CH_3OH uptake relative to H_2O may be explained by the larger molecule size and pore blocking effects with slow diffusion kinetics. The CH_3OH molecules may coordinate to the unsaturated La1 at and near the pore mouths so that the first entering guest molecules slow down further guest uptake of larger molecules (cf. low and high pressure CO_2 adsorption).

Luminescence and magnetism

The solid state luminescence spectra of the free ligand, H_2bpda and visible-light emitting compounds europium- and terbium-compounds **6** and **8**, were recorded at room temperature and are depicted in Fig. 10a. H_2bpda exhibited a broad emission band with the peak maximum at around 434 nm , when excited at 365 nm , which imparts a blue color (Fig. 10b). Compound **6**, exhibited the emission band of the ligand and the characteristic emission peaks of europium(III) cations when excited at the ligand excitation

band ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$), which indicate that the bpda^{2-} ligand acts as an antenna ligand for europium(III) ions. The most intense transition is observed at 616 nm, corresponding to the hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition, which is responsible for the red color of compound **6**, under UV irradiation (Fig. 10b). The peaks at 579, 592, 651 and 698 nm result from the deactivation of the excited $^5\text{D}_0$ state to the ground $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_3$ and $^7\text{F}_4$ levels, respectively. When excited at the ligand excitation band ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$), the emission peaks of terbium(III) cations in compound **8** are found to overlap with the strong ligand emission band, implying that the ligand, bpda^{2-} , is a poor sensitizer for terbium(III) ions. The peaks at 488, 544, 584 and 621 nm arise due to the radiative deactivation of the excited $^5\text{D}_4$ state to the corresponding/different ground $^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4$ and 3 , respectively) levels of terbium(III) ions. The peak at 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) gives the green color to compound **8** (Fig. 10b).

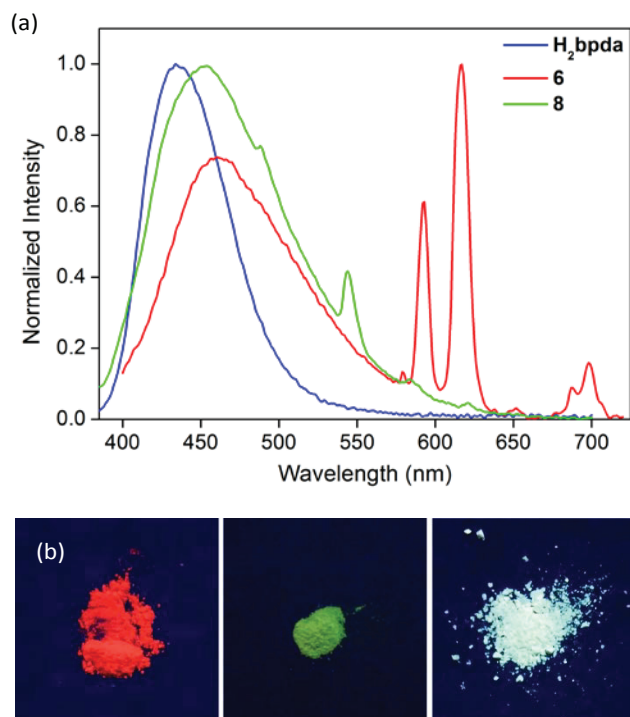


Fig. 10 (a) Solid-state room temperature emission spectra of compound **6** (red) and compound **8** (green) along with the spectrum of the free ligand H_2bpda (blue). Spectra with peak assignments for **6** and **8** are given in Fig. S53 and Fig. S54 in ESI†. (b) Images of the compounds under UV-irradiation red for **6**, green for **8** and blue for H_2bpda .

We have decided not to examine magnetic properties, because it is known that bridging carboxyl groups mediate only a very weak magnetic exchange interaction between lanthanide(III) ions and therefore the lanthanide(III) ions display essentially single-ion behavior.³¹

Conclusions

We have presented fifteen novel isostructural 3D lanthanide metal-organic frameworks with the 4,4'-biphenyldiacetate (bpda^{2-}) ligand of formula $[\text{Ln}_2(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Despite its flexibility the linker just shows one coordination motif towards Ln^{3+} . The triply chelating-bridging (η^2, η^1) coordination of three carboxylate groups between each two lanthanide atoms gives a zig-zag chain as an infinite one-dimensional SBU. The solely triply-bridging (η^2, η^1) coordination of three carboxylate groups in the infinite chain is a variant of previous infinite one-dimensional Ln-carboxylate SBUs which also featured simple bridging (η^1, η^1) carboxylate groups. The 3D metal-ligand arrangement gives a channel structure with coordinated aqua ligands and lattice water molecules in these channels. The water molecules in these channels can be reversibly removed in vacuum without observing a phase transition by powder X-ray diffraction. The dehydrated material **1** is hygroscopic and shows a water uptake of about 2.5 mol/mol MOF under ambient air (about 60–70% humidity). Full water uptake to the crystallographically seen 3.0 mol/mol MOF could be achieved at 100% humidity during water sorption experiments. The small channel cross-section of $\sim 1.6 \times 3 \text{ \AA}^2$ prevents gas adsorption at low pressures up to 1 bar. CO_2 adsorption was enforced at higher pressures up to 17 bar to $\{[\text{Ln}_2(\text{bpda})_3] \cdot \text{CO}_2\}_n$ from which about 40% of the CO_2 was retained upon desorption. Furthermore the framework is robust against different solvents and thermal stress. We will expand this work to longer linkers and try to increase the pore size for better accessibility of the unsaturated Lewis-acid lanthanide sites. Such open lanthanide organic frameworks would be interesting for size- and shape-selective catalysis of organic reactions catalyzed by lanthanides

Acknowledgements

The work was supported in part by BMBF project OptiMat 03SF0492C. We thank Dr. Christian Reichenbach from Quantachrome GmbH Leipzig for the high pressure hydrogen adsorption measurement of compound **1**.

Notes and references

- 1 S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2490–2509; O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705–714; C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366–2388; O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1166–1175.
- 2 A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 58–67; K. Sumida, C. M. Brown, Z. R. Herm, S. Chavan, S. Bordiga and J. R. Long, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1157–1159; D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa and J. Groll, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 410–416; D. Q. Yuan, D. Zhao, D. F. Sun and H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5357–5361; M. P. Suh, H.

- J. Park, T. K. Prasad and D. W. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 782-835.
- 3 J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena and H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1791-1823; M. Fischer, F. Hoffmann and M. Fröba, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 4382-4396; M. G. Plaza, A. F. P. Ferreira, J. C. Santos, A. M. Ribeiro, U. Müller, N. Trukhan, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **157**, 101-111; G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi and J. S. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 550-562; S. Chaemchuen, N. Al. Kabir, K. Zhouab and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9304-9332.
 - 4 J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459; F. J. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Q. Ma and W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15390-15398; A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkovc and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6804-6849; J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn and F. X. Llabres i Xamena, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 361-378.
 - 5 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. Henninger, C. Janiak and S. K. Henninger, *Chimia*, 2013, **67**, 419-424; C. Janiak and S. K. Henninger, *Nachr. Chemie*, 2013, **61**, 520-523; S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2625-2634; J. Ehrenmann, S. K. Henninger and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 471-474; F. Jeremias, S. K. Henninger and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9708-9710; F. Jeremias, V. Lozan, S. Henninger and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15967-15973; F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 24073-24082; D. Fröhlich, S. K. Henninger and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15300-15304.
 - 6 L. Ma, O. R. Evans, B. M. Foxman and W. Lin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5837-5840; T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1651-1657; M. D. Allendorf, C. A. Bauer, S. K. Bhakta and R. J. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330-1352; B. Chen, S. Xiang and G. Qian, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1115-1124; J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Paz and D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 926-940; Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1126-1162; J. Heine and K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9232-9242; L. V. Meyer, F. Schönfeld and K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8093-8108; A. Jamali, A. A. Tehrani, F. Shemirani and A. Morsali, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9193-9200.
 - 7 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle and G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1540-1543; S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334-2375; K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen and C. Wickleder, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 655-659.
 - 8 S. V. Eliseeva and J. C. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 189-227; K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.
 - 9 J. Cross, M. Lauz, P. Badger and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16278-16279; P. Lima, M. Nolasco, F. Paz, R. Ferreira, R. L. Longo, O. Malta and L. D. Carlos, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 586-598; J. Wu, H. Zhang and S. Du, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3364-3374; P. R. Matthes and K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, **640**, 2847-2851.
 - 10 V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 377-395; L. Carlucci, G. Ciani and D. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 247-289; Y. Qi, F. Luo, Y. Che and J. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 606-611; O. D. Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr. A*, 2003, **59**, 515-525; O. D. Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acta Crystallogr. A*, 2003, **59**, 22-27; I. A. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 519-539; J. Yang, J. F. Ma, Y. Y. Liu and S. R. Batten, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 151-159; G. Mahmoudi and A. Morsali, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 50-51.
 - 11 S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276-288; N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 176-182; E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3947-3958.
 - 12 H. Xu, C.-S. Cao and B. Zhao, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10280-10283; Y.-T. Liang, G.-P. Yang, B. Liu, Y.-T. Yan, Z.-P. Xi and Y.-Y. Wang, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 13325-13330; R. Wang, X.-Y. Dong, H. Xu, R.-B. Pei, M.-L. Ma, S.-Q. Zang, H.-W. Hou and T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 9153-9156.
 - 13 Y.-F. Han, X.-H. Zhou, Y.-X. Zheng, Z. Shen, Y. Song and X.-Z. You, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1237-1242; P.-P. Cui, X.-D. Zhang, Y. Zhao, A.-Y. Fu and W.-Y. Sun, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 2591-2597; J. Sienkiewicz-Gromiuk and Z. Rzacynska, *J. Therm Anal Calorim.*, 2013, **112**, 877-884.
 - 14 J. Sienkiewicz-Gromiuk, H. Głuchowska, B. Tarasiuk, L. Mazur and Zofia Rzacynska, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1070**, 110-116.
 - 15 R. Łyszczek, H. Głuchowska, J. Sienkiewicz-Gromiuk, L. Mazur and B. Tarasiuk, *Polyhedron*, 2015, **99**, 132-140.
 - 16 Y. Han, X. Li, L. Li, C. Ma, Z. Shen, Y. Song and X. You, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10781-10787.
 - 17 N. Masciocchi, S. Galli, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, B. Seyyedi, C. Lamberti and S. Bordiga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7902-7904.
 - 18 G. M. Sheldrick, SADABS; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1996.
 - 19 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 2008, **64**, 112-122.
 - 20 J. Newman, *Acta Crystallogr. D*, 2006, **62**, 27-31.
 - 21 M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2005, Thieme Verlagsgruppe, Stuttgart, Germany.
 - 22 G. V. Romanenko, N. V. Podberezhskaya, V. V. Bakakin and Y. G. Sakharova, *Zh. Strukt. Khim. (Russ. J. Struct. Chem.)*, 1980, **21**, 120-123; M. R. Tuter, D. G. Parsons, D. L. Hughes, G. de Paoli, G. Bombieri and F. Benetollo, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **110**, 215-223; H. B. Kerfoot, G. R. Choppin and T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 787-790; J. C. Trombe and S. Romero, *Solid State Sciences*, 2000, **2**, 279-283; L. Sun, Y. Li, Z. Liang, J. Yu and R. Xu, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12790-12796.
 - 23 D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, 2013, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom; H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee and D. R. Turner, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 394-411.
 - 24 C. Heering, B. Nateghi and C. Janiak, *Crystals*, 2016, **6**, 22; J. K. Maclaren, J. Sanchiz, P. Gili and C. Janiak, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1596-1609; J. K. Maclaren and C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **389**, 183-190; T. Dorn, A. C. Chamayou and C. Janiak, *New. J. Chem.*, 2006, **30**, 156-167.
 - 25 J. C. Grivel, Y. Zhao, M. J. Suarez Guevara and A. Watenphul, *Thermochimica Acta*, 2015, **612**, 1-9; W. Brzyska and A. Kula, *Thermochimica Acta*, 1994, **239**, 127-136; W. Brzyska, A. Król and M. M. Milanova, *Thermochimica Acta*, 1990, **161**, 95-103.

- 26 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519-13526.
- 27 C. J. Kepert and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 1999, 375-376.
- 28 S.-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa and T. Nakamura, *Progress Polym. Sci.*, 2009, **34**, 240-279.
- 29 A. J. Fletcher, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert and K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10001-10011.
- 30 T. Zhao, L. Cuignet, M. M. Dîrtu, M. Wolff, V. Spasojevic, I. Boldog, A. Rotaru, Y. Garcia and C. Janiak, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 7802-7812; A. Bhunia, I. Boldog A. Möller and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14990-14999. C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6933-6937.
- 31 M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, T. López, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5456-5458; Y. Wan, L. Zhang, L. Jin, S. Gao and S. Lu, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4985-4994; H. Sugiyama, I. Korobkov and S. Gambarotta, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5771-5779; Y.-F. Han, X.-H. Zhou, Y.-X. Zheng, Z. Shen, Y. Song and X.-Z. You, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1237-1242; M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe and P. Porchers, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1616-1622.

Electronic supplementary material for

Ultramicroporous lanthanide-organic frameworks based on 4,4'-biphenyldiacetate: Synthesis, crystal structures, sorption and luminescent properties

Gamall Makhloufi^a, Biju Francis^a, Janina Dechnik,^a Alexander Strzelczyk^a, Christoph Janiak^{*,a}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

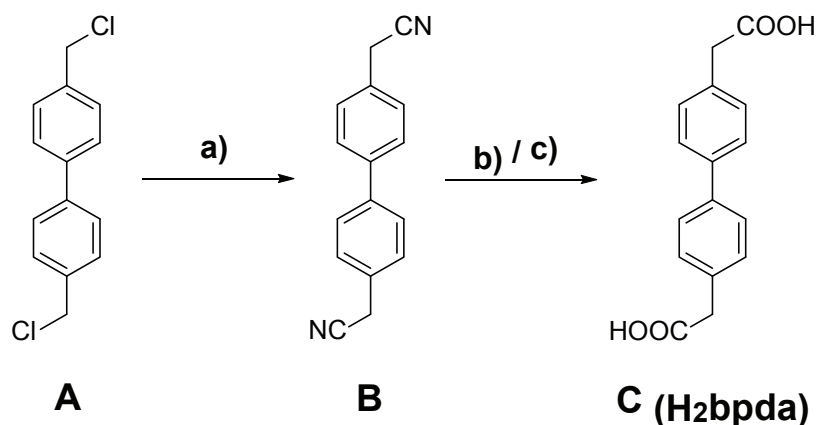
^b Permanent address: CSIR-Network of Institutes for Solar Energy, National Institute for Interdisciplinary Science & Technology (NIIST), Thiruvananthapuram-695 019, India

G. Makhloufi	Gamall.Makhloufi@hhu.de
B. Francis	bijufrancis85@gmail.com
J. Dechnk	Janina.Dechnik@hhu.de
A. Strzelczyk	Alexander.Strzelczyk@hhu.de
C. Janiak	janiak@hhu.de

Content

1.	Synthesis of 1,1'-biphenyl-4,4'-di(acetic acid)	page 2
2.	P-XRD patterns	page 3 –11
3.	IR-Spectra	page 12 – 19
4.	Thermogravimetric analysis	page 20 – 27
5.	Gas and vapor sorption isotherms	page 28 – 29
6.	Fluorescence spectroscopy	page 30
7.	Crystallographic Data	page 31 – 47

1. Synthesis of 1,1'-biphenyl-4,4'-di(acetic acid) (H₂bpda).



Scheme S1 Synthesis of species **1** (**C**): a) NaCN, DMSO, 323 K, 8 h, RT, 36 h; b) H₂SO₄/H₂O, RF, 2 h; c) NaOH/H₂O/EtOH, RF, 24 h.

- Synthesis of the Intermediate 4,4'-bis(cyanomethyl)-1,1'-biphenyl, **B**. 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (13.1 g, 52 mmol, 1 eq) **A**, was added in small portions to a suspension of NaCN (5.35 g, 0.109 mmol, 2.05 eq) in DMSO (50 mL) while stirring. While adding **A** the suspension will turn pale yellow. After adding of **A** the mixture was heated under stirring at 323 K for 8 h and afterwards stirred for 36 h at room temperature. The now orange-brown suspension was poured in iced water (500 mL) and a yellow solid precipitated, which was stirred further for 30 min. After filtration and washing with iced water (500 mL) the filter cake was dried over night at 323 °C in vacuum to afford the desired intermediate **B** (10.9 g, 90 %) (¹H-NMR (200 MHz, DMSO-D₆): σ 4.08 (s, 2H, -CH₂-), 7.44 & 7.71 (d, 8H, -CH-). EI-MS at 100 °C (M = C₁₆H₁₂N₂ (232.29) m/z (%) 232 (100) [M], 192 (78) [M - CH₂-CN], 152 (19) [M - 2x CH₂-CN]).
- Synthesis of 1,1'-biphenyl-4,4'-di(acetic acid) (**H₂bpda**), **1**. Compound **B** (10.9 g, 47 mmol) was added in small portions to half concentrated sulfuric acid (250 mL) while stirring and then refluxed for 2 h. After cooling to room temperature the suspension was poured in iced water (500 mL) and stirred for 15 min and afterwards filtered and washed with iced water (1 L) and dried in vacuum over night at 323 K. The dry compound was added to a mixture of sodium hydroxide solution (12.8 g, 0.32 mmol NaOH in 100 mL water) and ethanol (175 mL) and refluxed for 24 h. After cooling to room temperature half concentrated hydrochloric solution was added drop wise to the yellow solution to precipitate an off white solid. The suspension was diluted by addition to iced water (500 mL) and stirred for 15 min. Afterwards the precipitate was filtered and washed with iced water (1 L) and dried in vacuum over night at 323 K to afford compound **C** (11.1 g, 87 %) as an off white solid. ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-D₆): σ 3.61 (s, 4H, -CH₂-), 7.34 & 7.60 (d, 8H, -CH-), 12.36 (s, 2H, -COOH). EI-MS at 150 °C (M = C₁₆H₁₄O₄ (270.28) m/z (%) 270 (40) [M], 225 (100) [M - COOH], 211 (35) [M - CH₂-COOH], 180 (43) [M - 2x COOH], 152 (19) [M - 2x CH₂-COOH]).

2. Powder X-ray diffraction, P-XRD patterns

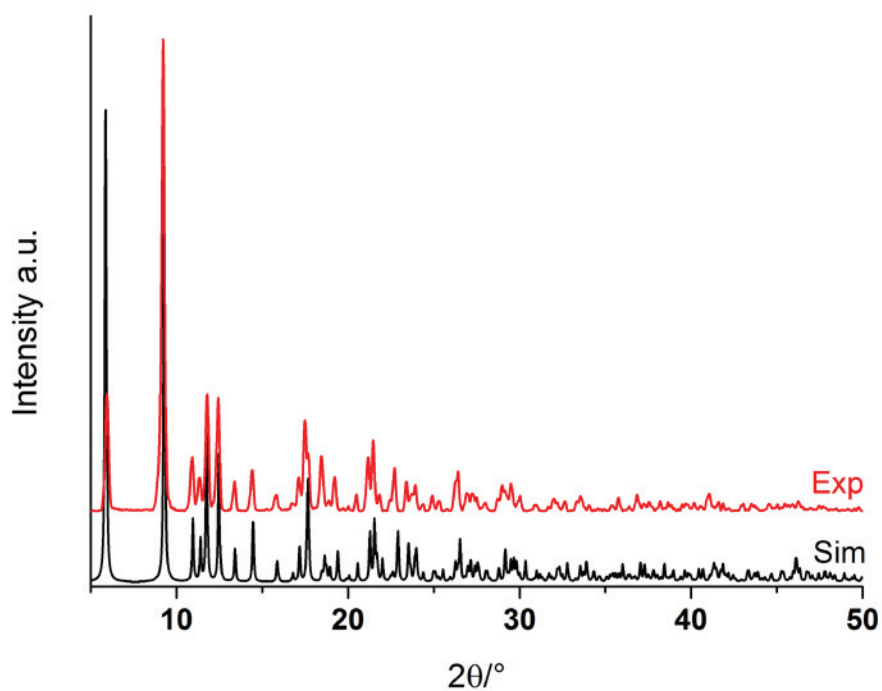


Figure S1 Powder X-ray diffractograms for compound **1** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

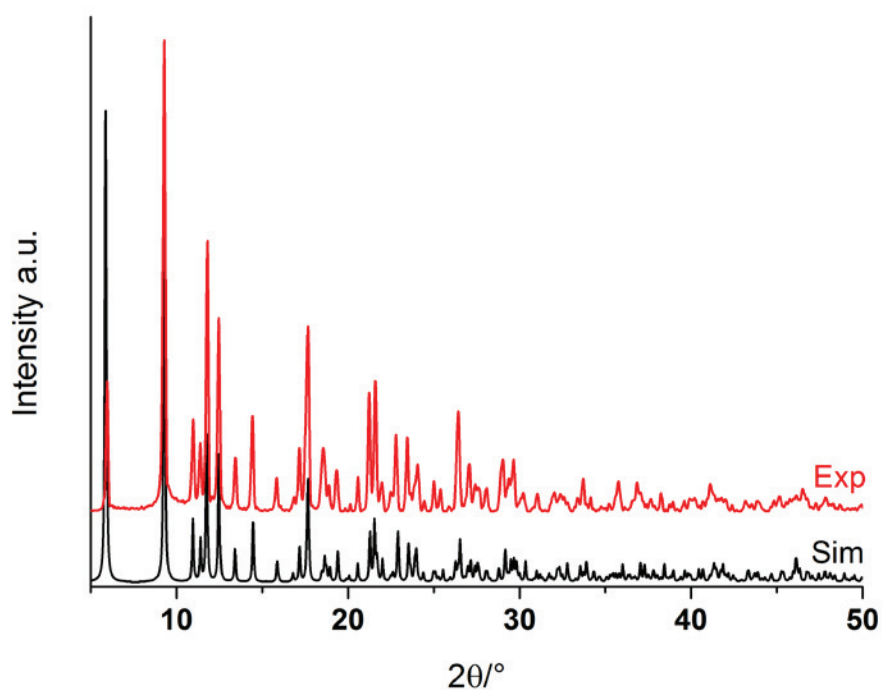


Figure S2 Powder X-ray diffractograms for compound **2** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

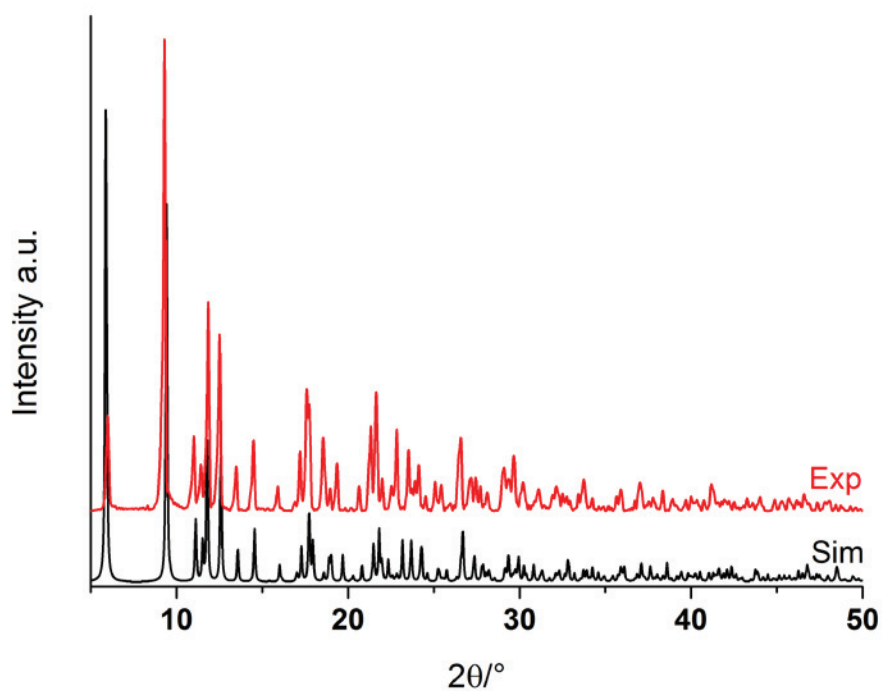


Figure S3 Powder X-ray diffractograms for compound **3** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

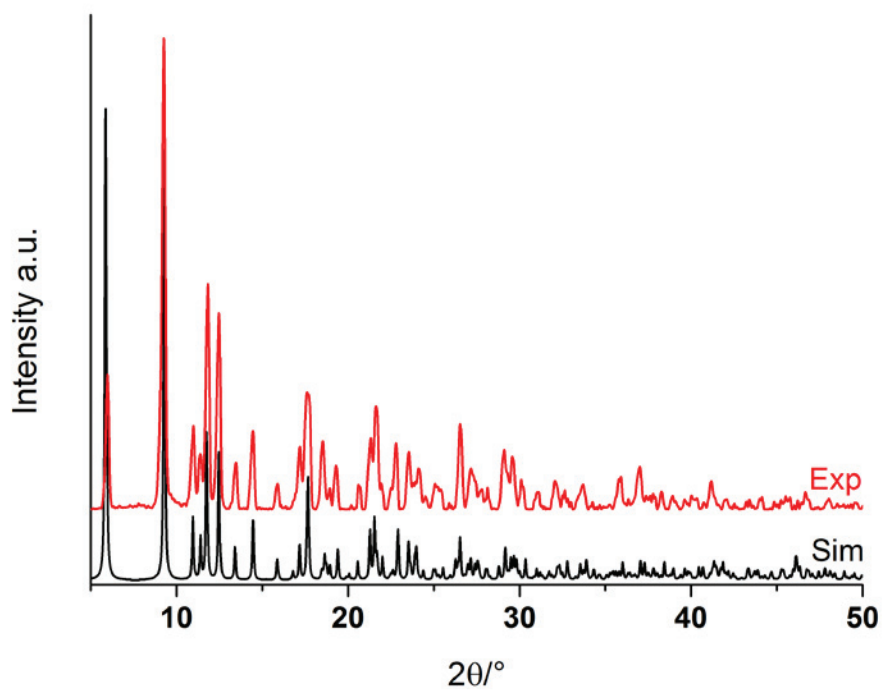


Figure S4 Powder X-ray diffractograms for compound **4** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

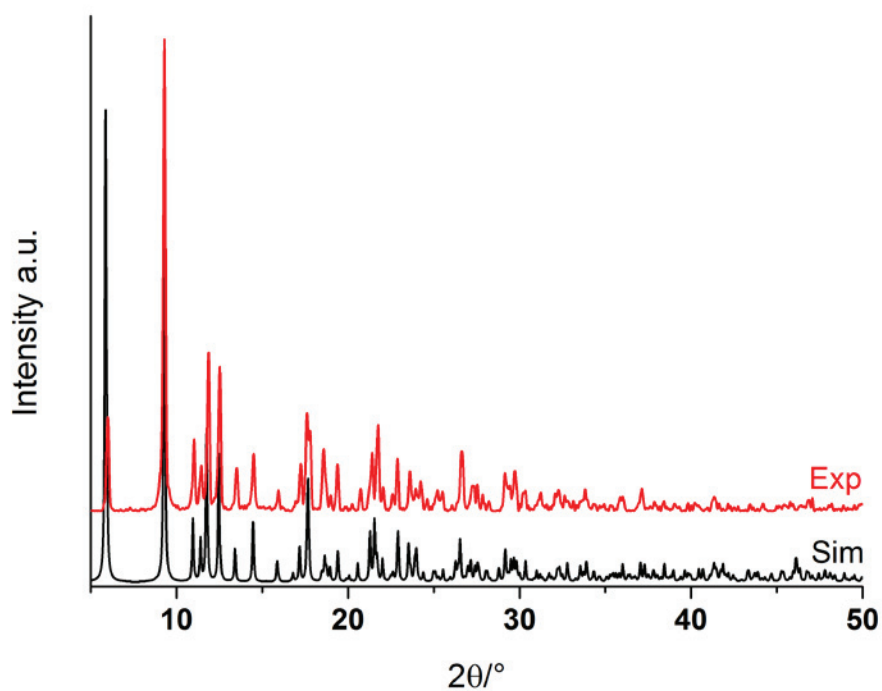


Figure S5 Powder X-ray diffractograms for compound **5** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

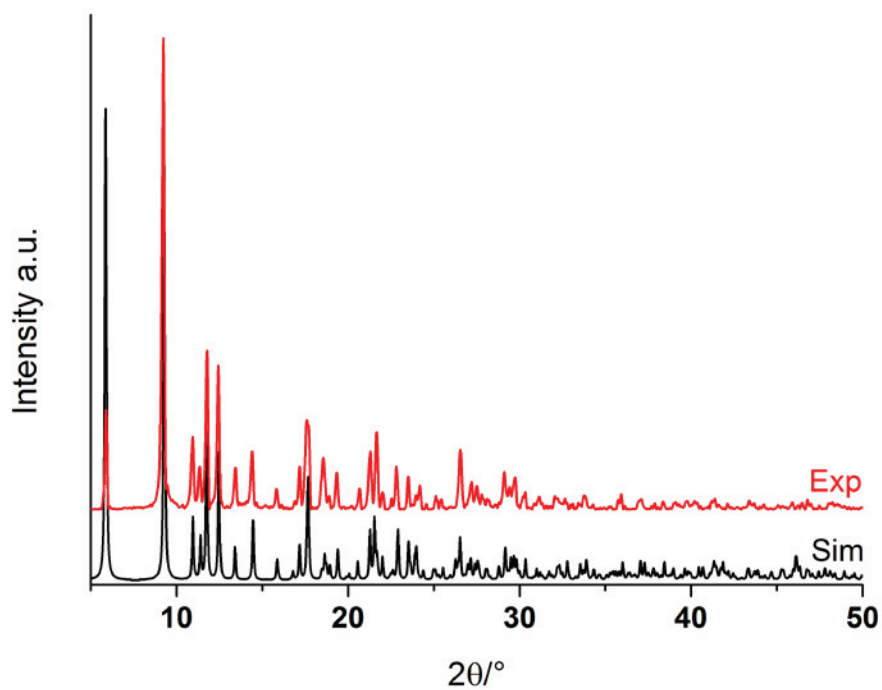


Figure S6 Powder X-ray diffractograms for compound **6** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

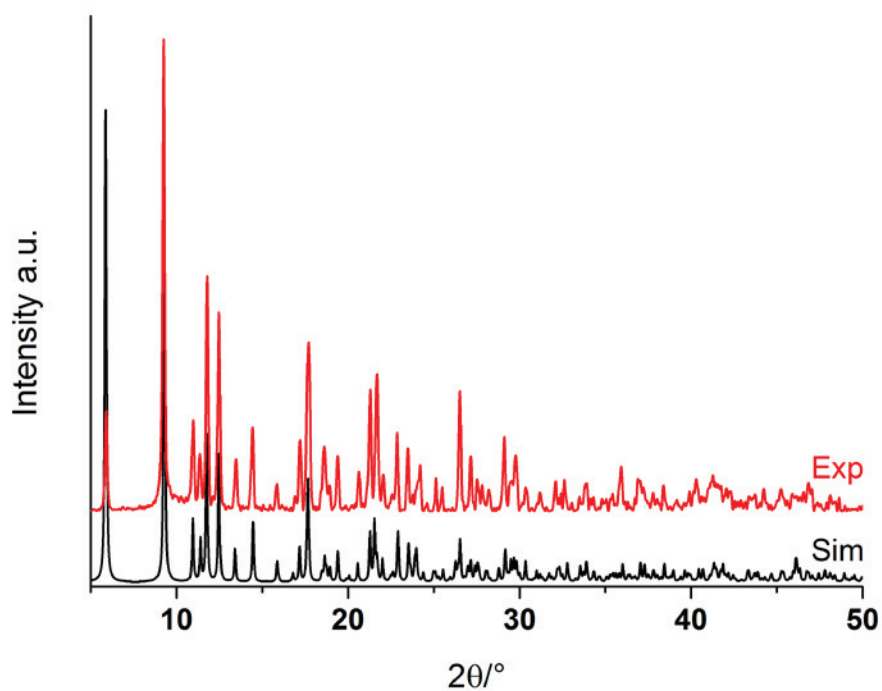


Figure S7 Powder X-ray diffractograms for compound **7** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

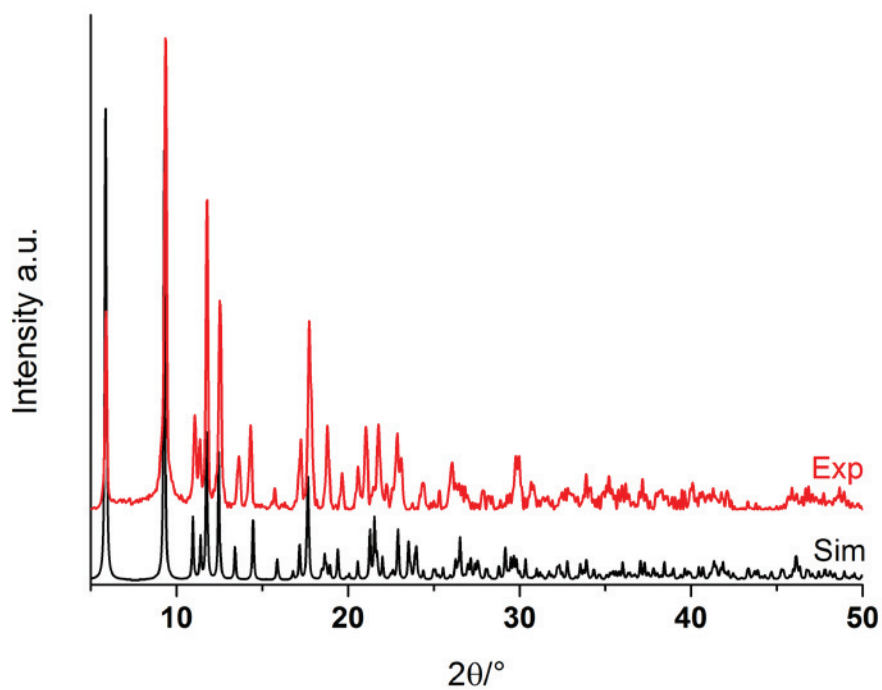


Figure S8 Powder X-ray diffractograms for compound **8** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

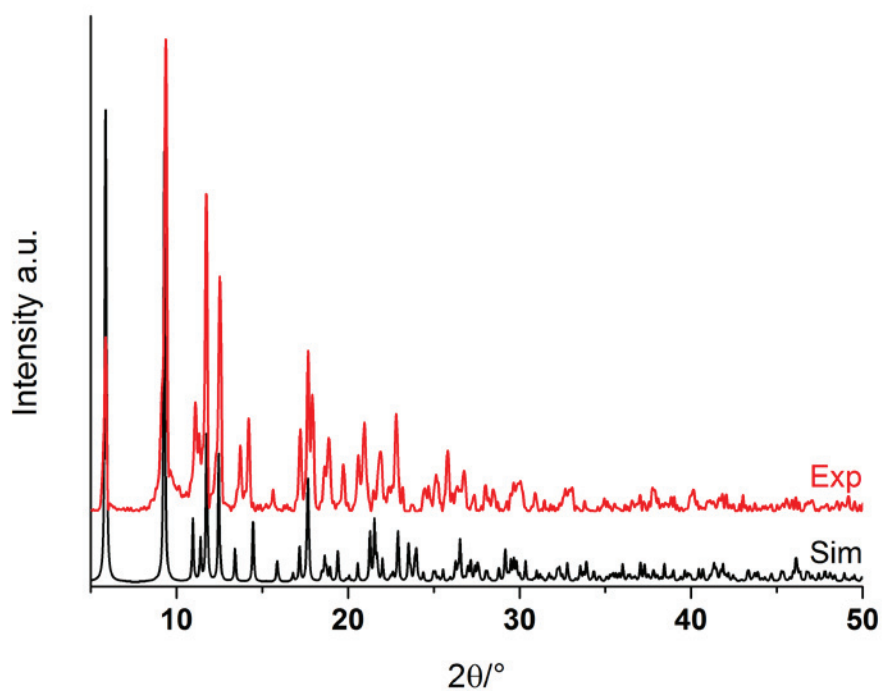


Figure S9 Powder X-ray diffractograms for compound **9** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

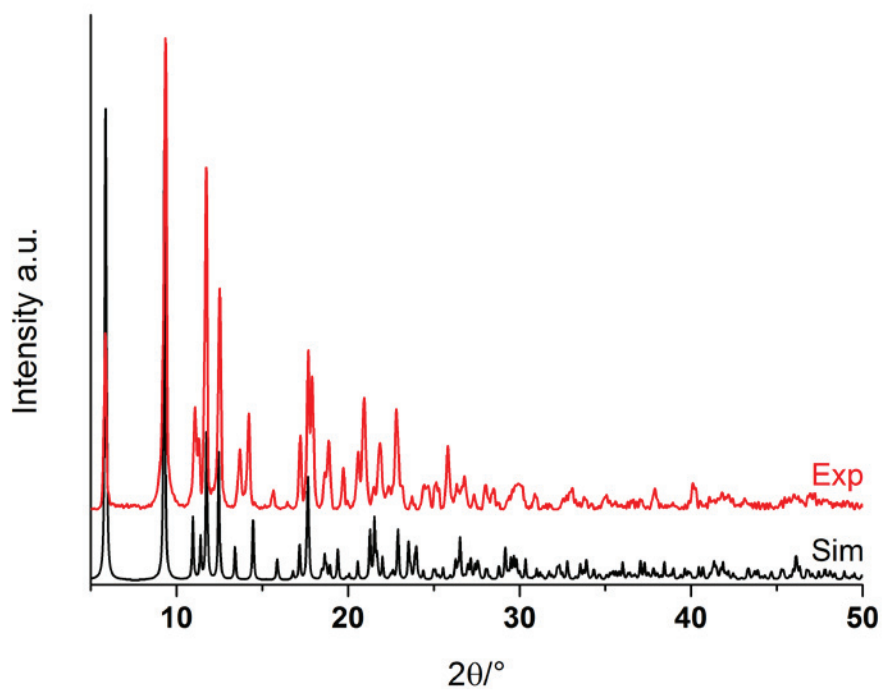


Figure S10 Powder X-ray diffractograms for compound **10** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

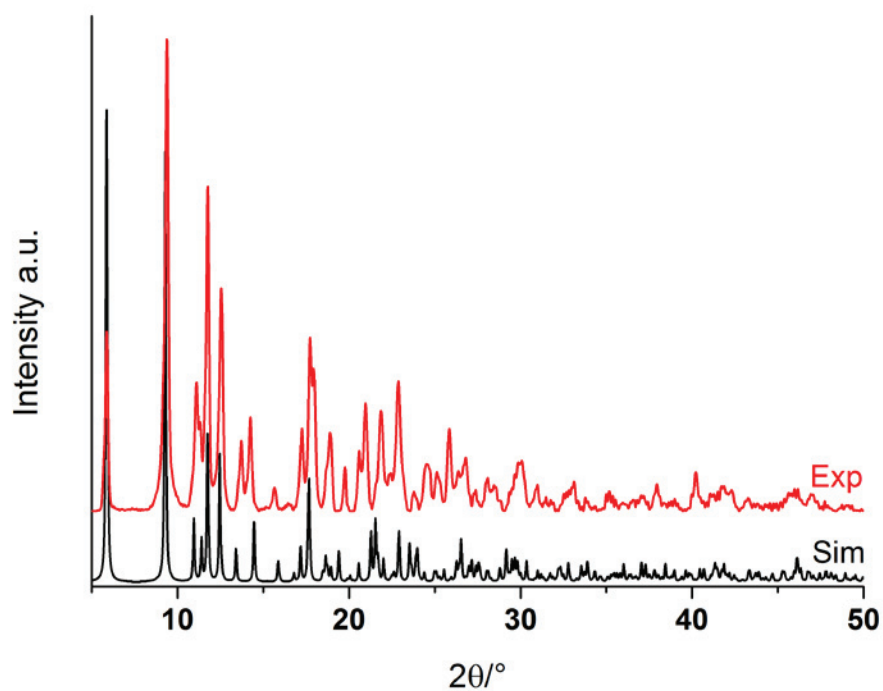


Figure S11 Powder X-ray diffractograms for compound **11** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

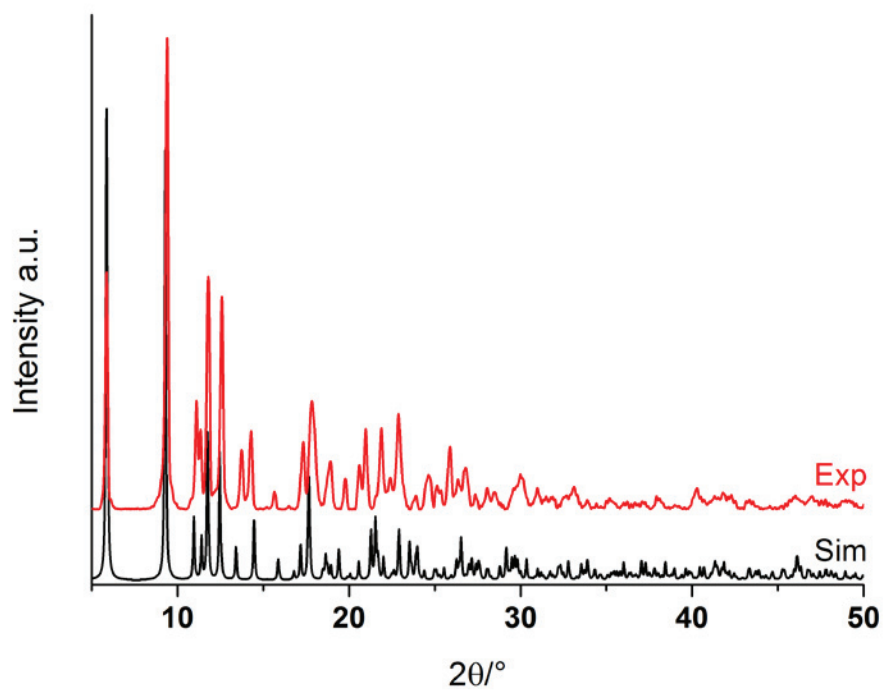


Figure S12 Powder X-ray diffractograms for compound **12** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

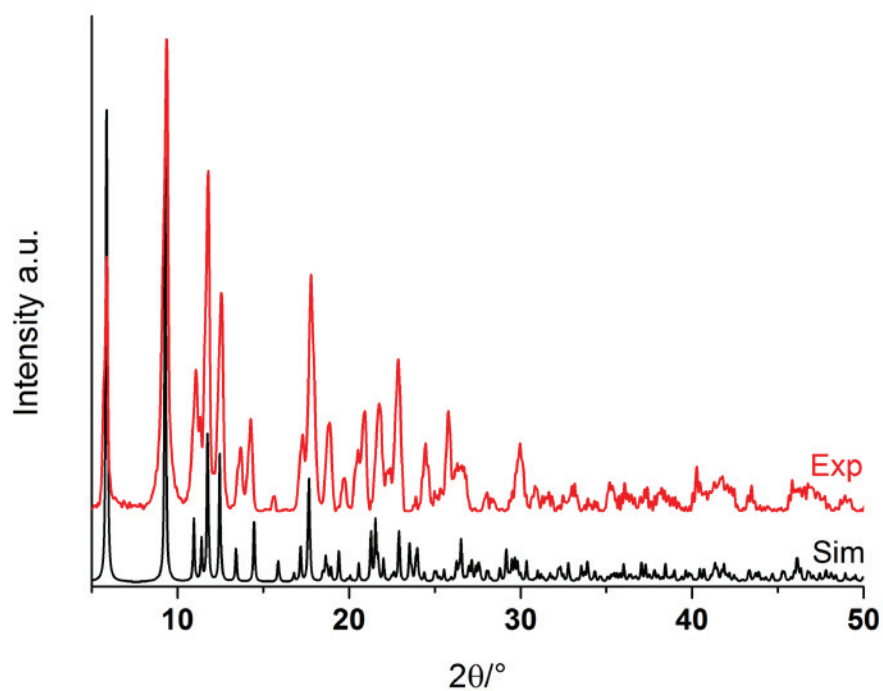


Figure S13 Powder X-ray diffractograms for compound **13** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

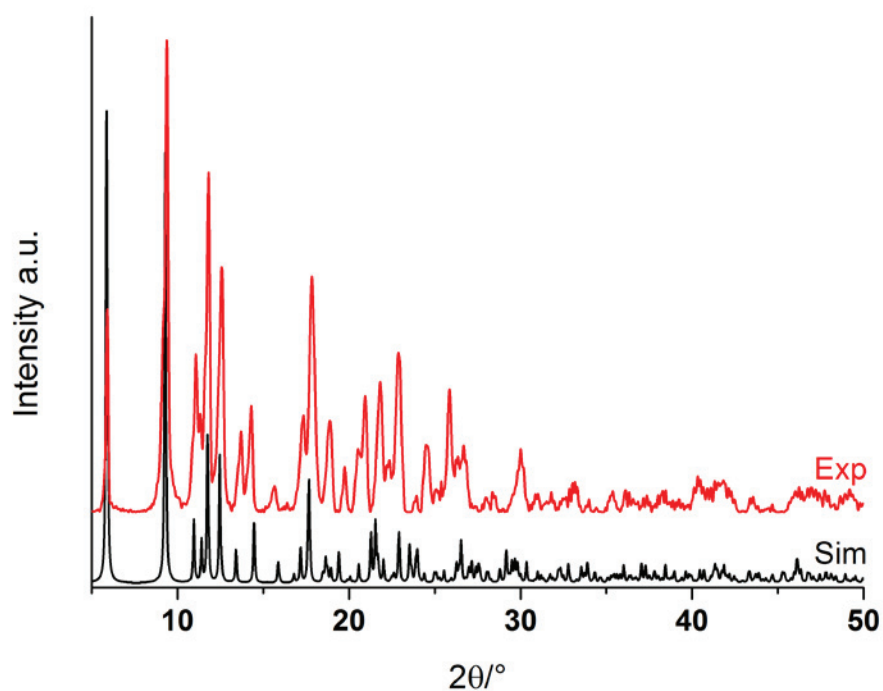


Figure S14 Powder X-ray diffractograms for compound **14** as synthesized (Exp) The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

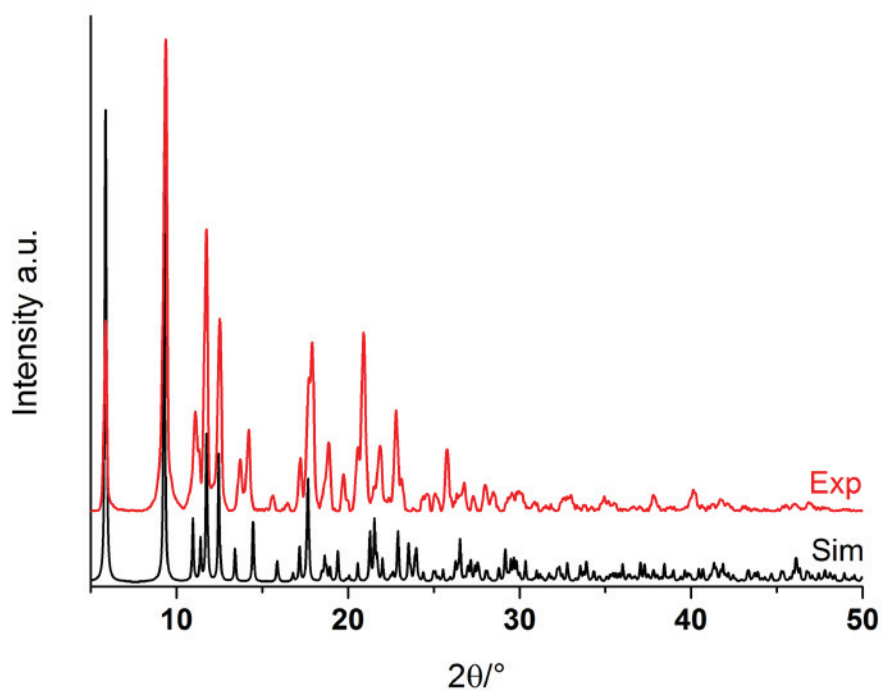


Figure S15 Powder X-ray diffractograms for compound **15** as synthesized (Exp). The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

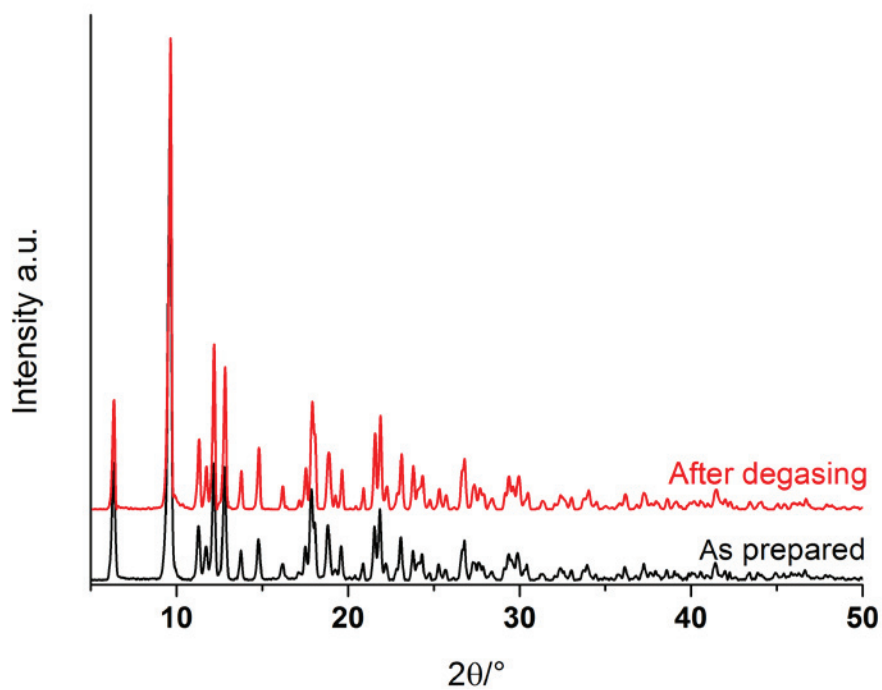


Figure S16 Powder X-ray diffractograms for compound **1** as synthesized (As prepared) and after heating at 200 °C for 3 h in vacuum (After degasing).

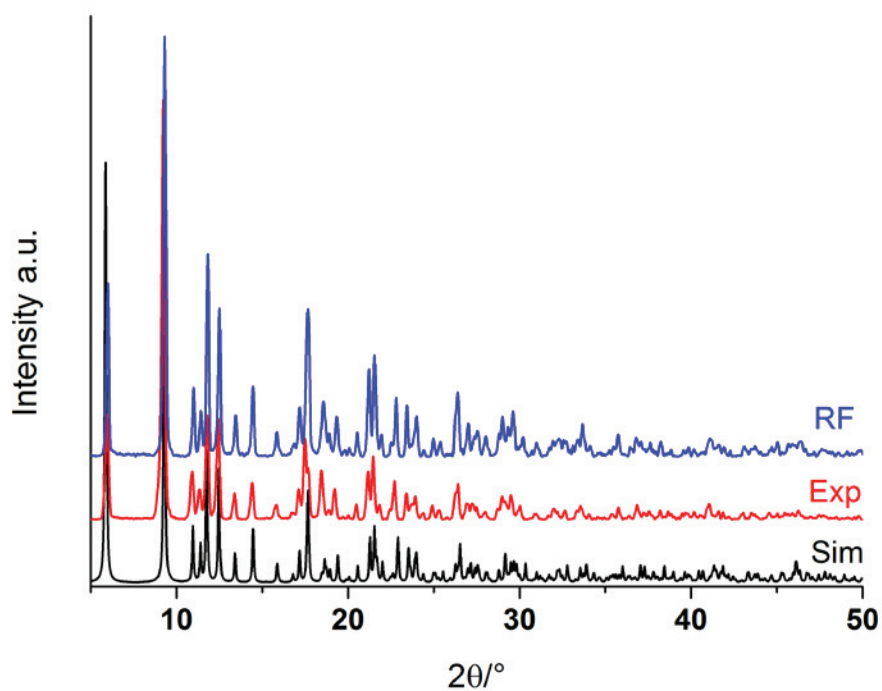


Figure S17 Powder X-ray diffractograms for compound **1** before (Exp) and after refluxing (RF) in water for 2 h in comparison with simulated diffractogram (Sim). The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

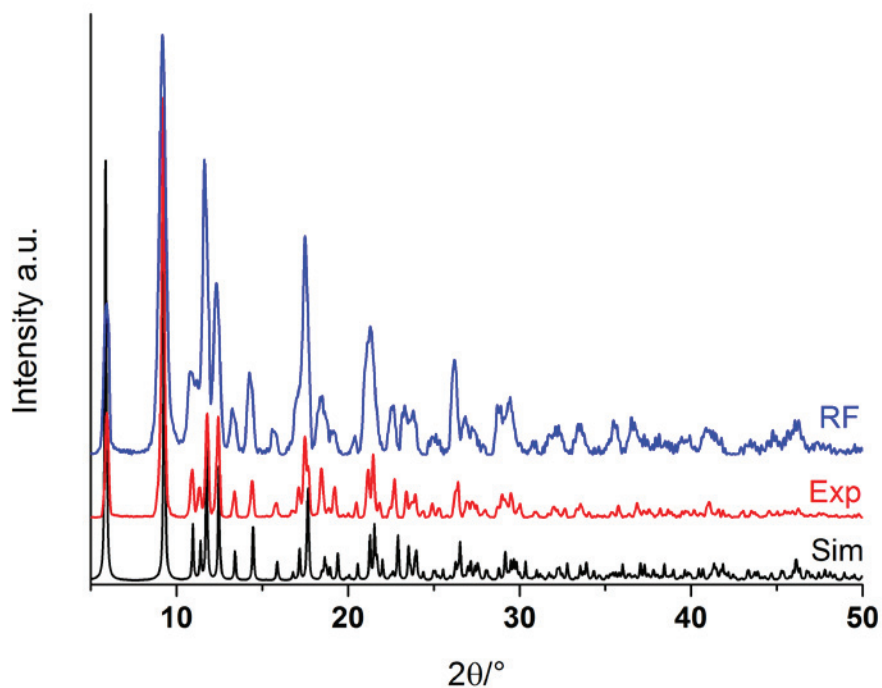


Figure S18 Powder X-ray diffractograms for compound **1** before (Exp) and after refluxing (RF) in DMF for 2 h in comparison with simulated diffractogram (Sim). The simulated diffractogram (Sim) is based on the X-ray data refinement of compound **1**.

3. IR-Spectra

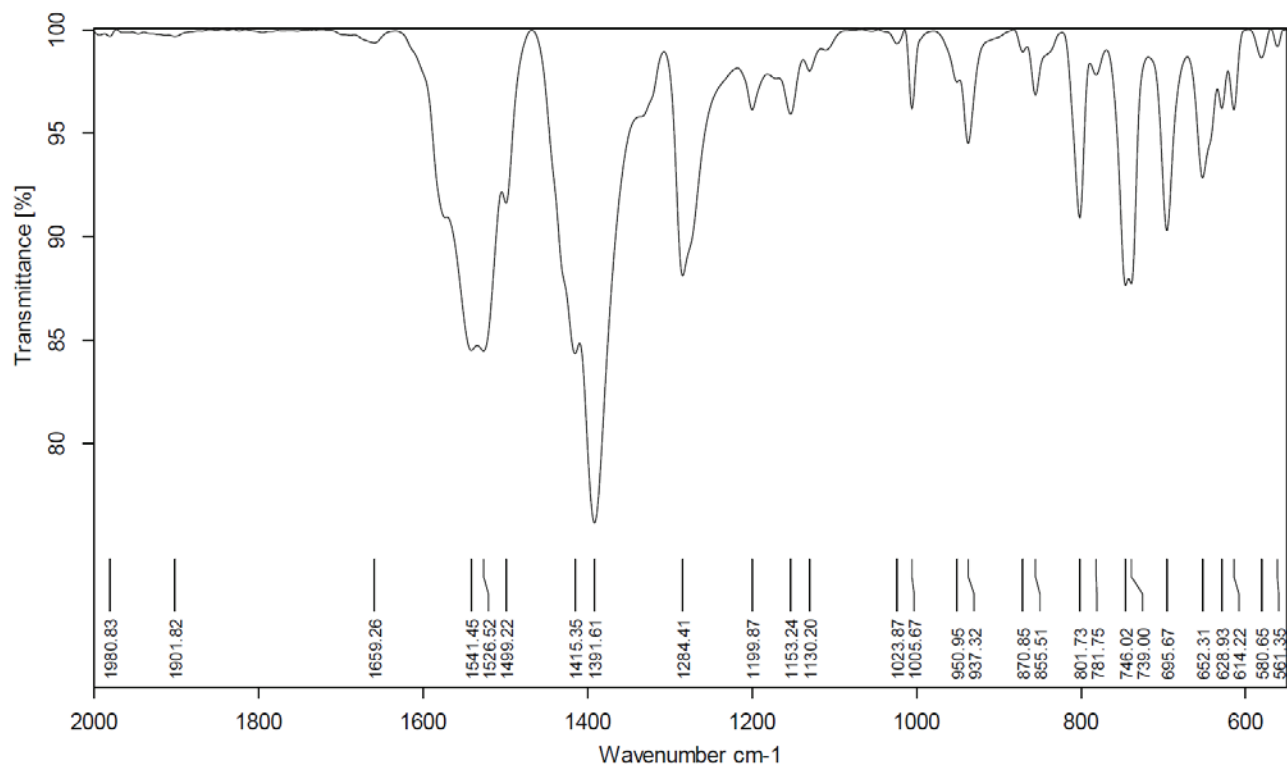


Figure S19 IR spectra of compound 1.

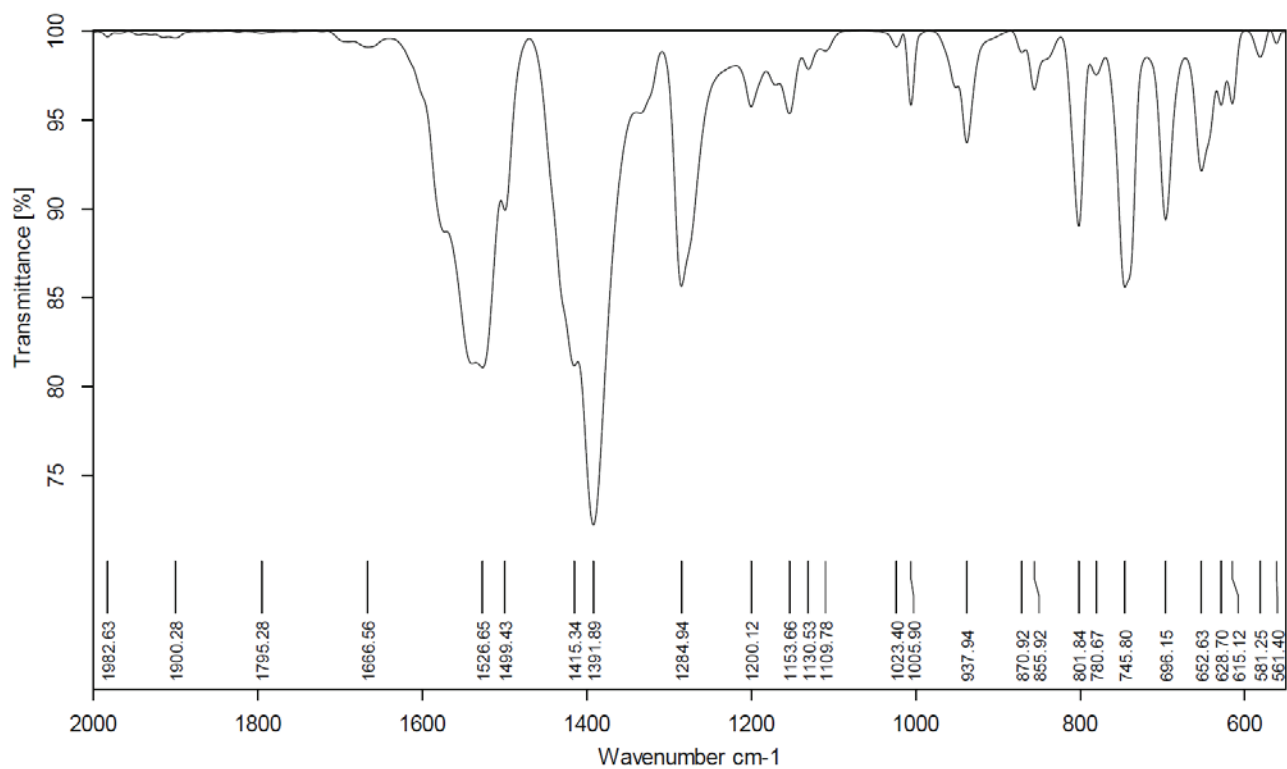


Figure S20 IR spectra of compound 2

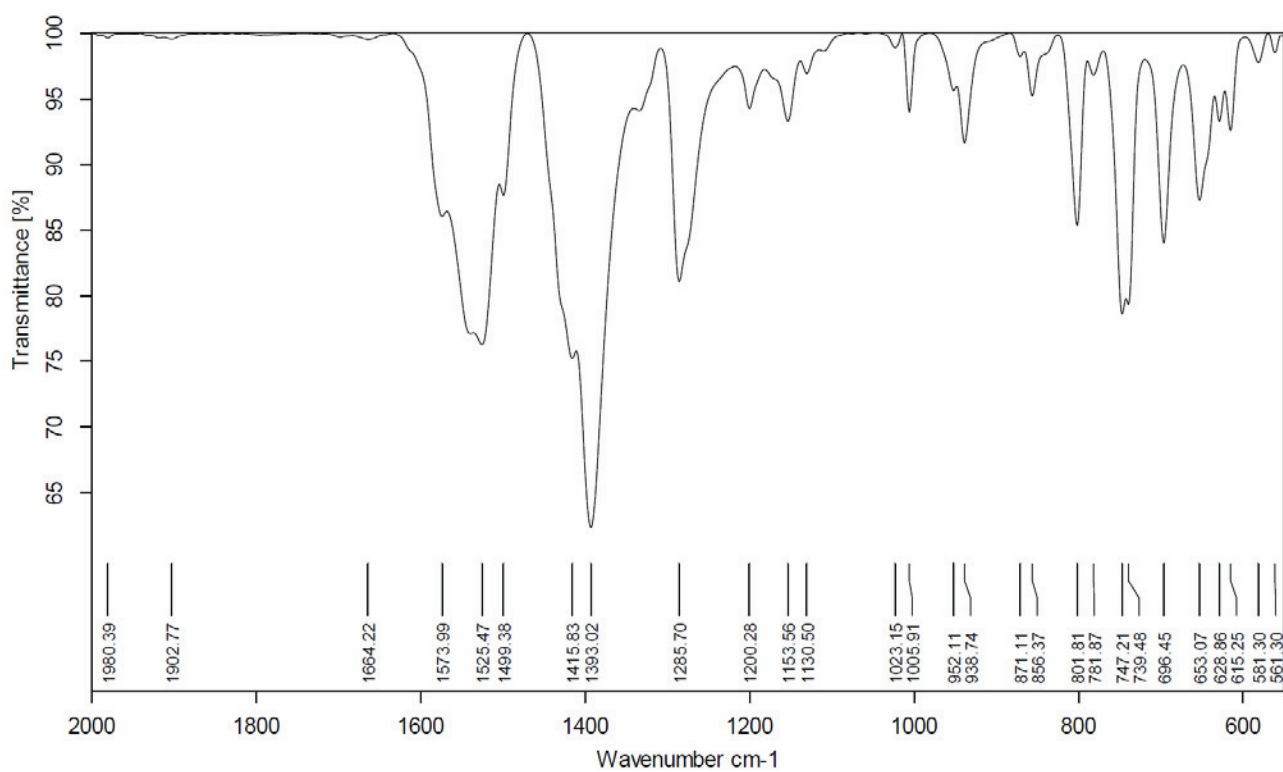


Figure S21 IR spectra of compound **3**

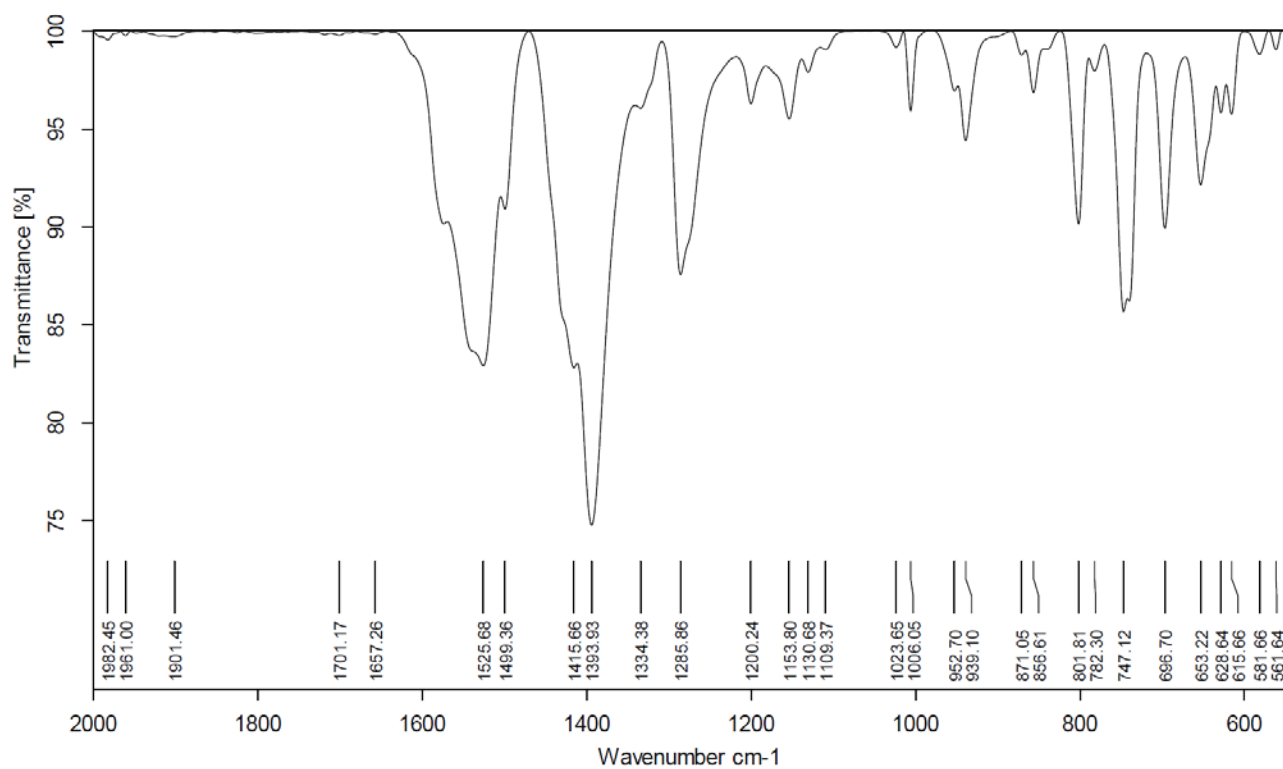


Figure S22 IR spectra of compound **4**.

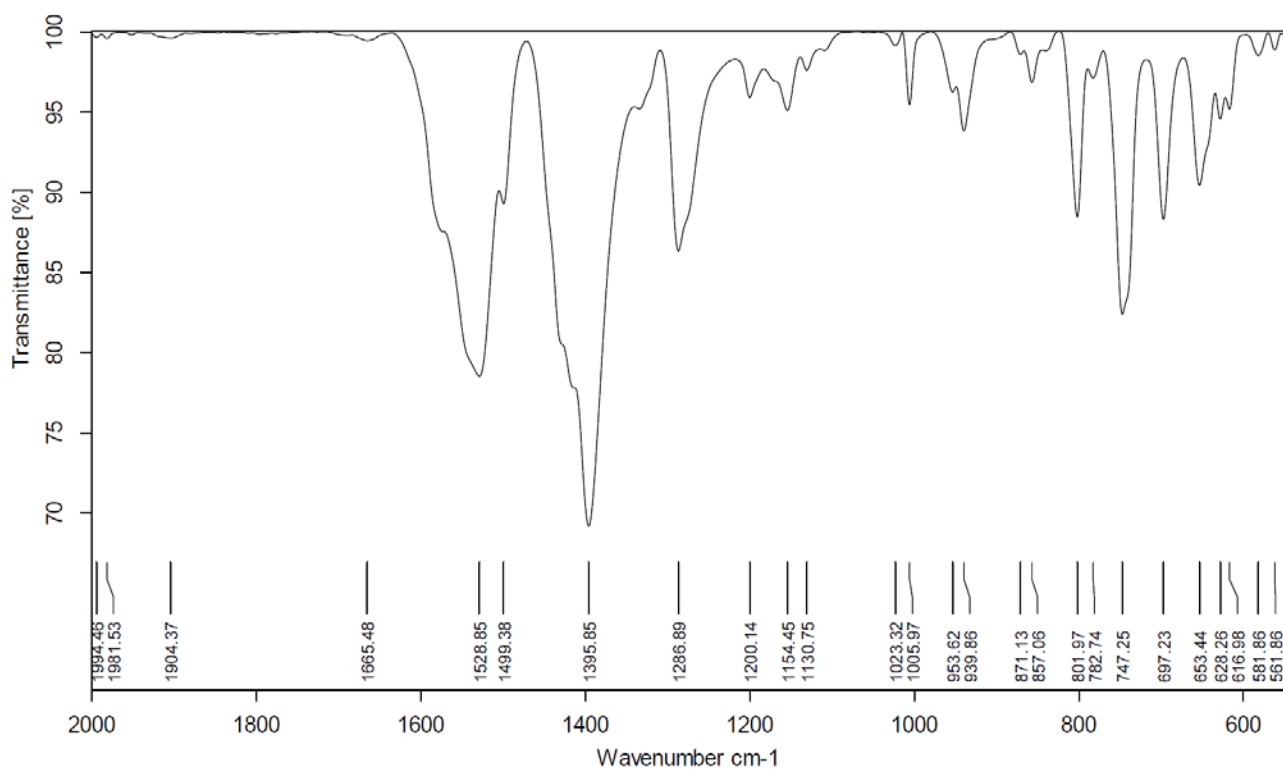


Figure S23 IR spectra of compound 5.

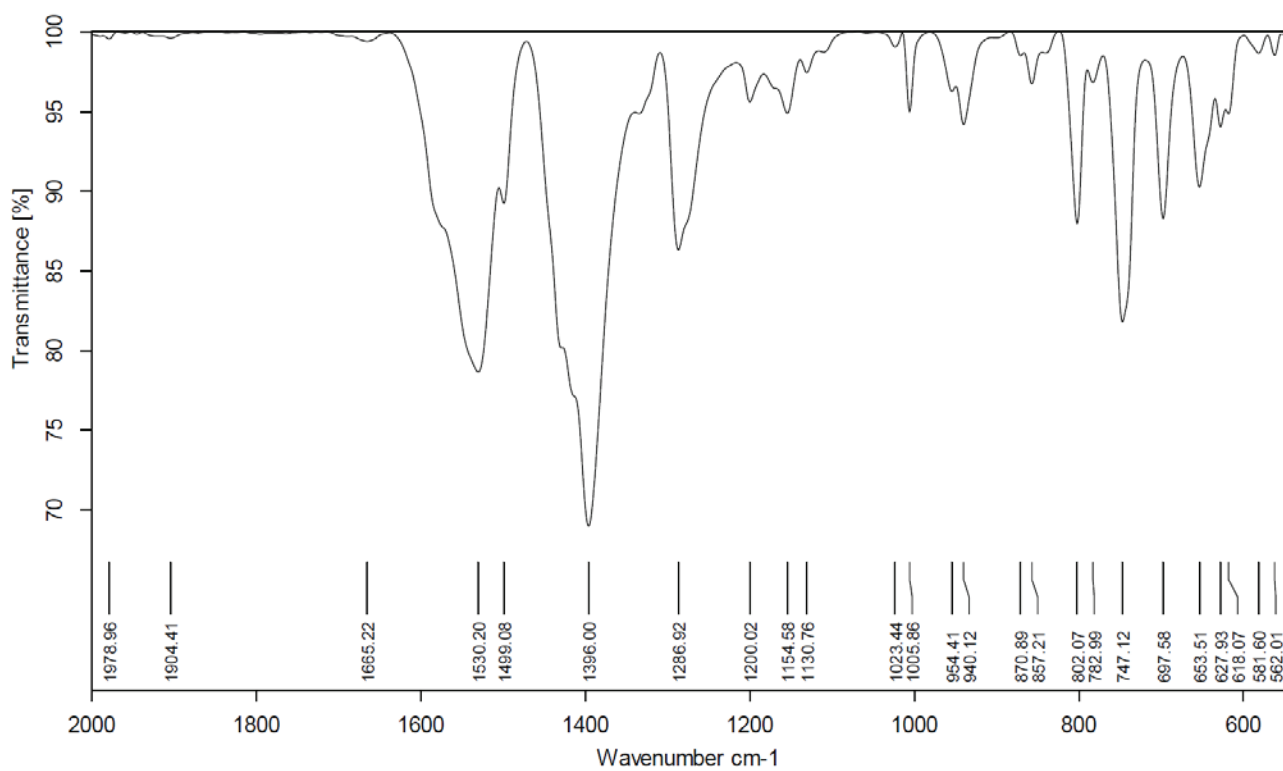


Figure S24 IR spectra of compound 6.

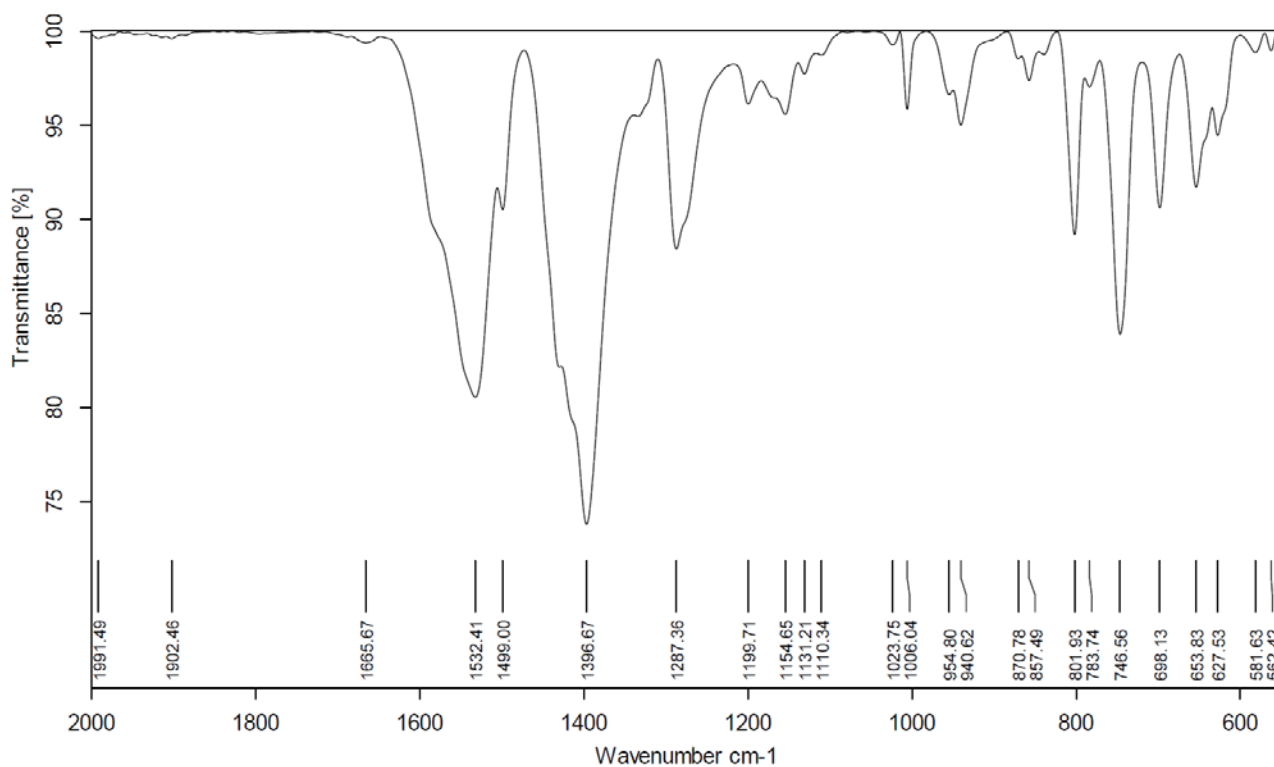


Figure S25 IR spectra of compound 7.

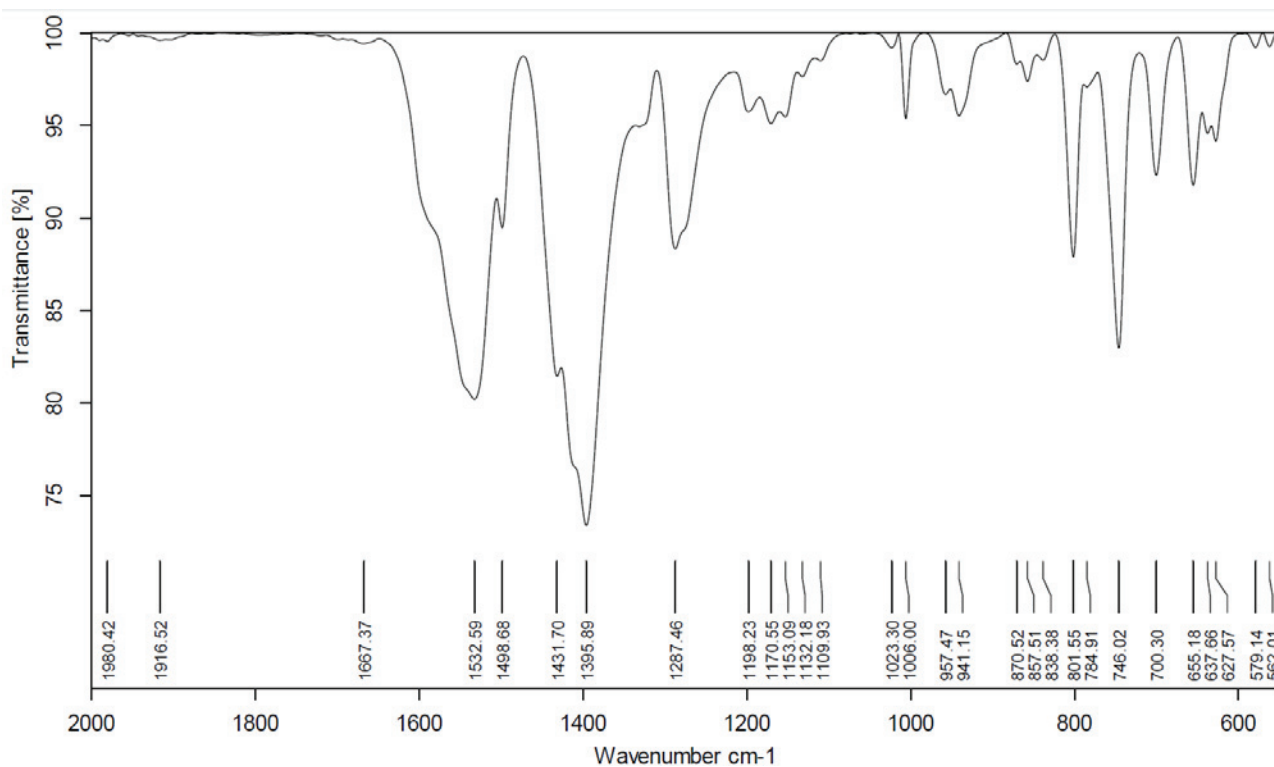


Figure S26 IR spectra of compound 8.

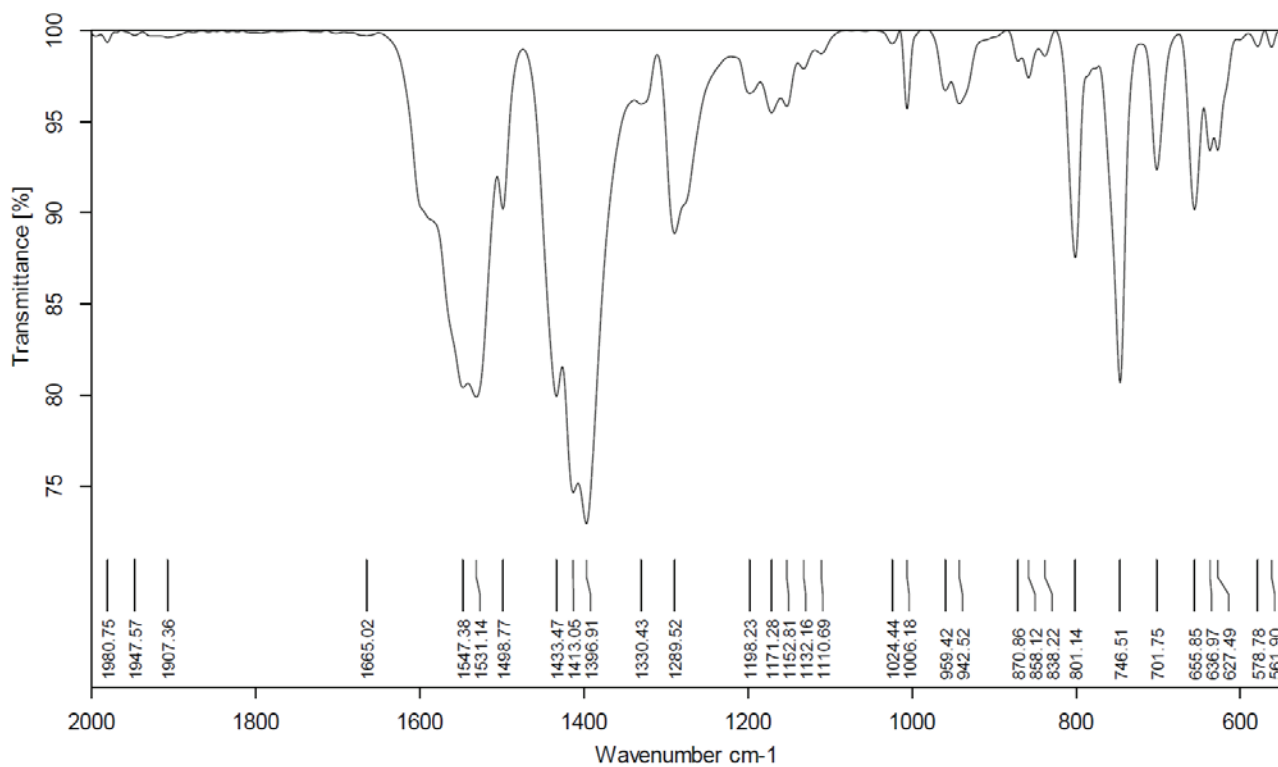


Figure S27 IR spectra of compound **9**.

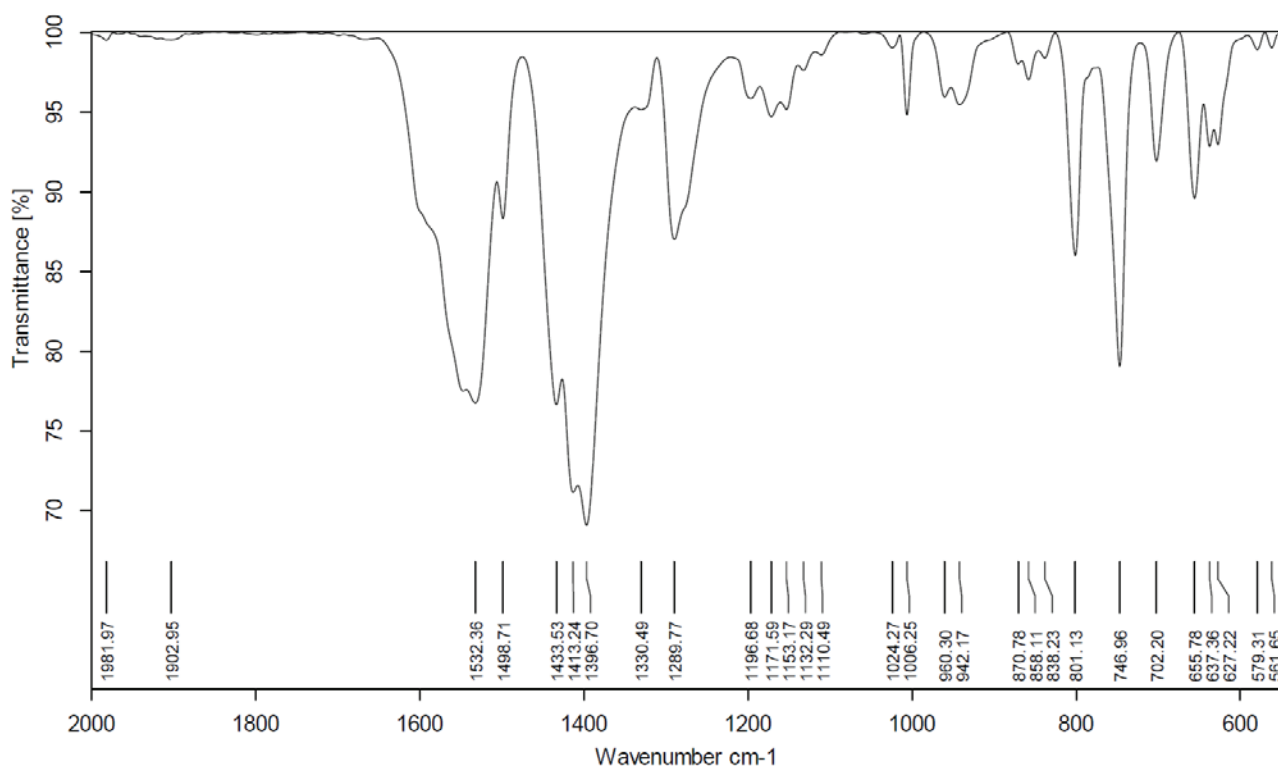


Figure S28 IR spectra of compound **10**.

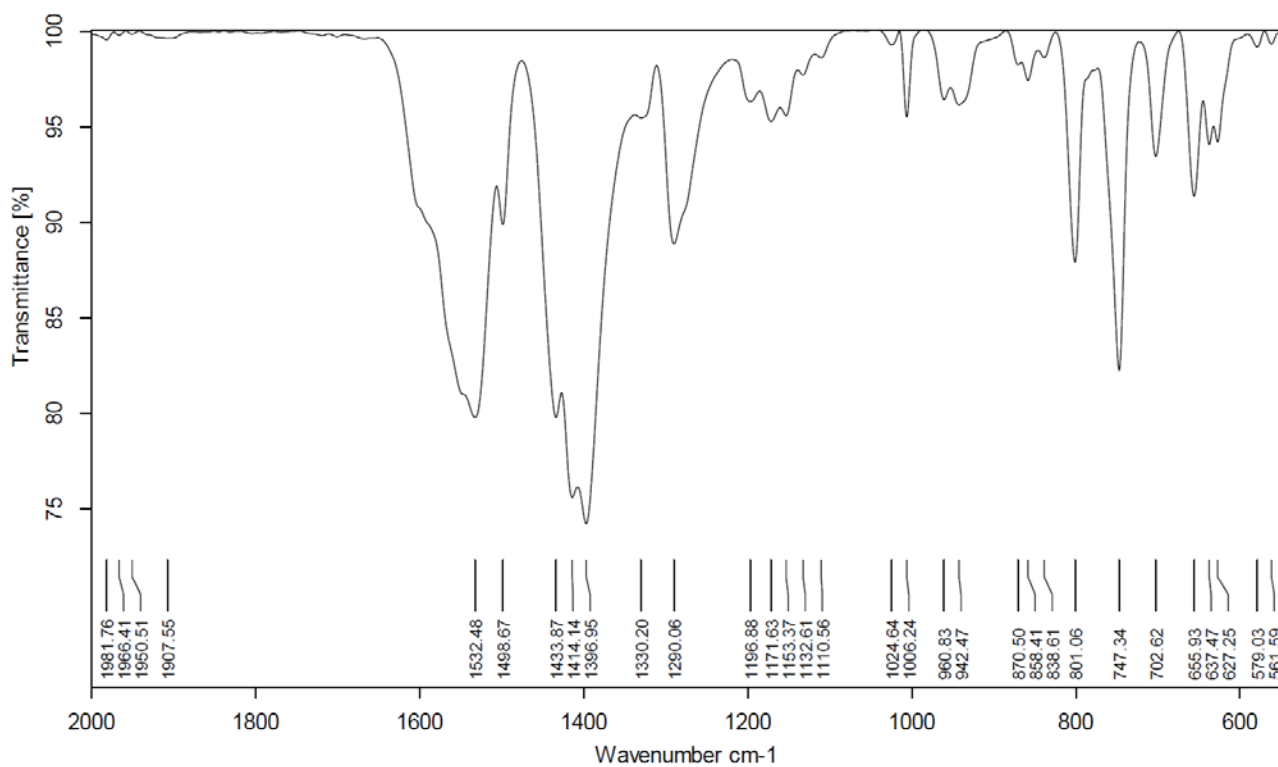


Figure S29 IR spectra of compound **11**.

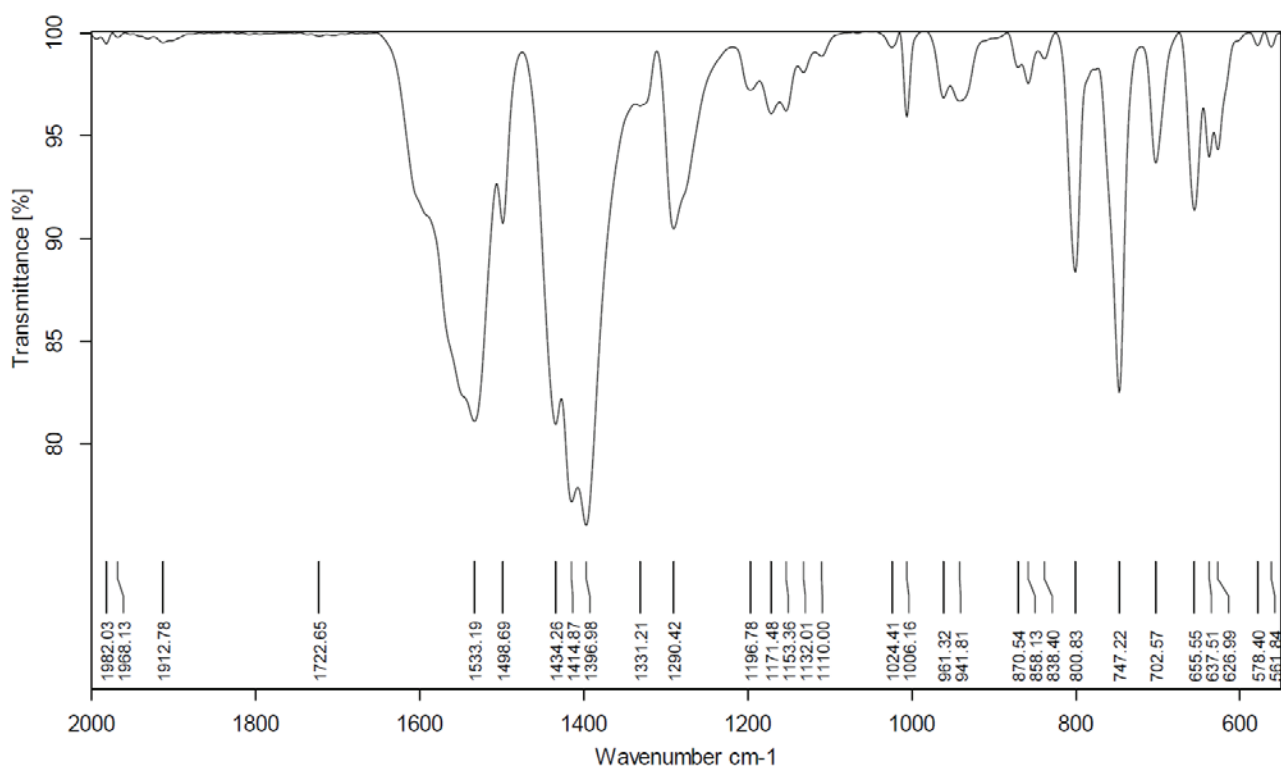


Figure S30 IR spectra of compound **12**.

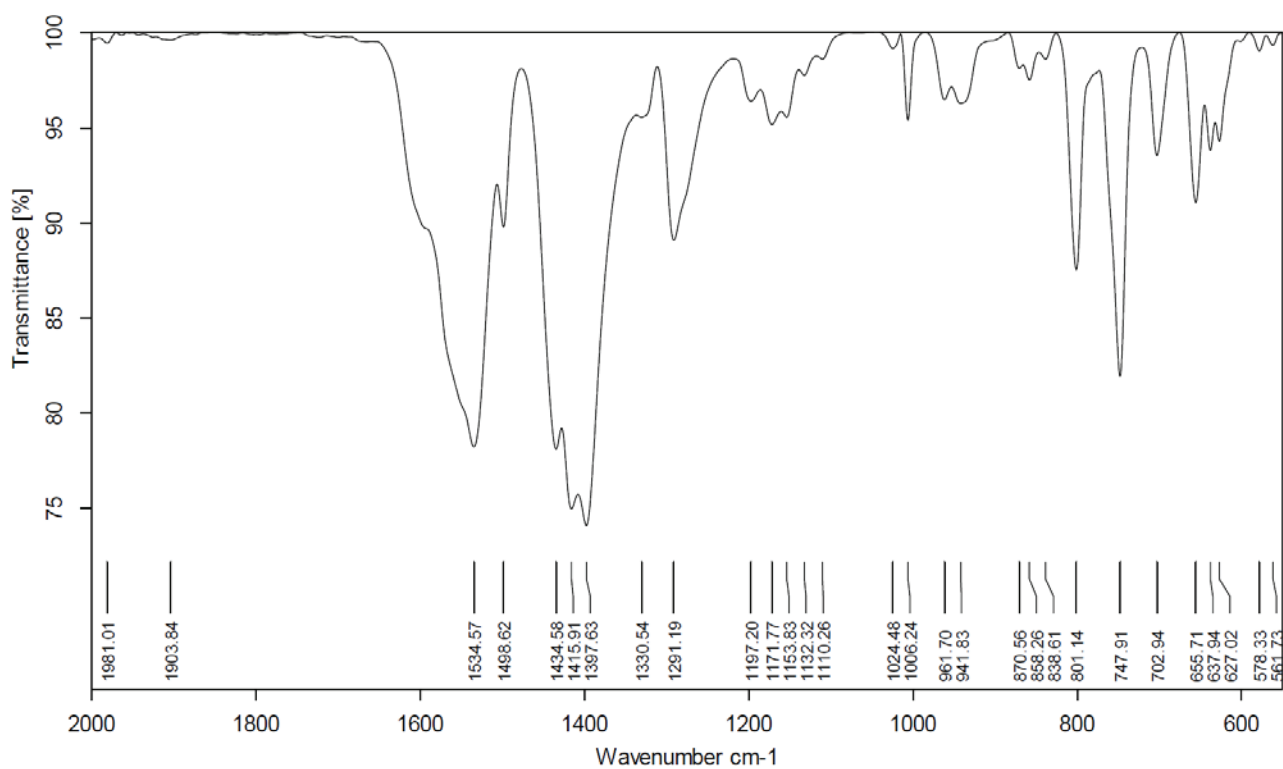


Figure S31 IR spectra of compound **13**.

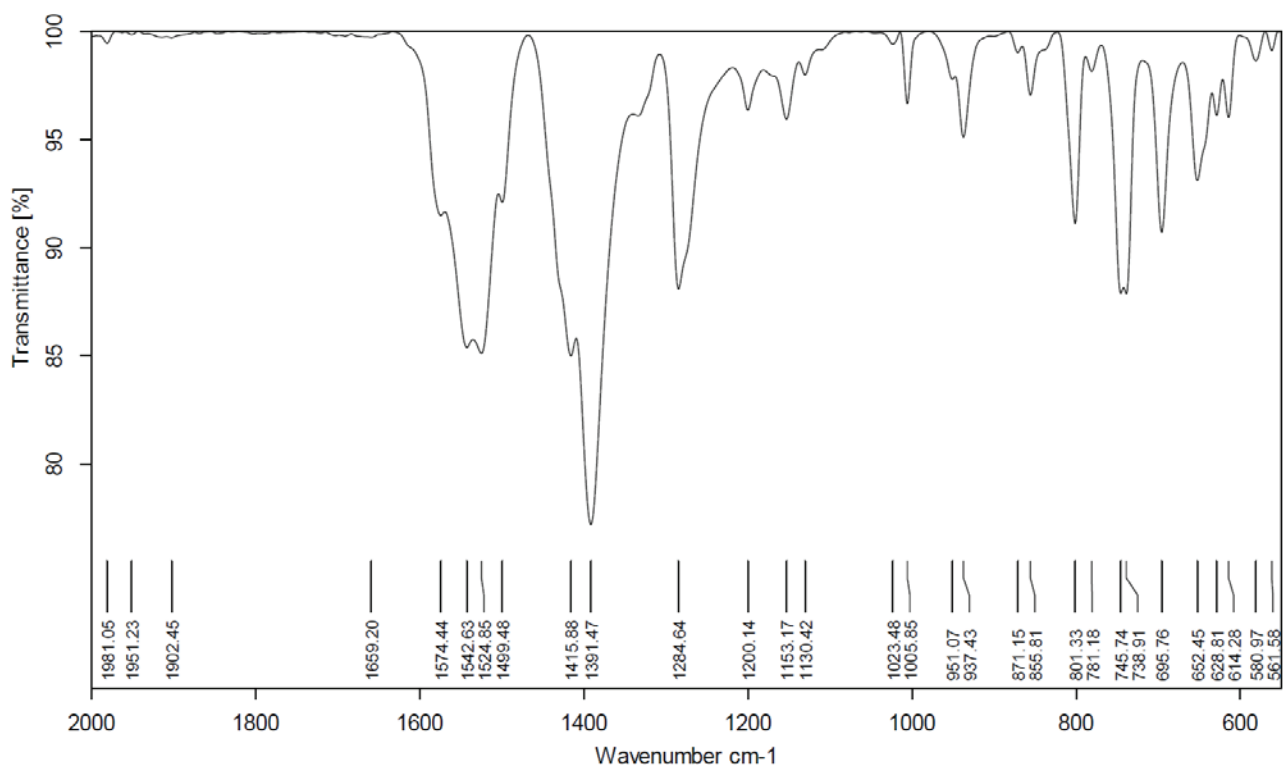


Figure S32 IR spectra of compound **14**.

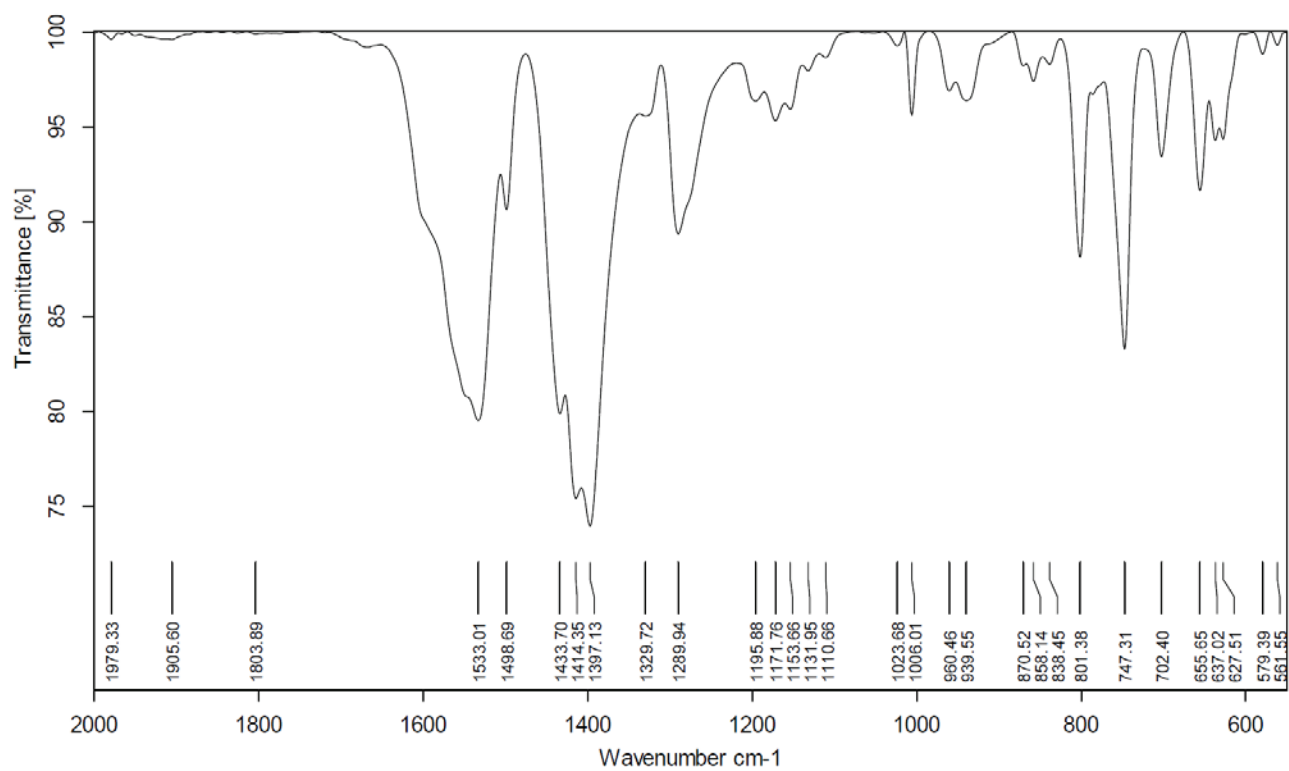


Figure S33 IR spectra of compound **15**.

4. Thermogravimetric analysis

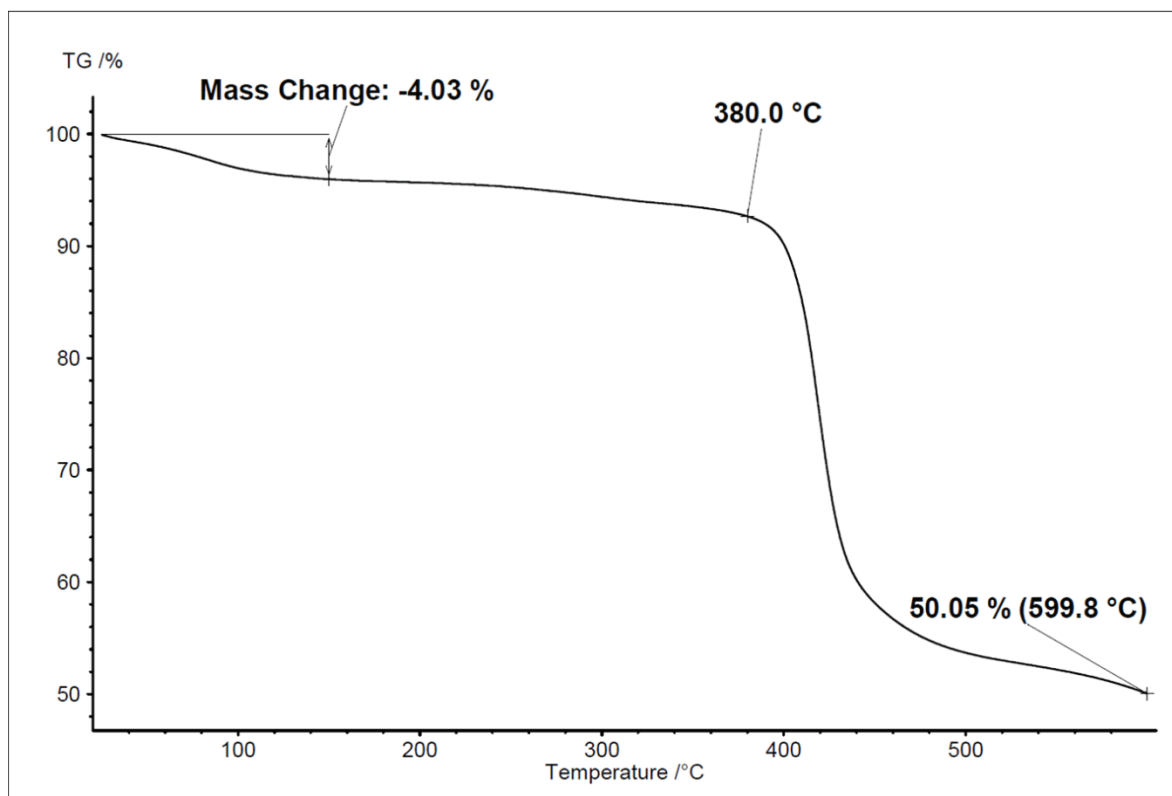


Figure S34 Thermogravimetric analysis of compound 1.

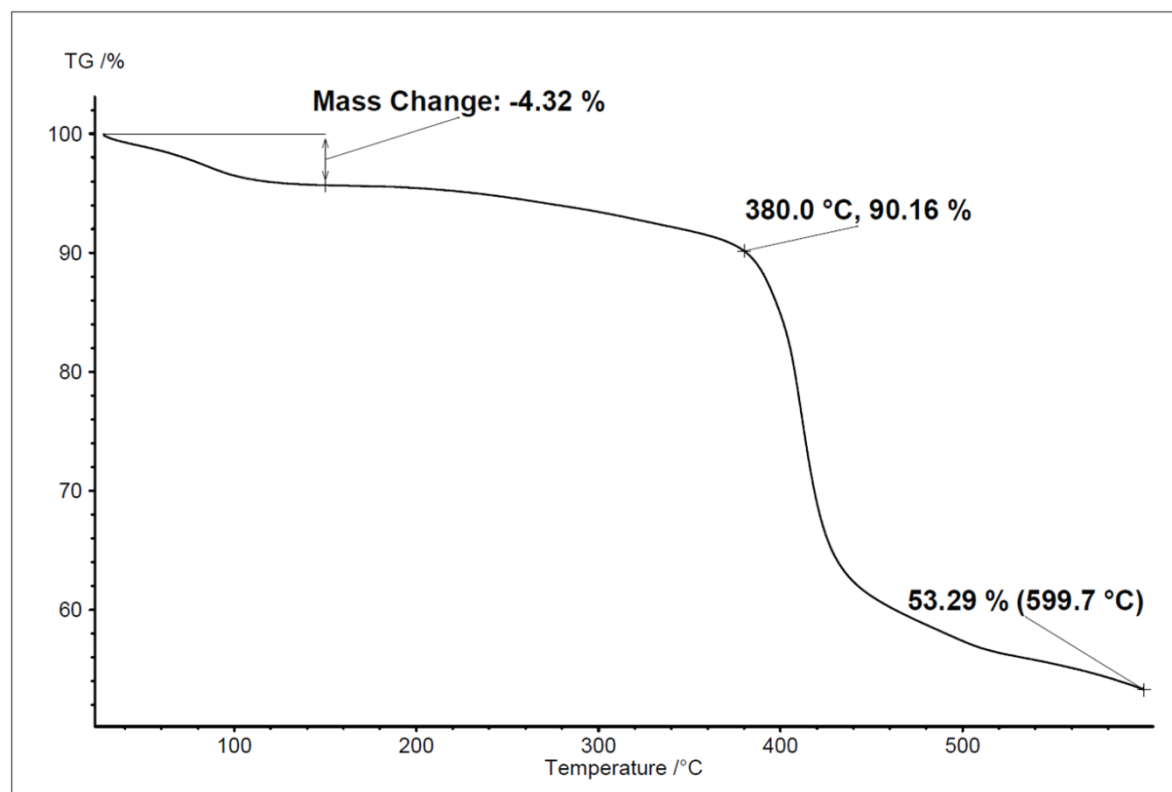


Figure S35 Thermogravimetric analysis of compound 2.

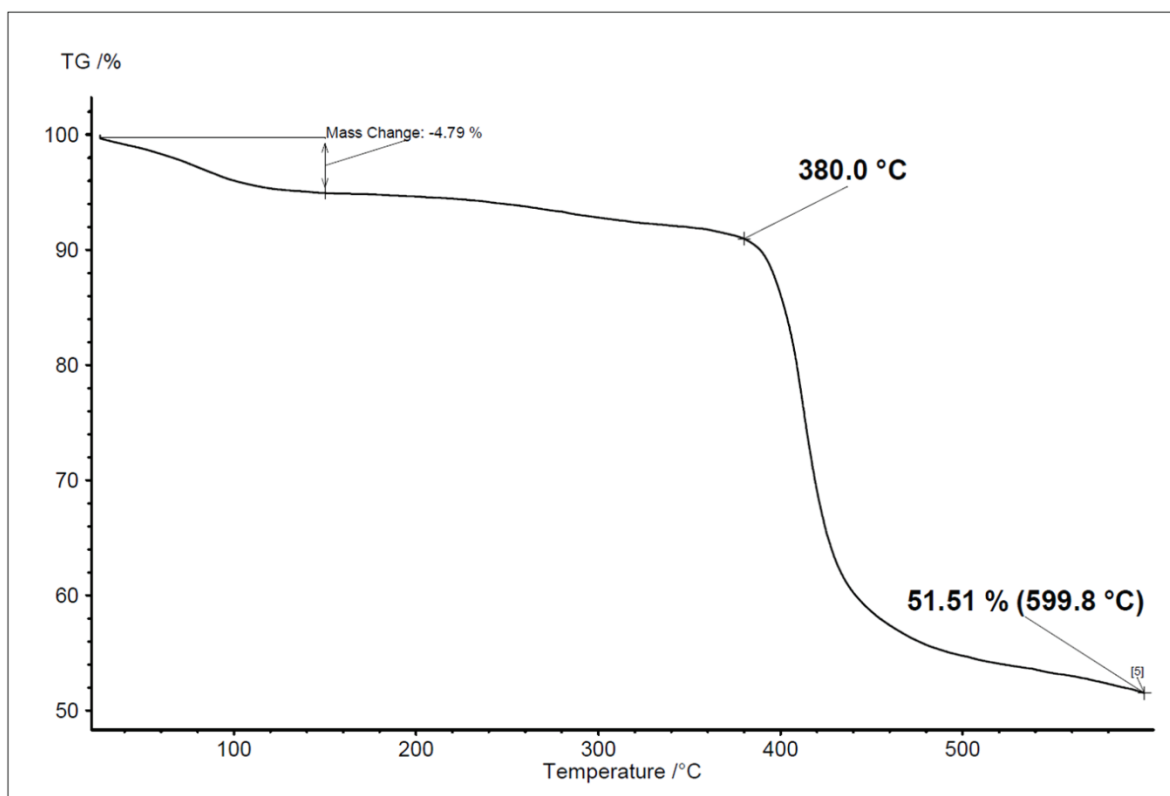


Figure S36 Thermogravimetric analysis of compound 3.

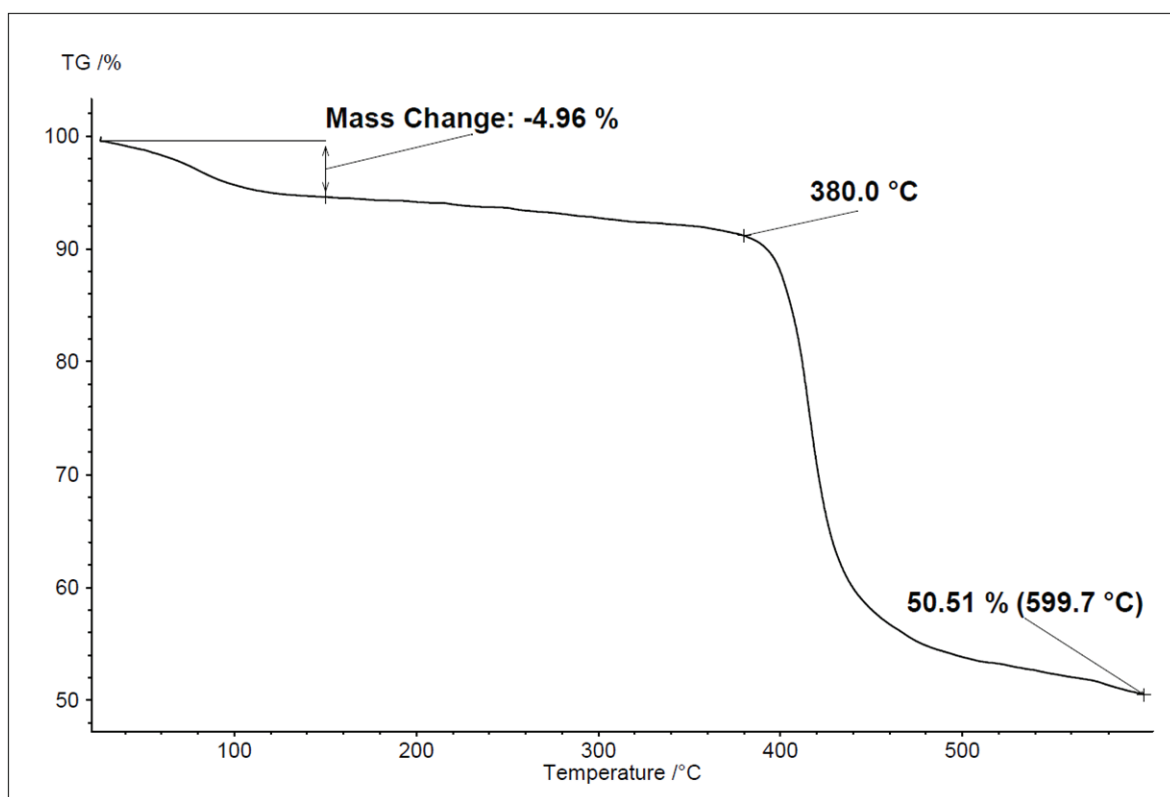


Figure S37 Thermogravimetric analysis of compound 4.

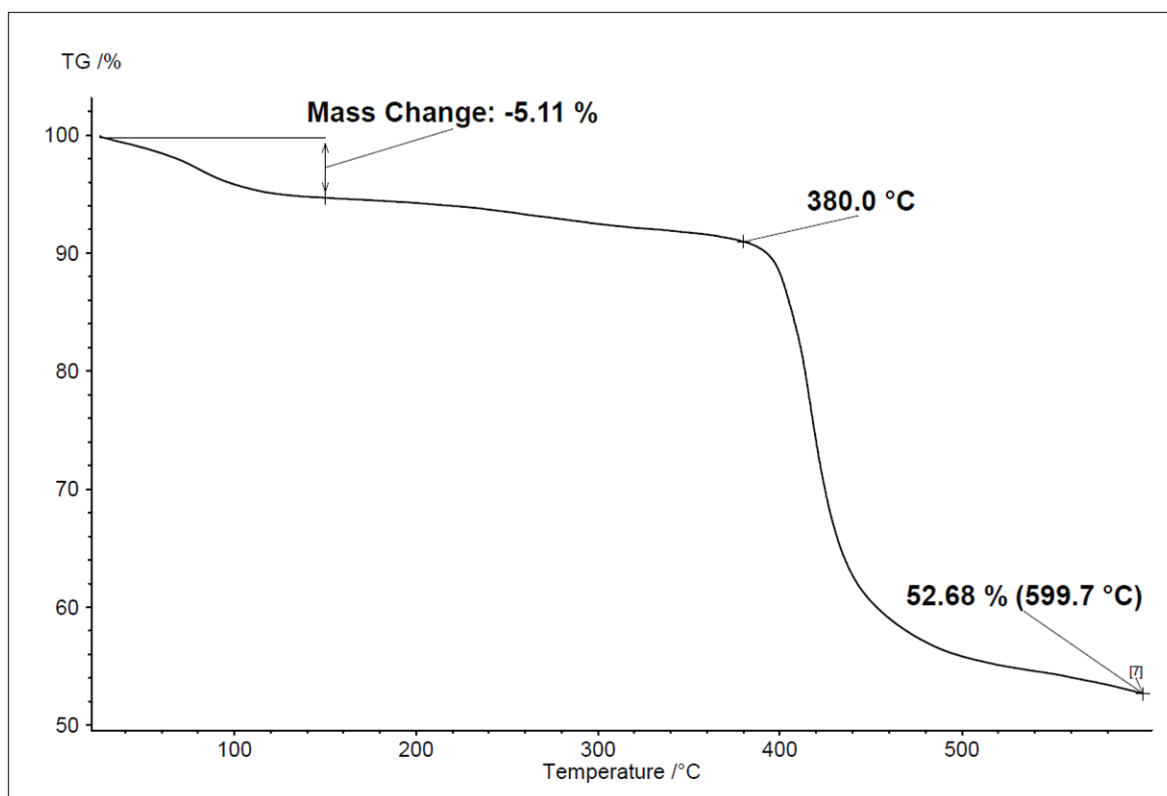


Figure S38 Thermogravimetric analysis of compound 5.

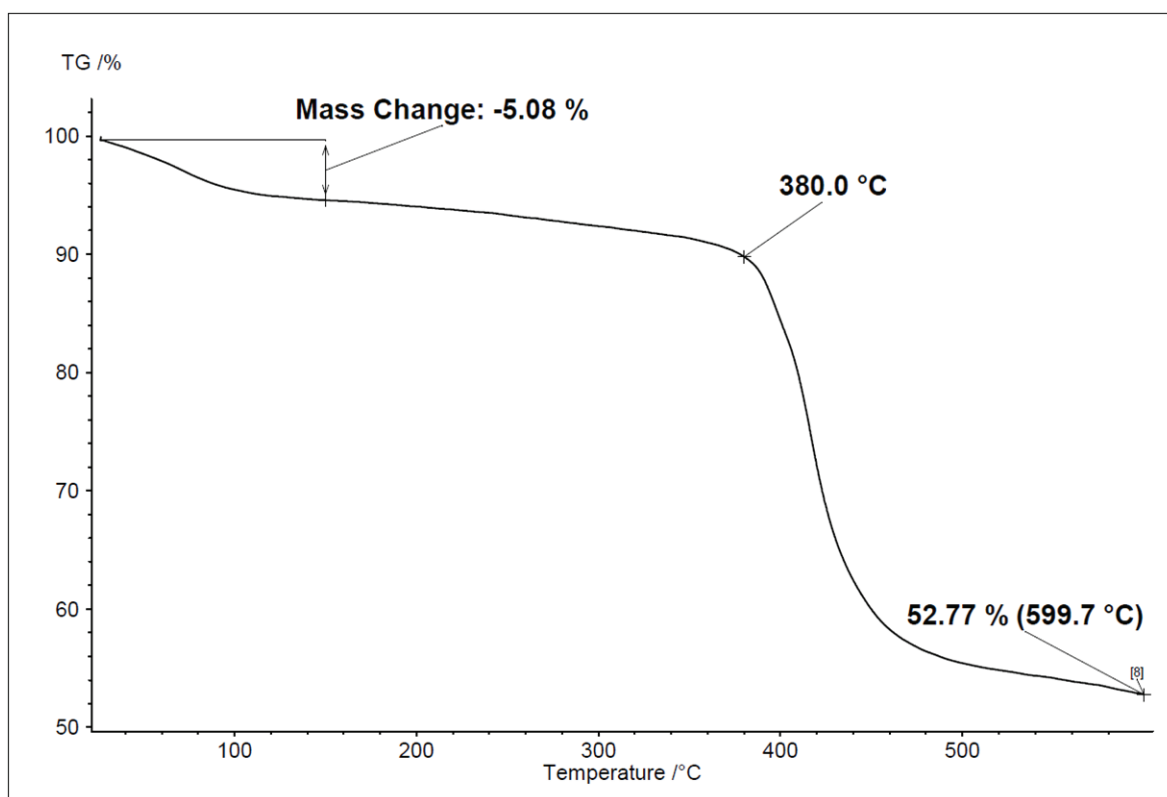


Figure S39 Thermogravimetric analysis of compound 6.

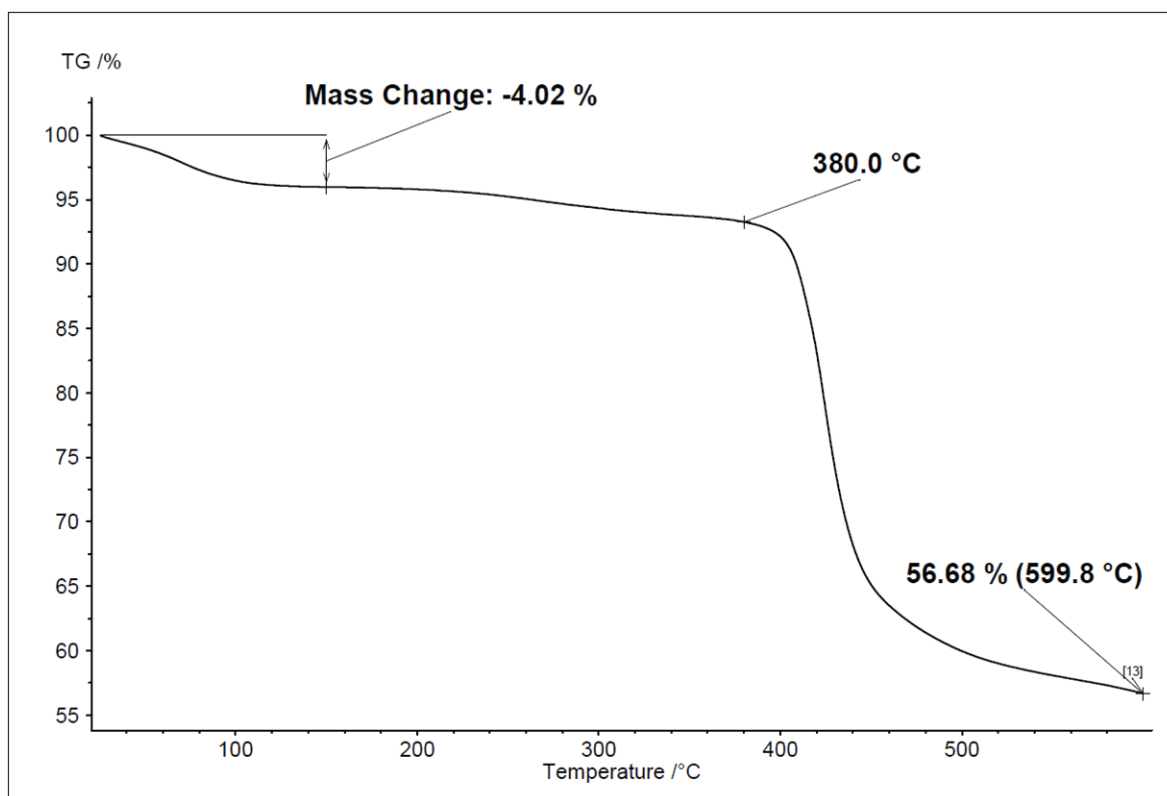


Figure S40 Thermogravimetric analysis of compound 7.

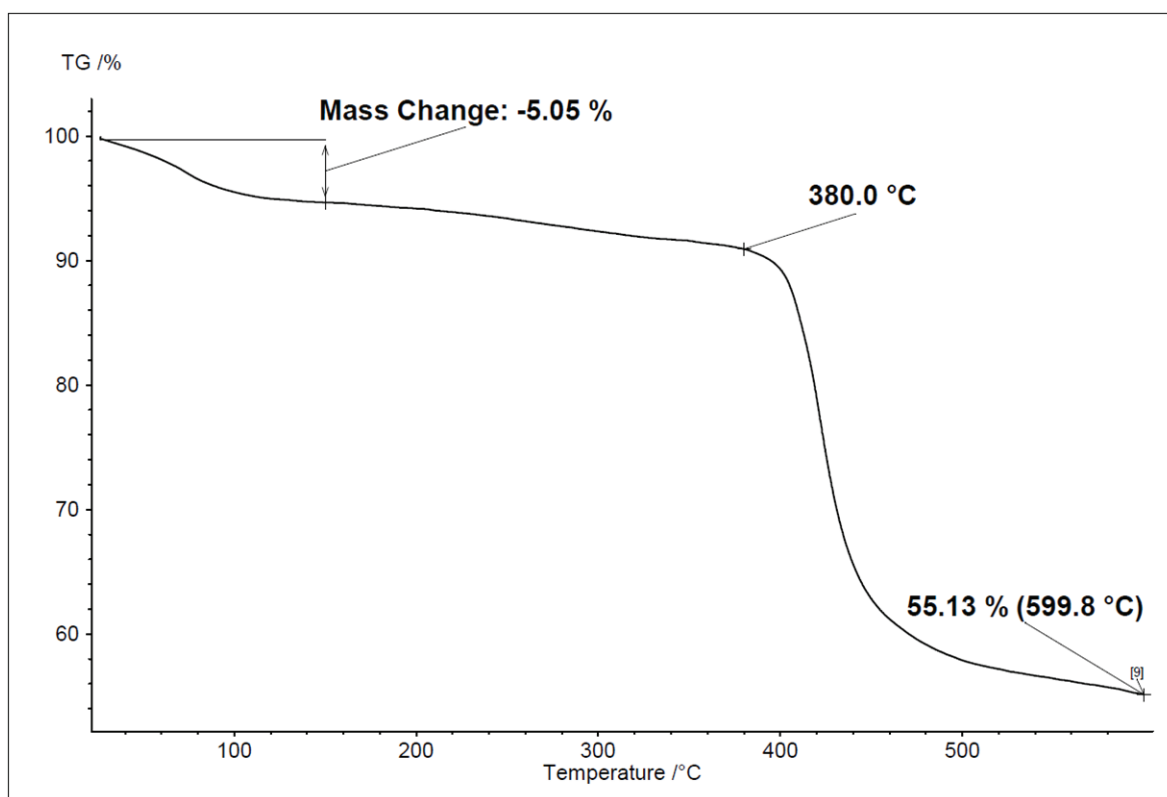


Figure S41 Thermogravimetric analysis of compound 8.

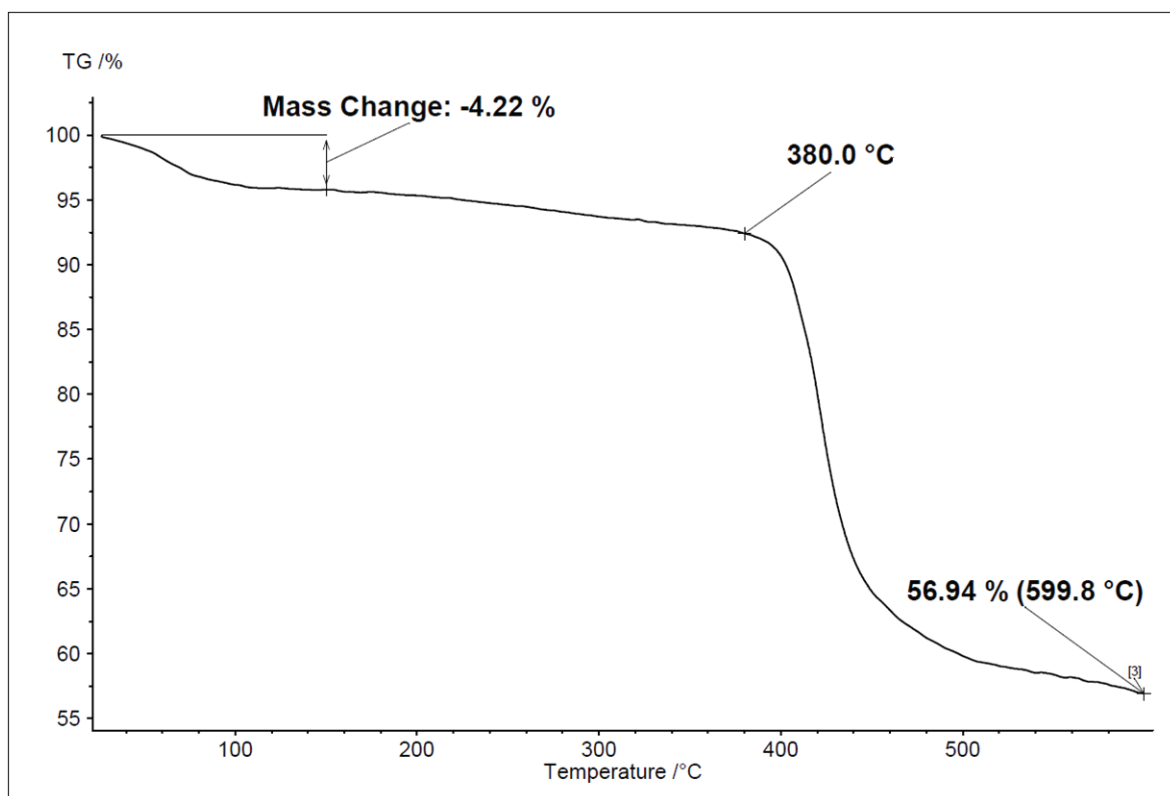


Figure S42 Thermogravimetric analysis of compound **9**.

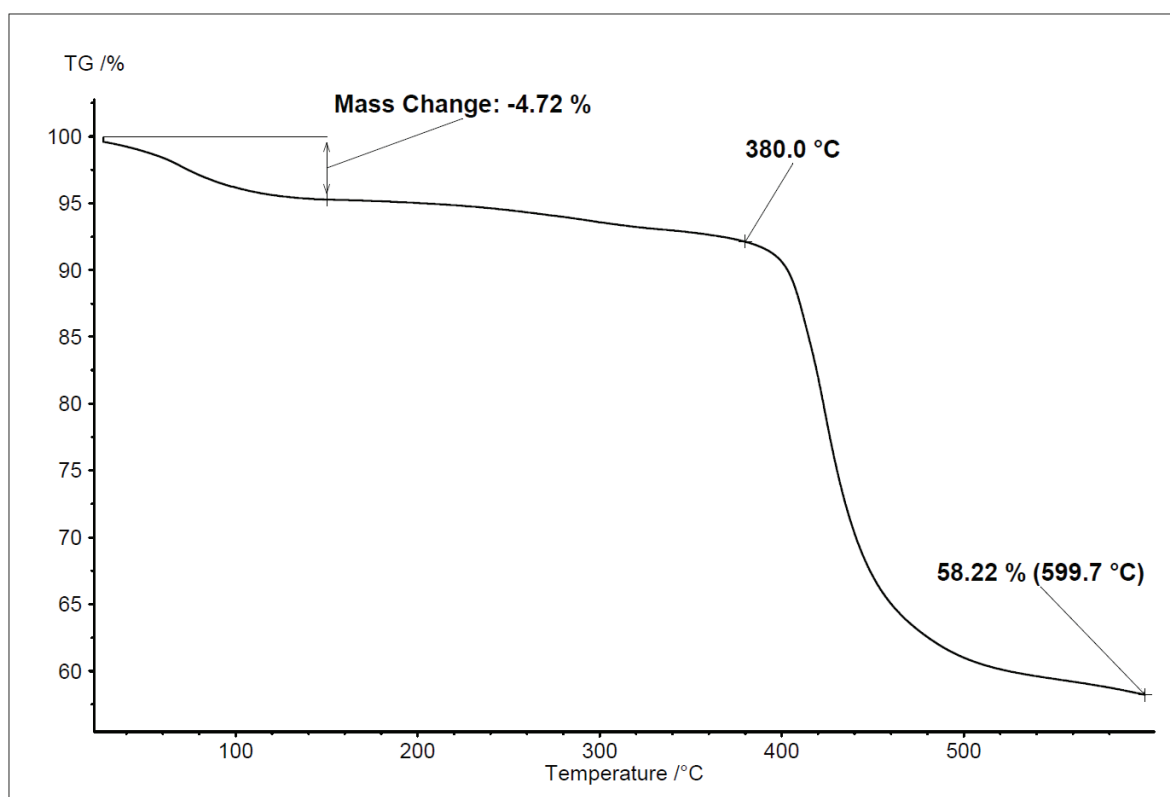


Figure S43 Thermogravimetric analysis of compound **10**.

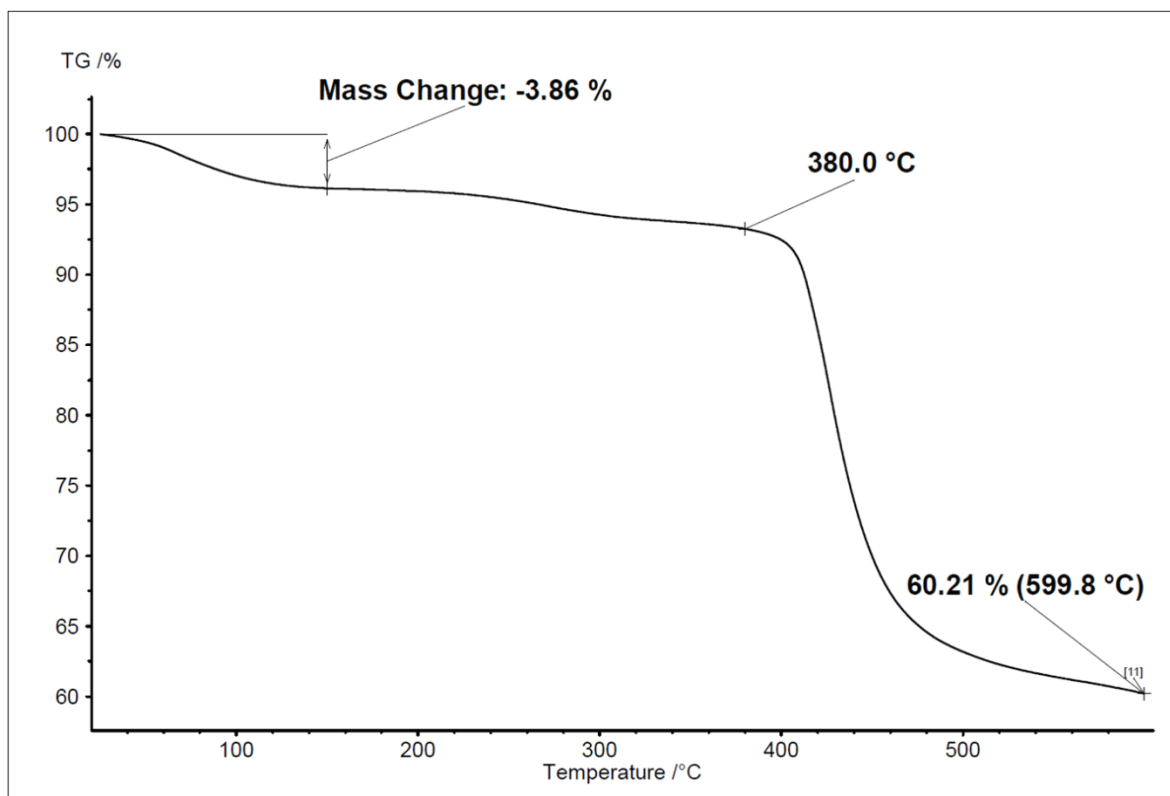


Figure S44 Thermogravimetric analysis of compound **11**.

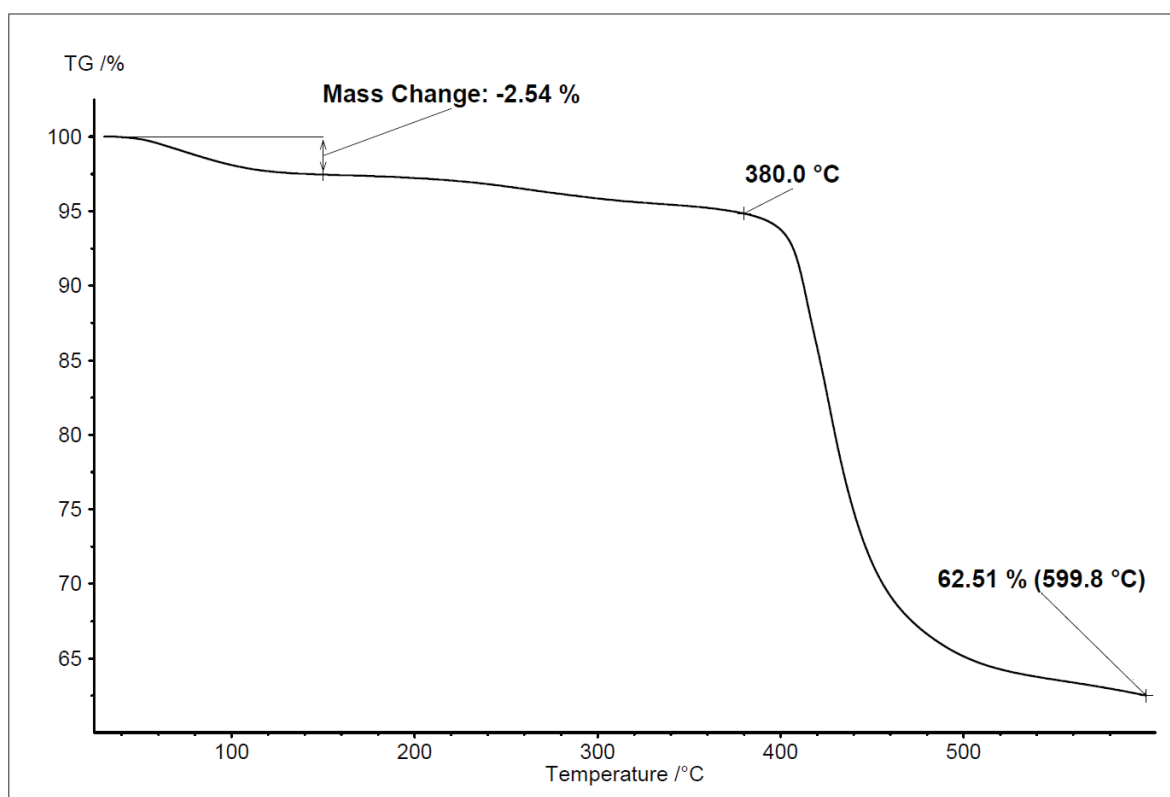


Figure S45 Thermogravimetric analysis of compound **12**.

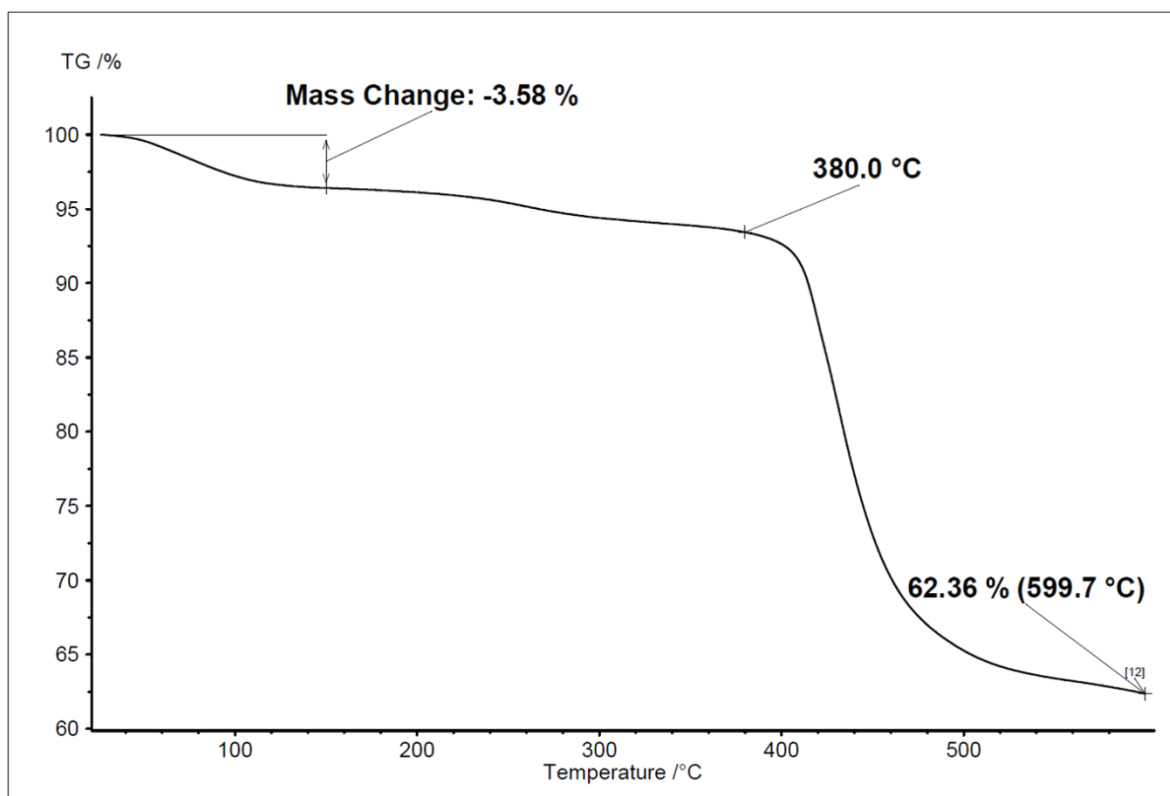


Figure S46 Thermogravimetric analysis of compound **13**.

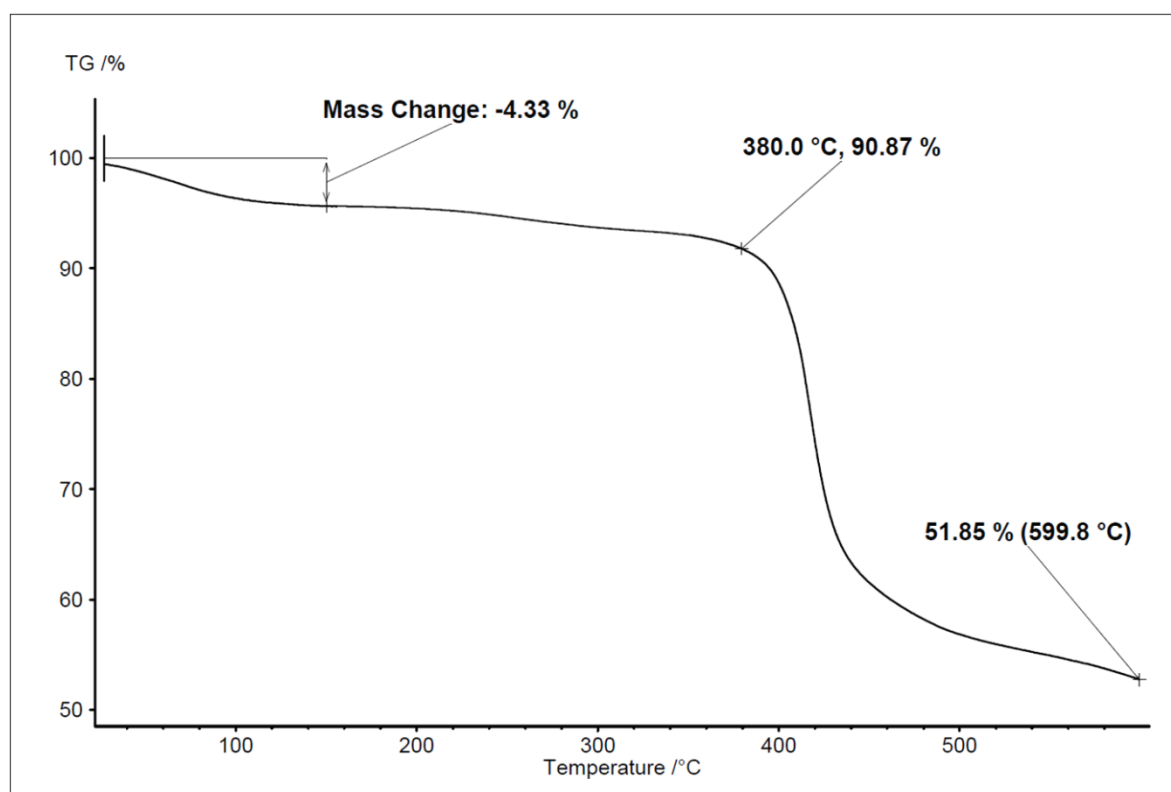


Figure S47 Thermogravimetric analysis of compound **14**.

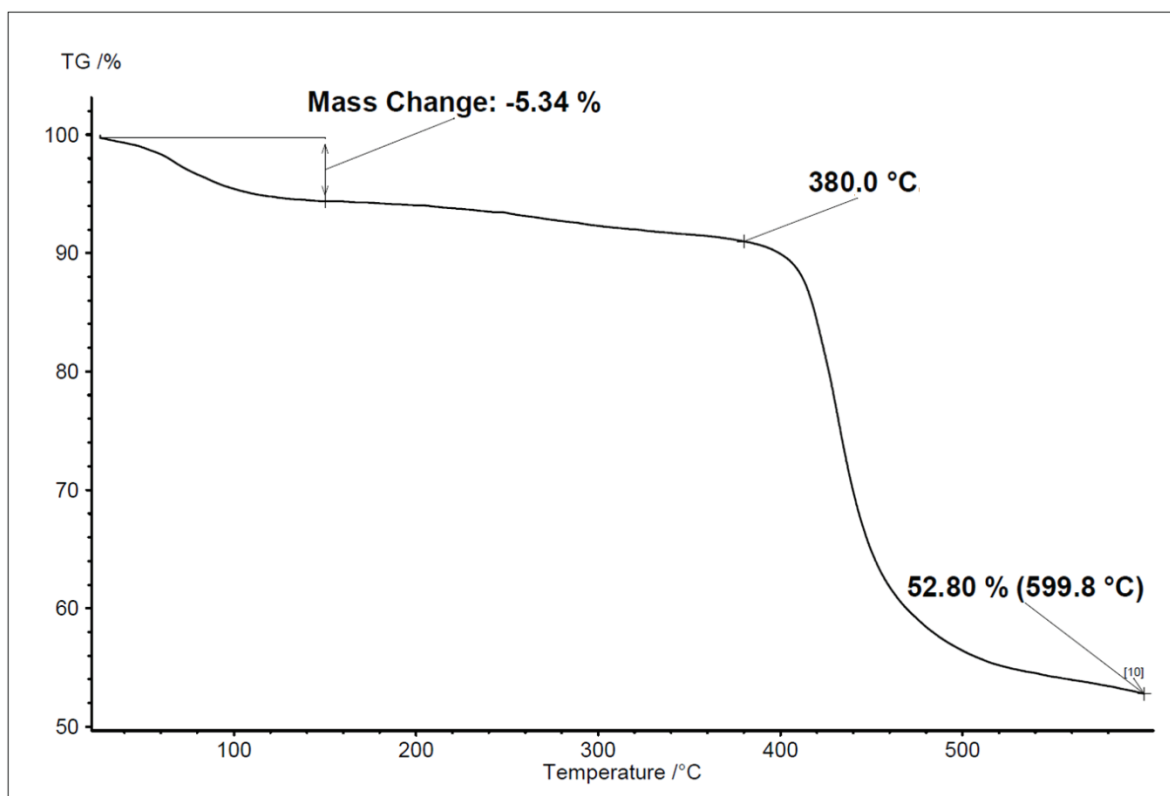


Figure S48 Thermogravimetric analysis of compound **15**.

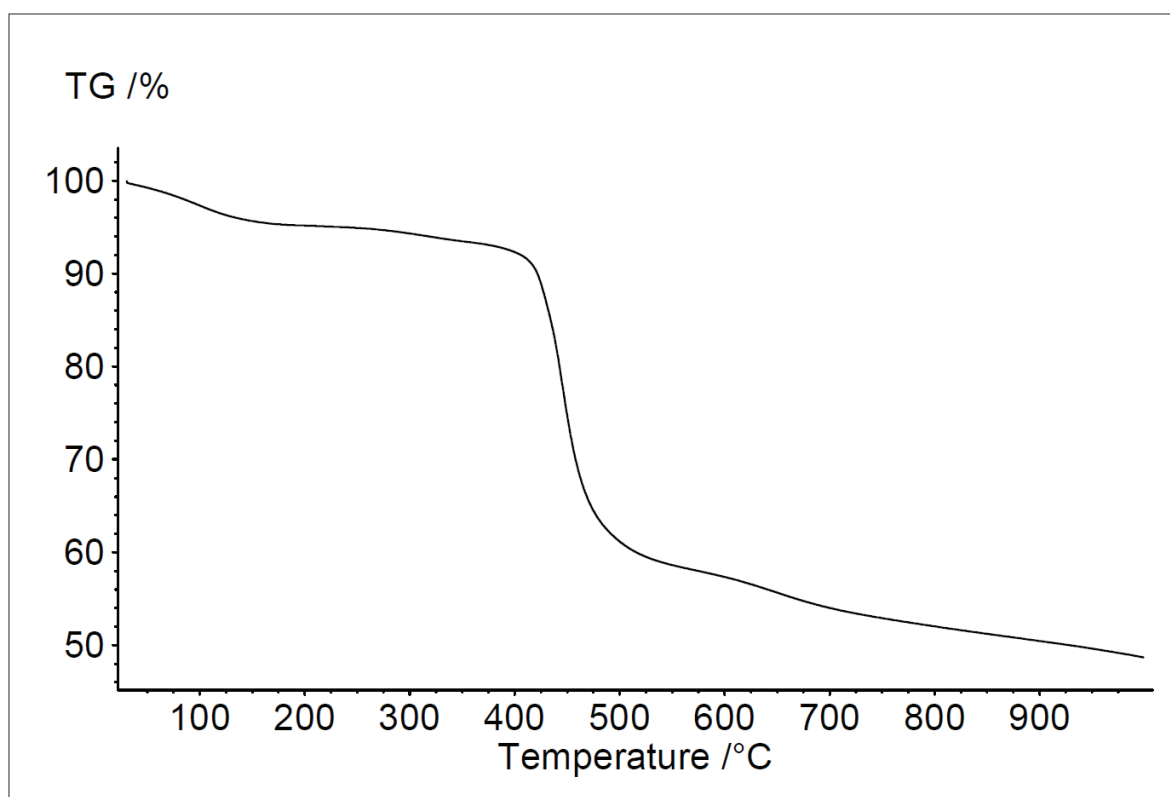


Figure 49 Thermogravimetric analysis of compound **1** up to 1000 °C.

5. Gas and vapor sorption isotherms

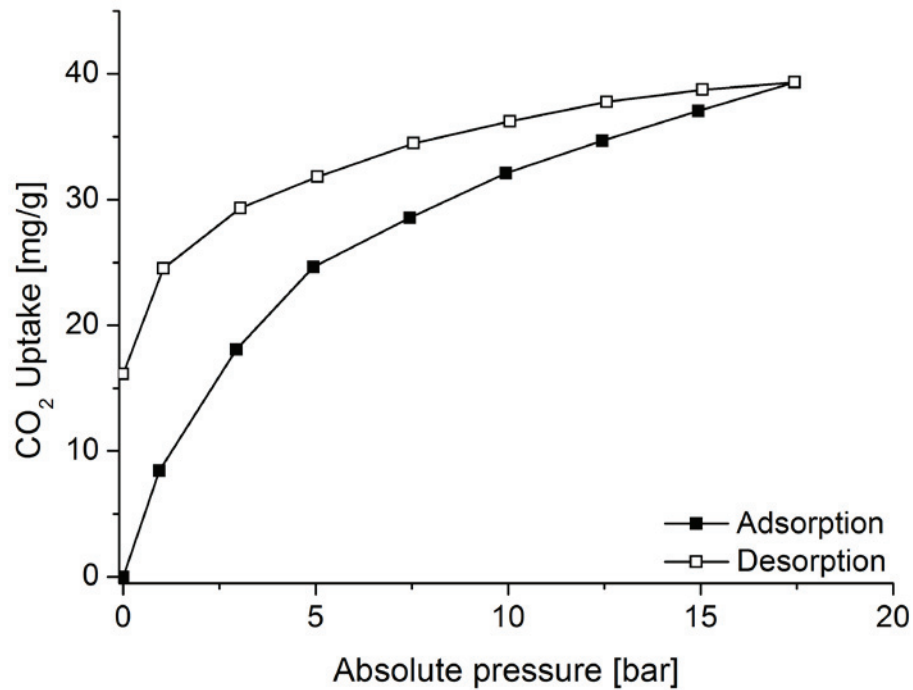


Figure S50 High-pressure CO₂ sorption isotherms at 20 °C.

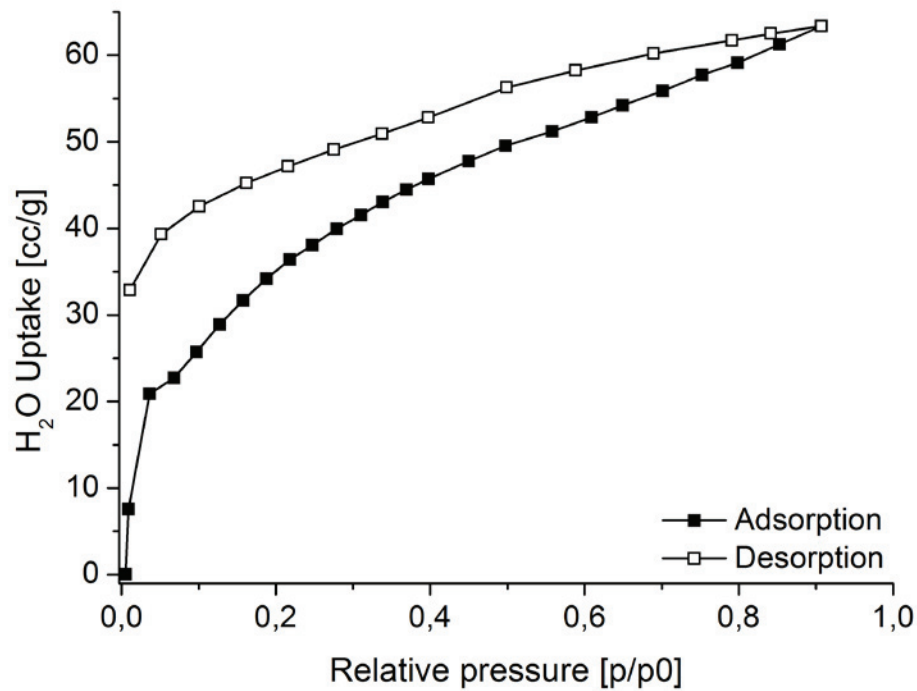


Figure S51 Water vapor sorption isotherms at 20 °C

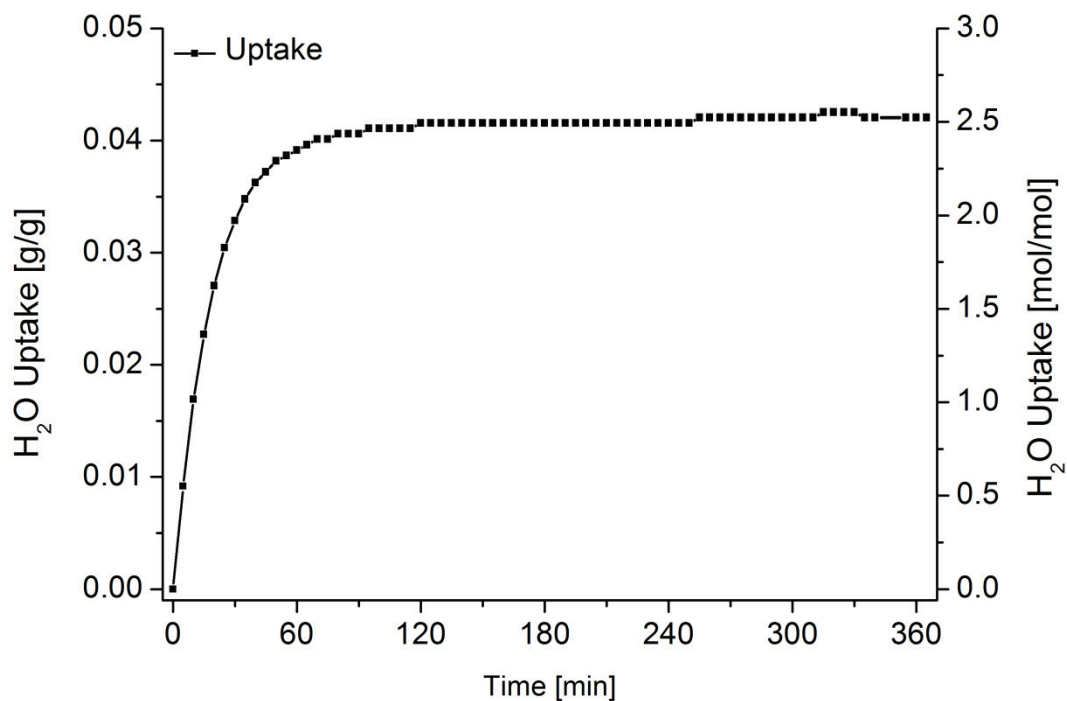


Figure S52 Water Uptake of compound **1** from ambient air in g water/g MOF and mol water/mol MOF. The water uptake was measured gravimetrically by placing 2071 mg of sample on a microanalytical balance under ambient air with about 60-70% humidity and logging the weight increase over time with a computer.

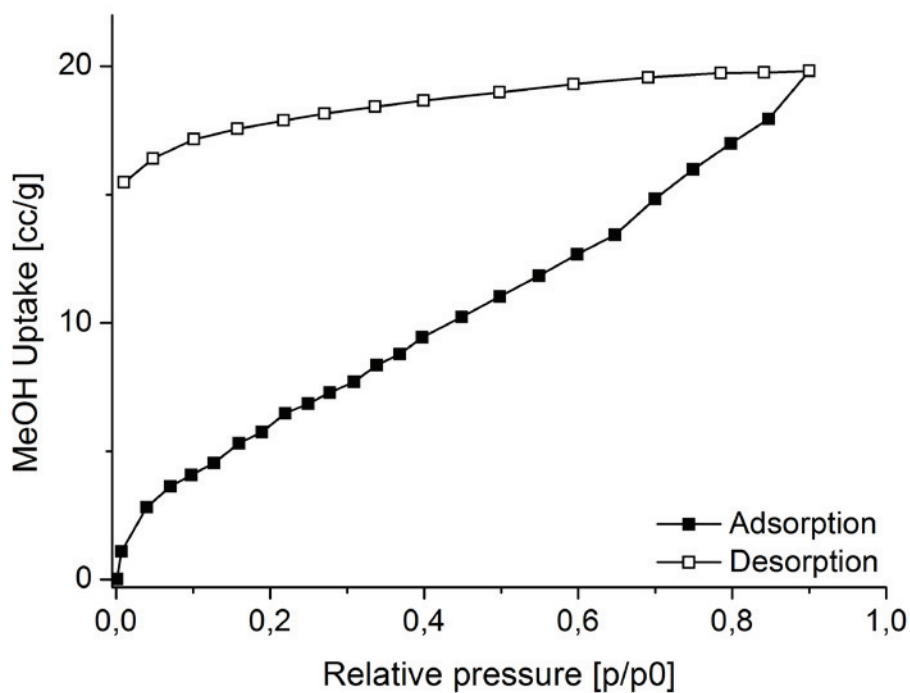


Figure S53 Methanol sorption isotherm at 20 °C

6. Fluorescence spectroscopy

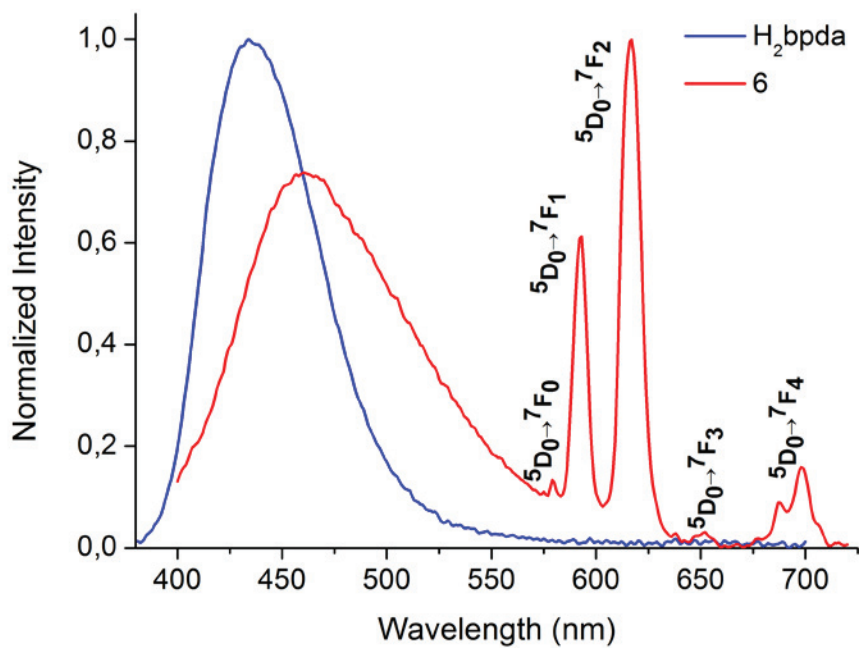


Figure S54 Solid-state room temperature emission spectrum of compound **6** ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm)

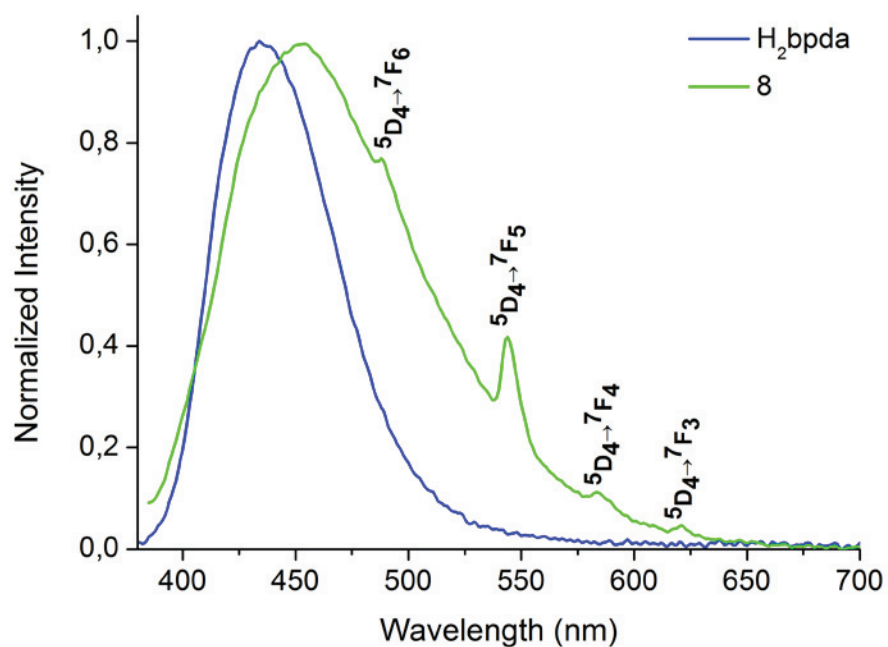


Figure S55 Solid-state room temperature emission spectrum of compound **8** ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm)

7. Crystallographic Data for compound 1, 3 & 4.

Detail regarding refinement of compound 1

The hydrogen atoms for aromatic CH were positioned geometrically (C---H = 0.95 Å) and refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms for CH₂ were positioned geometrically (C---H = 0.99 Å) and refined using a riding model (AFIX 23) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$.

The hydrogen atoms on the solvent water molecule which is coordinated to La1 were found and refined freely with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$. The position of the hydrogen atoms was fixed with DFIX-records.

The hydrogen atoms on the Water of crystallization were not found because of the large disorder.

Table S1 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound 1.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O7—H7O···O8	0.77 (3)	1.94 (4)	2.651 (10)	153 (7)
C18—H18B···O2i	0.99	2.49	3.322 (10)	141

Symmetry code: i = -x+1, y, -z+3/2.

Table S2 Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
La1	0.5000	0.31992 (7)	0.7500	0.0445 (2)
La2	0.5000	0.5000	0.5000	0.0343 (2)
O1	0.44913 (14)	0.4048 (6)	0.6038 (3)	0.0574 (15)
O2	0.41568 (19)	0.2845 (8)	0.6935 (4)	0.109 (3)
O3	0.0311 (2)	0.1971 (6)	0.6008 (4)	0.087 (2)
O4	0.0328 (2)	0.0187 (7)	0.6797 (4)	0.083 (2)
O5	0.52648 (16)	0.2698 (6)	0.5976 (4)	0.0652 (16)
O6	0.56974 (19)	0.3627 (8)	0.5087 (5)	0.115 (3)
O7	0.5000	0.0819 (13)	0.7500	0.301 (15)
H7O	0.508 (2)	0.048 (5)	0.707 (4)	0.05 (2)*
C1	0.4153 (2)	0.3423 (9)	0.6194 (5)	0.061 (2)
C2	0.3754 (2)	0.3479 (11)	0.5434 (5)	0.091 (4)
H2A	0.3748	0.4363	0.5126	0.109*
H2B	0.3792	0.2799	0.4951	0.109*
C3	0.3312 (3)	0.3249 (12)	0.5789 (5)	0.064 (3)
C4	0.3030 (3)	0.4256 (12)	0.5901 (7)	0.093 (3)
H4	0.3116	0.5138	0.5764	0.111*
C5	0.2622 (3)	0.4066 (10)	0.6206 (7)	0.086 (3)
H5	0.2440	0.4815	0.6290	0.103*
C6	0.2475 (2)	0.2822 (8)	0.6388 (5)	0.047 (2)
C7	0.2753 (3)	0.1787 (10)	0.6262 (6)	0.075 (3)
H7	0.2661	0.0903	0.6373	0.091*
C8	0.3170 (3)	0.1996 (10)	0.5975 (7)	0.083 (3)
H8	0.3358	0.1254	0.5908	0.100*
O8	0.4981 (3)	-0.0539 (7)	0.5908 (5)	0.136 (3)
C9	0.2032 (2)	0.2610 (8)	0.6689 (5)	0.0450 (19)
C10	0.1748 (3)	0.3646 (9)	0.6781 (6)	0.068 (2)
H10	0.1838	0.4522	0.6642	0.082*
C11	0.1333 (3)	0.3465 (9)	0.7072 (6)	0.062 (2)

H11	0.1149	0.4218	0.7130	0.075*
C12	0.1185 (2)	0.2234 (8)	0.7275 (5)	0.0454 (19)
C13	0.1461 (2)	0.1189 (8)	0.7184 (5)	0.058 (2)
H13	0.1367	0.0314	0.7317	0.070*
C14	0.1877 (2)	0.1374 (8)	0.6901 (5)	0.056 (2)
H14	0.2061	0.0618	0.6852	0.067*
C15	0.0726 (2)	0.2017 (8)	0.7558 (5)	0.058 (2)
H15A	0.0747	0.1441	0.8123	0.070*
H15B	0.0596	0.2882	0.7712	0.070*
C16	0.0433 (2)	0.1361 (10)	0.6747 (6)	0.049 (2)
C17	0.5630 (3)	0.2763 (9)	0.5647 (6)	0.063 (2)
C18	0.5972 (3)	0.1707 (9)	0.5943 (6)	0.070 (2)
H18A	0.5861	0.0844	0.5671	0.083*
H18B	0.6005	0.1620	0.6637	0.083*
C19	0.6423 (3)	0.1967 (8)	0.5653 (6)	0.058 (2)
C20	0.6758 (3)	0.2491 (9)	0.6280 (6)	0.066 (2)
H20	0.6701	0.2713	0.6898	0.079*
C21	0.7175 (3)	0.2701 (8)	0.6030 (5)	0.058 (2)
H21	0.7400	0.3066	0.6480	0.070*
C22	0.7275 (2)	0.2394 (8)	0.5136 (5)	0.059 (2)
C23	0.6930 (3)	0.1894 (10)	0.4508 (6)	0.086 (3)
H23	0.6981	0.1697	0.3882	0.103*
C24	0.6517 (3)	0.1672 (10)	0.4762 (6)	0.082 (3)
H24	0.6290	0.1308	0.4314	0.098*

Table S3 Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
La1	0.0389 (4)	0.0708 (5)	0.0236 (4)	0.000	0.0037 (3)	0.000
La2	0.0162 (3)	0.0622 (4)	0.0248 (3)	0.0019 (3)	0.0039 (2)	0.0040 (3)
O1	0.024 (3)	0.111 (4)	0.039 (3)	-0.013 (3)	0.007 (2)	0.023 (3)
O2	0.073 (4)	0.193 (8)	0.053 (4)	-0.075 (5)	-0.023 (3)	0.047 (5)
O3	0.142 (6)	0.077 (4)	0.033 (3)	-0.019 (4)	-0.024 (4)	0.006 (3)
O4	0.101 (5)	0.093 (5)	0.044 (4)	-0.038 (4)	-0.032 (3)	0.020 (3)
O5	0.047 (3)	0.107 (5)	0.045 (3)	0.002 (3)	0.020 (3)	-0.007 (3)
O6	0.069 (4)	0.154 (7)	0.136 (6)	0.072 (4)	0.065 (4)	0.083 (6)
O7	0.71 (4)	0.067 (9)	0.198 (17)	0.000	0.31 (2)	0.000
C1	0.050 (5)	0.107 (7)	0.027 (5)	-0.026 (5)	0.006 (4)	0.006 (5)
C2	0.042 (5)	0.195 (11)	0.033 (5)	-0.059 (6)	-0.005 (4)	0.021 (6)
C3	0.045 (5)	0.120 (8)	0.023 (4)	-0.039 (6)	-0.012 (4)	0.011 (5)
C4	0.071 (7)	0.099 (8)	0.105 (9)	-0.037 (7)	0.000 (6)	0.048 (7)
C5	0.050 (6)	0.083 (7)	0.124 (9)	-0.025 (5)	0.008 (5)	0.037 (6)
C6	0.040 (4)	0.074 (6)	0.022 (4)	-0.022 (5)	-0.013 (3)	0.009 (4)
C7	0.044 (5)	0.081 (7)	0.105 (8)	-0.023 (5)	0.026 (5)	0.002 (6)
C8	0.048 (5)	0.099 (8)	0.107 (8)	-0.013 (5)	0.023 (5)	-0.009 (6)
O8	0.230 (9)	0.087 (5)	0.085 (5)	-0.016 (6)	0.000 (6)	-0.016 (4)
C9	0.040 (4)	0.063 (6)	0.028 (4)	-0.014 (4)	-0.007 (3)	0.010 (4)
C10	0.064 (6)	0.070 (6)	0.072 (6)	-0.019 (5)	0.009 (5)	0.024 (5)
C11	0.057 (5)	0.064 (6)	0.066 (6)	-0.001 (5)	0.010 (4)	0.012 (5)
C12	0.040 (4)	0.062 (6)	0.033 (4)	-0.009 (4)	-0.002 (4)	-0.005 (4)
C13	0.051 (5)	0.060 (6)	0.067 (6)	-0.026 (5)	0.022 (4)	0.006 (5)
C14	0.047 (5)	0.050 (5)	0.071 (6)	-0.006 (4)	0.008 (4)	0.005 (5)
C15	0.051 (5)	0.084 (6)	0.041 (5)	-0.019 (4)	0.008 (4)	-0.007 (4)
C16	0.030 (4)	0.074 (6)	0.043 (5)	-0.006 (4)	0.006 (4)	-0.006 (5)
C17	0.053 (6)	0.087 (7)	0.053 (6)	0.021 (5)	0.028 (5)	0.013 (5)
C18	0.071 (6)	0.086 (7)	0.055 (6)	0.026 (5)	0.022 (5)	0.015 (5)
C19	0.052 (5)	0.080 (6)	0.041 (5)	0.043 (5)	0.005 (4)	0.011 (5)
C20	0.074 (6)	0.091 (7)	0.038 (5)	0.032 (5)	0.025 (5)	0.003 (5)

C21	0.058 (5)	0.079 (6)	0.036 (5)	0.028 (4)	0.003 (4)	-0.006 (4)
C22	0.056 (5)	0.088 (6)	0.033 (5)	0.047 (5)	0.009 (4)	0.005 (4)
C23	0.057 (6)	0.172 (10)	0.029 (5)	0.055 (6)	0.004 (5)	-0.007 (6)
C24	0.051 (5)	0.155 (9)	0.038 (5)	0.038 (6)	0.002 (4)	-0.016 (6)

Table S4 Geometric parameters (Å, °) for 1.

La1—O7	2.388 (13)	C4—C5	1.381 (12)
La1—O5 ⁱ	2.478 (5)	C4—H4	0.9500
La1—O5	2.478 (5)	C5—C6	1.361 (11)
La1—O4 ⁱⁱ	2.500 (6)	C5—H5	0.9500
La1—O4 ⁱⁱⁱ	2.500 (6)	C6—C7	1.364 (11)
La1—O1	2.575 (4)	C6—C9	1.483 (10)
La1—O1 ⁱ	2.575 (4)	C7—C8	1.399 (11)
La1—O2	2.603 (5)	C7—H7	0.9500
La1—O2 ⁱ	2.603 (5)	C8—H8	0.9500
La1—C1	2.978 (7)	C9—C10	1.367 (11)
La1—C1 ⁱ	2.978 (7)	C9—C14	1.374 (10)
La1—La2 ⁱ	4.0128 (4)	C10—C11	1.391 (10)
La2—O1	2.475 (4)	C10—H10	0.9500
La2—O1 ^{iv}	2.475 (4)	C11—C12	1.359 (10)
La2—O6 ^{iv}	2.514 (5)	C11—H11	0.9500
La2—O6	2.514 (5)	C12—C13	1.359 (10)
La2—O3 ^v	2.555 (5)	C12—C15	1.517 (9)
La2—O3 ⁱⁱⁱ	2.555 (5)	C13—C14	1.389 (9)
La2—O4 ^v	2.641 (5)	C13—H13	0.9500
La2—O4 ⁱⁱⁱ	2.641 (5)	C14—H14	0.9500
La2—O5 ^{iv}	2.763 (6)	C15—C16	1.516 (10)
La2—O5	2.764 (6)	C15—H15A	0.9900
La2—C16 ^v	2.997 (8)	C15—H15B	0.9900
La2—C16 ⁱⁱⁱ	2.997 (8)	C16—La2 ^{vi}	2.997 (8)
O1—C1	1.247 (8)	C17—C18	1.503 (11)
O2—C1	1.208 (9)	C18—C19	1.505 (10)
O3—C16	1.237 (9)	C18—H18A	0.9900
O3—La2 ^{vi}	2.555 (5)	C18—H18B	0.9900
O4—C16	1.225 (9)	C19—C20	1.367 (11)
O4—La1 ^{vi}	2.500 (6)	C19—C24	1.376 (10)
O4—La2 ^{vi}	2.641 (5)	C20—C21	1.377 (10)
O5—C17	1.264 (8)	C20—H20	0.9500
O6—C17	1.217 (9)	C21—C22	1.389 (10)
O7—H7O	0.77 (3)	C21—H21	0.9500
C1—C2	1.518 (10)	C22—C23	1.380 (11)
C2—C3	1.515 (10)	C22—C22 ^{vii}	1.488 (15)
C2—H2A	0.9900	C23—C24	1.371 (11)
C2—H2B	0.9900	C23—H23	0.9500
C3—C4	1.348 (12)	C24—H24	0.9500
C3—C8	1.366 (12)		
O7—La1—O5 ⁱ	78.29 (14)	O4 ⁱⁱⁱ —La2—C16 ^v	155.97 (18)
O7—La1—O5	78.29 (14)	O5 ^{iv} —La2—C16 ^v	83.8 (2)
O5 ⁱ —La1—O5	156.6 (3)	O5—La2—C16 ^v	96.2 (2)
O7—La1—O4 ⁱⁱ	142.92 (16)	O1—La2—C16 ⁱⁱⁱ	84.99 (19)
O5 ⁱ —La1—O4 ⁱⁱ	67.3 (2)	O1 ^{iv} —La2—C16 ⁱⁱⁱ	95.01 (19)
O5—La1—O4 ⁱⁱ	135.3 (2)	O6 ^{iv} —La2—C16 ⁱⁱⁱ	93.7 (2)
O7—La1—O4 ⁱⁱⁱ	142.92 (16)	O6—La2—C16 ⁱⁱⁱ	86.3 (2)
O5 ⁱ —La1—O4 ⁱⁱⁱ	135.3 (2)	O3 ^v —La2—C16 ⁱⁱⁱ	155.9 (2)
O5—La1—O4 ⁱⁱⁱ	67.3 (2)	O3 ⁱⁱⁱ —La2—C16 ⁱⁱⁱ	24.1 (2)
O4 ⁱⁱ —La1—O4 ⁱⁱⁱ	74.2 (3)	O4 ^v —La2—C16 ⁱⁱⁱ	155.97 (18)

O7—La1—O1	109.31 (13)	O4 ⁱⁱⁱ —La2—C16 ⁱⁱⁱ	24.03 (18)
O5 ⁱ —La1—O1	123.67 (15)	O5 ^{iv} —La2—C16 ⁱⁱⁱ	96.2 (2)
O5—La1—O1	65.15 (16)	O5—La2—C16 ⁱⁱⁱ	83.8 (2)
O4 ⁱⁱ —La1—O1	80.60 (17)	C16 ^v —La2—C16 ⁱⁱⁱ	180.0
O4 ⁱⁱⁱ —La1—O1	68.64 (16)	C1—O1—La2	153.6 (5)
O7—La1—O1 ⁱ	109.31 (13)	C1—O1—La1	96.1 (4)
O5 ⁱ —La1—O1 ⁱ	65.15 (16)	La2—O1—La1	105.22 (15)
O5—La1—O1 ⁱ	123.67 (15)	C1—O2—La1	95.8 (5)
O4 ⁱⁱ —La1—O1 ⁱ	68.64 (16)	C16—O3—La2 ^{vi}	98.4 (5)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—O1 ⁱ	80.60 (17)	C16—O4—La1 ^{vi}	155.7 (6)
O1—La1—O1 ⁱ	141.4 (3)	C16—O4—La2 ^{vi}	94.5 (5)
O7—La1—O2	82.15 (18)	La1 ^{vi} —O4—La2 ^{vi}	102.6 (2)
O5 ⁱ —La1—O2	79.95 (18)	C17—O5—La1	136.3 (5)
O5—La1—O2	96.8 (2)	C17—O5—La2	88.7 (5)
O4 ⁱⁱ —La1—O2	78.9 (2)	La1—O5—La2	99.79 (18)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—O2	114.3 (2)	C17—O6—La2	102.1 (5)
O1—La1—O2	48.29 (16)	La1—O7—H7O	116 (5)
O1 ⁱ —La1—O2	139.09 (18)	O2—C1—O1	119.2 (7)
O7—La1—O2 ⁱ	82.15 (18)	O2—C1—C2	124.1 (7)
O5 ⁱ —La1—O2 ⁱ	96.84 (19)	O1—C1—C2	116.7 (7)
O5—La1—O2 ⁱ	79.94 (18)	O2—C1—La1	60.4 (4)
O4 ⁱⁱ —La1—O2 ⁱ	114.3 (2)	O1—C1—La1	59.3 (4)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—O2 ⁱ	78.9 (2)	C2—C1—La1	172.9 (6)
O1—La1—O2 ⁱ	139.09 (18)	C3—C2—C1	114.2 (6)
O1 ⁱ —La1—O2 ⁱ	48.29 (16)	C3—C2—H2A	108.7
O2—La1—O2 ⁱ	164.3 (4)	C1—C2—H2A	108.7
O7—La1—C1	94.33 (18)	C3—C2—H2B	108.7
O5 ⁱ —La1—C1	102.41 (19)	C1—C2—H2B	108.7
O5—La1—C1	79.39 (19)	H2A—C2—H2B	107.6
O4 ⁱⁱ —La1—C1	80.6 (2)	C4—C3—C8	116.5 (8)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—C1	92.5 (2)	C4—C3—C2	122.0 (10)
O1—La1—C1	24.62 (17)	C8—C3—C2	121.4 (10)
O1 ⁱ —La1—C1	149.2 (2)	C3—C4—C5	123.0 (9)
O2—La1—C1	23.80 (17)	C3—C4—H4	118.5
O2 ⁱ —La1—C1	159.32 (18)	C5—C4—H4	118.5
O7—La1—C1 ⁱ	94.33 (18)	C6—C5—C4	121.2 (9)
O5 ⁱ —La1—C1 ⁱ	79.38 (19)	C6—C5—H5	119.4
O5—La1—C1 ⁱ	102.41 (19)	C4—C5—H5	119.4
O4 ⁱⁱ —La1—C1 ⁱ	92.5 (2)	C5—C6—C7	116.7 (7)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—C1 ⁱ	80.6 (2)	C5—C6—C9	121.3 (8)
O1—La1—C1 ⁱ	149.2 (2)	C7—C6—C9	122.0 (7)
O1 ⁱ —La1—C1 ⁱ	24.62 (17)	C6—C7—C8	121.6 (8)
O2—La1—C1 ⁱ	159.32 (18)	C6—C7—H7	119.2
O2 ⁱ —La1—C1 ⁱ	23.80 (17)	C8—C7—H7	119.2
C1—La1—C1 ⁱ	171.3 (4)	C3—C8—C7	121.0 (9)
O7—La1—La2 ⁱ	116.758 (9)	C3—C8—H8	119.5
O5 ⁱ —La1—La2 ⁱ	42.74 (13)	C7—C8—H8	119.5
O5—La1—La2 ⁱ	156.53 (13)	C10—C9—C14	115.2 (7)
O4 ⁱⁱ —La1—La2 ⁱ	39.96 (12)	C10—C9—C6	121.8 (7)
O4 ⁱⁱⁱ —La1—La2 ⁱ	92.76 (14)	C14—C9—C6	123.1 (8)
O1—La1—La2 ⁱ	120.40 (12)	C9—C10—C11	122.5 (8)
O1 ⁱ —La1—La2 ⁱ	36.52 (10)	C9—C10—H10	118.8
O2—La1—La2 ⁱ	102.83 (16)	C11—C10—H10	118.8
O2 ⁱ —La1—La2 ⁱ	84.32 (14)	C12—C11—C10	121.5 (8)
C1—La1—La2 ⁱ	115.09 (16)	C12—C11—H11	119.2
C1 ⁱ —La1—La2 ⁱ	60.53 (16)	C10—C11—H11	119.2
O1—La2—O1 ^{iv}	180.0	C11—C12—C13	117.0 (7)
O1—La2—O6 ^{iv}	69.7 (2)	C11—C12—C15	122.0 (7)
O1 ^{iv} —La2—O6 ^{iv}	110.3 (2)	C13—C12—C15	121.0 (7)

O1—La2—O6	110.33 (19)	C12—C13—C14	121.4 (7)
O1 ^{IV} —La2—O6	69.7 (2)	C12—C13—H13	119.3
O6 ^{IV} —La2—O6	180.0	C14—C13—H13	119.3
O1—La2—O3 ^V	80.08 (19)	C9—C14—C13	122.5 (7)
O1 ^{IV} —La2—O3 ^V	99.92 (19)	C9—C14—H14	118.8
O6 ^{IV} —La2—O3 ^V	98.7 (3)	C13—C14—H14	118.8
O6—La2—O3 ^V	81.3 (3)	C16—C15—C12	108.8 (6)
O1—La2—O3 ^{III}	99.92 (19)	C16—C15—H15A	109.9
O1 ^{IV} —La2—O3 ^{III}	80.08 (19)	C12—C15—H15A	109.9
O6 ^{IV} —La2—O3 ^{III}	81.3 (3)	C16—C15—H15B	109.9
O6—La2—O3 ^{III}	98.7 (3)	C12—C15—H15B	109.9
O3 ^V —La2—O3 ^{III}	180.00 (17)	H15A—C15—H15B	108.3
O1—La2—O4 ^V	112.04 (17)	O4—C16—O3	118.4 (7)
O1 ^{IV} —La2—O4 ^V	67.96 (17)	O4—C16—C15	120.3 (8)
O6 ^{IV} —La2—O4 ^V	77.7 (2)	O3—C16—C15	121.3 (8)
O6—La2—O4 ^V	102.3 (2)	O4—C16—La2 ^{VI}	61.4 (4)
O3 ^V —La2—O4 ^V	47.99 (18)	O3—C16—La2 ^{VI}	57.5 (4)
O3 ^{III} —La2—O4 ^V	132.01 (18)	C15—C16—La2 ^{VI}	170.1 (5)
O1—La2—O4 ^{III}	67.96 (17)	O6—C17—O5	121.0 (8)
O1 ^{IV} —La2—O4 ^{III}	112.04 (17)	O6—C17—C18	121.2 (7)
O6 ^{IV} —La2—O4 ^{III}	102.3 (2)	O5—C17—C18	117.7 (8)
O6—La2—O4 ^{III}	77.7 (2)	O6—C17—La2	54.7 (4)
O3 ^V —La2—O4 ^{III}	132.01 (18)	O5—C17—La2	66.5 (4)
O3 ^{III} —La2—O4 ^{III}	47.99 (18)	C18—C17—La2	175.6 (6)
O4 ^V —La2—O4 ^{III}	180.0	C17—C18—C19	114.8 (7)
O1—La2—O5 ^{IV}	117.68 (15)	C17—C18—H18A	108.6
O1 ^{IV} —La2—O5 ^{IV}	62.32 (15)	C19—C18—H18A	108.6
O6 ^{IV} —La2—O5 ^{IV}	48.02 (18)	C17—C18—H18B	108.6
O6—La2—O5 ^{IV}	131.98 (18)	C19—C18—H18B	108.6
O3 ^V —La2—O5 ^{IV}	107.47 (18)	H18A—C18—H18B	107.5
O3 ^{III} —La2—O5 ^{IV}	72.53 (18)	C20—C19—C24	117.8 (8)
O4 ^V —La2—O5 ^{IV}	61.29 (18)	C20—C19—C18	120.5 (7)
O4 ^{III} —La2—O5 ^{IV}	118.71 (18)	C24—C19—C18	121.7 (8)
O1—La2—O5	62.32 (15)	C19—C20—C21	120.9 (7)
O1 ^{IV} —La2—O5	117.67 (15)	C19—C20—H20	119.5
O6 ^{IV} —La2—O5	131.98 (18)	C21—C20—H20	119.5
O6—La2—O5	48.02 (18)	C20—C21—C22	121.9 (8)
O3 ^V —La2—O5	72.53 (18)	C20—C21—H21	119.1
O3 ^{III} —La2—O5	107.47 (18)	C22—C21—H21	119.1
O4 ^V —La2—O5	118.71 (18)	C23—C22—C21	116.3 (7)
O4 ^{III} —La2—O5	61.29 (18)	C23—C22—C22 ^{VII}	121.5 (9)
O5 ^{IV} —La2—O5	180.0	C21—C22—C22 ^{VII}	122.2 (10)
O1—La2—C16 ^V	95.01 (19)	C24—C23—C22	121.7 (7)
O1 ^{IV} —La2—C16 ^V	84.99 (19)	C24—C23—H23	119.2
O6 ^{IV} —La2—C16 ^V	86.3 (2)	C22—C23—H23	119.2
O6—La2—C16 ^V	93.7 (2)	C23—C24—C19	121.4 (8)
O3 ^V —La2—C16 ^V	24.1 (2)	C23—C24—H24	119.3
O3 ^{III} —La2—C16 ^V	155.9 (2)	C19—C24—H24	119.3
O4 ^V —La2—C16 ^V	24.03 (18)		
La1—O2—C1—O1	-8.3 (9)	C12—C13—C14—C9	-0.6 (12)
La1—O2—C1—C2	173.6 (9)	C11—C12—C15—C16	107.1 (9)
La2—O1—C1—O2	152.3 (8)	C13—C12—C15—C16	-70.7 (10)
La1—O1—C1—O2	8.3 (10)	La1 ^{VI} —O4—C16—O3	-127.0 (11)
La2—O1—C1—C2	-29.4 (17)	La2 ^{VI} —O4—C16—O3	8.1 (8)
La1—O1—C1—C2	-173.4 (7)	La1 ^{VI} —O4—C16—C15	56.1 (16)
La2—O1—C1—La1	143.9 (13)	La2 ^{VI} —O4—C16—C15	-168.8 (6)
O2—C1—C2—C3	23.1 (15)	La1 ^{VI} —O4—C16—La2 ^{VI}	-135.1 (13)
O1—C1—C2—C3	-155.1 (9)	La2 ^{VI} —O3—C16—O4	-8.4 (8)

C1—C2—C3—C4	103.7 (11)	La2 ^{vi} —O3—C16—C15	168.4 (6)
C1—C2—C3—C8	-79.2 (11)	C12—C15—C16—O4	107.6 (8)
C8—C3—C4—C5	1.4 (14)	C12—C15—C16—O3	-69.2 (10)
C2—C3—C4—C5	178.7 (8)	La2—O6—C17—O5	3.9 (11)
C3—C4—C5—C6	-1.8 (16)	La2—O6—C17—C18	-178.4 (7)
C4—C5—C6—C7	0.6 (13)	La1—O5—C17—O6	-106.3 (10)
C4—C5—C6—C9	-178.2 (8)	La2—O5—C17—O6	-3.4 (9)
C5—C6—C7—C8	1.0 (13)	La1—O5—C17—C18	75.9 (11)
C9—C6—C7—C8	179.8 (8)	La2—O5—C17—C18	178.8 (7)
C4—C3—C8—C7	0.2 (14)	La1—O5—C17—La2	-102.9 (7)
C2—C3—C8—C7	-177.1 (8)	O6—C17—C18—C19	11.7 (13)
C6—C7—C8—C3	-1.4 (15)	O5—C17—C18—C19	-170.5 (7)
C5—C6—C9—C10	1.1 (11)	C17—C18—C19—C20	99.2 (9)
C7—C6—C9—C10	-177.6 (8)	C17—C18—C19—C24	-81.8 (11)
C5—C6—C9—C14	-178.4 (8)	C24—C19—C20—C21	-0.7 (13)
C7—C6—C9—C14	2.9 (11)	C18—C19—C20—C21	178.3 (7)
C14—C9—C10—C11	0.2 (12)	C19—C20—C21—C22	0.0 (13)
C6—C9—C10—C11	-179.3 (7)	C20—C21—C22—C23	1.3 (12)
C9—C10—C11—C12	-0.4 (13)	C20—C21—C22—C22 ^{vii}	-179.4 (9)
C10—C11—C12—C13	0.2 (12)	C21—C22—C23—C24	-2.0 (14)
C10—C11—C12—C15	-177.7 (7)	C22 ^{vii} —C22—C23—C24	178.7 (10)
C11—C12—C13—C14	0.3 (11)	C22—C23—C24—C19	1.4 (15)
C15—C12—C13—C14	178.2 (7)	C20—C19—C24—C23	0.0 (14)
C10—C9—C14—C13	0.3 (11)	C18—C19—C24—C23	-179.0 (8)
C6—C9—C14—C13	179.8 (7)		

Symmetry codes: i = -x+1, y, -z+3/2; ii = -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; iii = x+1/2, y+1/2, z; iv = -x+1, -y+1, -z+1; v = -x+1/2, -y+1/2, -z+1; vi = x-1/2, y-1/2, z; vii = -x+3/2, -y+1/2, -z+1.

Detail regarding refinement of compound 3

The hydrogen atoms for aromatic CH were positioned geometrically ($C-H = 0.95 \text{ \AA}$) and refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$.

The hydrogen atoms for CH_2 were positioned geometrically ($C-H = 0.99 \text{ \AA}$) and refined using a riding model (AFIX 23) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$.

The hydrogen atoms on the solvent water molecule which is coordinated to Pr1 were found and refined freely with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$. The position of the hydrogen atoms was fixed with DFIX-records.

The hydrogen atoms on the Water of crystallization were not found because of the large disorder.

Table S5 Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}$, $^\circ$) for compound 3.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O7—H7O $\cdots$ O8	0.84 (1)	1.89 (12)	2.625 (13)	145 (19)
C18—H18A $\cdots$ O1 ⁱ	0.99	2.47	3.287 (12)	140

Symmetry code: $i = -x+1, y, -z+3/2$.

Table S6 Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$).

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	0.5817 (2)	0.2237 (10)	0.8071 (5)	0.117 (4)
Pr1	0.5000	0.17737 (11)	0.7500	0.0590 (3)
O2	0.54964 (17)	0.0929 (8)	0.8947 (4)	0.072 (2)
Pr2	0.5000	0.0000	1.0000	0.0447 (3)
O3	0.9660 (2)	0.4838 (11)	0.8225 (5)	0.094 (3)
O4	0.9690 (3)	0.3018 (10)	0.9019 (5)	0.105 (3)
O5	0.4742 (2)	0.2327 (9)	0.9011 (4)	0.092 (3)
O6	0.4328 (2)	0.1390 (12)	0.9924 (6)	0.125 (4)
O7	0.5000	0.4150 (16)	0.7500	0.149 (6)
H7O	0.490 (6)	0.466 (3)	0.790 (8)	0.223*
O8	0.5035 (4)	0.5536 (12)	0.9086 (7)	0.164 (5)
C1	0.5826 (3)	0.1655 (14)	0.8807 (6)	0.077 (4)
C2	0.6224 (2)	0.1631 (14)	0.9570 (6)	0.090 (5)
H2A	0.6228	0.0752	0.9908	0.108*
H2B	0.6186	0.2353	1.0038	0.108*
C3	0.6669 (3)	0.1827 (16)	0.9198 (6)	0.063 (4)
C4	0.6813 (3)	0.3053 (16)	0.9011 (8)	0.090 (4)
H4	0.6627	0.3812	0.9081	0.108*
C5	0.7231 (3)	0.3258 (14)	0.8716 (7)	0.080 (4)
H5	0.7321	0.4153	0.8585	0.096*
C6	0.7511 (3)	0.2212 (12)	0.8611 (6)	0.044 (3)
C7	0.7366 (3)	0.1004 (14)	0.8832 (8)	0.084 (4)
H7	0.7554	0.0242	0.8783	0.100*
C8	0.6954 (4)	0.0806 (15)	0.9132 (8)	0.086 (4)
H8	0.6870	-0.0083	0.9296	0.103*
C9	0.7961 (3)	0.2407 (12)	0.8311 (5)	0.044 (3)
C10	0.8120 (3)	0.3662 (13)	0.8099 (7)	0.062 (3)
H10	0.7936	0.4434	0.8145	0.074*
C11	0.8537 (3)	0.3834 (13)	0.7822 (7)	0.066 (3)
H11	0.8635	0.4720	0.7689	0.079*
C12	0.8810 (3)	0.2773 (12)	0.7735 (6)	0.050 (3)
C13	0.8666 (3)	0.1511 (14)	0.7919 (7)	0.069 (3)
H13	0.8851	0.0750	0.7850	0.083*

C14	0.8246 (3)	0.1331 (13)	0.8207 (7)	0.071 (3)
H14	0.8151	0.0441	0.8338	0.085*
C15	0.9278 (3)	0.2972 (13)	0.7458 (7)	0.076 (4)
H15A	0.9404	0.2086	0.7304	0.091*
H15B	0.9264	0.3557	0.6888	0.091*
C16	0.9570 (3)	0.3626 (16)	0.8278 (8)	0.062 (3)
C17	0.4376 (3)	0.2261 (15)	0.9334 (7)	0.081 (4)
C18	0.4035 (3)	0.3321 (13)	0.9057 (7)	0.074 (3)
H18A	0.4006	0.3436	0.8359	0.089*
H18B	0.4143	0.4190	0.9347	0.089*
C19	0.3578 (3)	0.3038 (12)	0.9339 (7)	0.067 (4)
C20	0.3246 (3)	0.2509 (11)	0.8717 (7)	0.064 (3)
H20	0.3303	0.2274	0.8095	0.077*
C21	0.2833 (3)	0.2313 (11)	0.8977 (7)	0.062 (3)
H21	0.2607	0.1955	0.8520	0.075*
C22	0.2727 (3)	0.2608 (11)	0.9872 (6)	0.058 (3)
C23	0.3072 (3)	0.3114 (13)	1.0511 (7)	0.080 (4)
H23	0.3019	0.3331	1.1139	0.096*
C24	0.3489 (3)	0.3307 (13)	1.0250 (7)	0.075 (4)
H24	0.3722	0.3632	1.0706	0.090*

Table S7 Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.069 (5)	0.220 (12)	0.056 (5)	-0.063 (5)	-0.022 (4)	0.055 (6)
Pr1	0.0347 (4)	0.1143 (10)	0.0269 (4)	0.000	-0.0001 (3)	0.000
O2	0.031 (3)	0.143 (8)	0.040 (4)	-0.022 (4)	-0.001 (3)	0.015 (4)
Pr2	0.0171 (3)	0.0850 (7)	0.0317 (4)	0.0024 (4)	0.0021 (2)	0.0083 (4)
O3	0.096 (6)	0.126 (9)	0.051 (5)	-0.042 (6)	-0.030 (4)	0.020 (6)
O4	0.137 (7)	0.124 (9)	0.044 (5)	-0.019 (6)	-0.026 (5)	0.014 (5)
O5	0.060 (4)	0.172 (10)	0.048 (4)	0.006 (5)	0.023 (3)	-0.018 (5)
O6	0.077 (5)	0.192 (12)	0.118 (7)	0.083 (6)	0.057 (5)	0.064 (8)
O7	0.203 (16)	0.156 (16)	0.091 (11)	0.000	0.029 (10)	0.000
O8	0.248 (12)	0.127 (11)	0.109 (8)	-0.044 (9)	-0.015 (8)	0.003 (7)
C1	0.038 (5)	0.164 (13)	0.028 (6)	-0.041 (7)	0.001 (4)	0.014 (7)
C2	0.041 (5)	0.188 (15)	0.037 (5)	-0.055 (7)	-0.009 (4)	0.019 (7)
C3	0.039 (5)	0.110 (12)	0.038 (6)	-0.036 (7)	-0.006 (4)	0.014 (7)
C4	0.043 (6)	0.117 (14)	0.113 (10)	-0.010 (7)	0.024 (6)	-0.020 (9)
C5	0.059 (6)	0.076 (11)	0.109 (9)	-0.029 (7)	0.030 (6)	0.015 (8)
C6	0.040 (5)	0.062 (9)	0.027 (5)	-0.016 (6)	-0.008 (4)	0.006 (5)
C7	0.049 (6)	0.090 (12)	0.111 (10)	-0.009 (7)	0.007 (6)	0.038 (8)
C8	0.068 (7)	0.087 (12)	0.100 (9)	-0.034 (8)	-0.004 (7)	0.047 (9)
C9	0.034 (5)	0.064 (9)	0.030 (5)	-0.005 (5)	-0.011 (4)	0.009 (5)
C10	0.035 (5)	0.072 (10)	0.081 (7)	-0.002 (6)	0.016 (5)	-0.004 (7)
C11	0.053 (6)	0.070 (10)	0.077 (7)	-0.014 (6)	0.020 (5)	0.016 (7)
C12	0.048 (5)	0.059 (9)	0.040 (6)	-0.017 (6)	-0.003 (4)	-0.001 (6)
C13	0.059 (6)	0.079 (11)	0.071 (7)	0.020 (7)	0.018 (5)	0.017 (7)
C14	0.070 (7)	0.067 (10)	0.075 (7)	-0.005 (7)	0.004 (6)	0.029 (7)
C15	0.052 (5)	0.128 (13)	0.050 (6)	-0.017 (6)	0.017 (5)	-0.011 (7)
C16	0.022 (4)	0.091 (11)	0.074 (9)	-0.005 (6)	0.007 (5)	-0.003 (8)
C17	0.051 (6)	0.150 (15)	0.045 (7)	0.020 (7)	0.020 (5)	0.021 (8)
C18	0.070 (6)	0.101 (11)	0.052 (6)	0.020 (7)	0.010 (5)	0.018 (7)
C19	0.055 (6)	0.108 (11)	0.041 (6)	0.048 (6)	0.010 (5)	0.012 (6)
C20	0.068 (7)	0.080 (10)	0.045 (6)	0.023 (6)	0.013 (5)	0.004 (6)
C21	0.064 (6)	0.073 (10)	0.051 (7)	0.022 (6)	0.008 (5)	0.004 (6)
C22	0.054 (5)	0.080 (9)	0.041 (6)	0.046 (6)	0.007 (5)	0.010 (6)
C23	0.054 (6)	0.135 (13)	0.050 (6)	0.054 (7)	0.000 (5)	-0.020 (7)
C24	0.059 (6)	0.113 (11)	0.052 (7)	0.042 (7)	0.001 (5)	-0.003 (7)

Table S8 Geometric parameters (Å, °) for **3**.

O1—C1	1.189 (11)	C4—C5	1.394 (13)
O1—Pr1	2.542 (6)	C4—H4	0.9500
Pr1—O7	2.347 (16)	C5—C6	1.357 (14)
Pr1—O5 ⁱ	2.434 (6)	C5—H5	0.9500
Pr1—O5	2.434 (6)	C6—C7	1.322 (14)
Pr1—O3 ⁱⁱ	2.455 (10)	C6—C9	1.486 (11)
Pr1—O3 ⁱⁱⁱ	2.455 (10)	C7—C8	1.381 (13)
Pr1—O2 ⁱ	2.530 (5)	C7—H7	0.9500
Pr1—O2	2.530 (5)	C8—H8	0.9500
Pr1—O1 ⁱ	2.542 (6)	C9—C10	1.375 (13)
Pr1—C1	2.922 (8)	C9—C14	1.387 (14)
Pr1—C1 ⁱ	2.922 (8)	C10—C11	1.378 (11)
Pr1—Pr2 ⁱ	3.9565 (7)	C10—H10	0.9500
O2—C1	1.263 (10)	C11—C12	1.348 (13)
O2—Pr2	2.425 (6)	C11—H11	0.9500
Pr2—O2 ^{iv}	2.425 (6)	C12—C13	1.357 (14)
Pr2—O6 ^{iv}	2.443 (7)	C12—C15	1.525 (11)
Pr2—O6	2.443 (7)	C13—C14	1.393 (12)
Pr2—O4 ^v	2.515 (8)	C13—H13	0.9500
Pr2—O4 ⁱⁱⁱ	2.515 (8)	C14—H14	0.9500
Pr2—O3 ^v	2.605 (6)	C15—C16	1.517 (14)
Pr2—O3 ⁱⁱⁱ	2.605 (6)	C15—H15A	0.9900
Pr2—O5	2.754 (9)	C15—H15B	0.9900
Pr2—O5 ^{iv}	2.754 (9)	C16—Pr2 ^{vi}	2.951 (11)
Pr2—C16 ^v	2.951 (11)	C17—C18	1.488 (15)
Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	2.951 (11)	C18—C19	1.511 (12)
O3—C16	1.232 (13)	C18—H18A	0.9900
O3—Pr1 ^{vi}	2.455 (10)	C18—H18B	0.9900
O3—Pr2 ^{vi}	2.605 (6)	C19—C20	1.356 (13)
O4—C16	1.226 (13)	C19—C24	1.378 (12)
O4—Pr2 ^{vi}	2.515 (8)	C20—C21	1.359 (12)
O5—C17	1.251 (10)	C20—H20	0.9500
O6—C17	1.221 (13)	C21—C22	1.379 (12)
O7—H7O	0.839 (10)	C21—H21	0.9500
C1—C2	1.515 (10)	C22—C23	1.388 (13)
C2—C3	1.520 (11)	C22—C22 ^{vii}	1.478 (17)
C2—H2A	0.9900	C23—C24	1.371 (12)
C2—H2B	0.9900	C23—H23	0.9500
C3—C4	1.324 (16)	C24—H24	0.9500
C3—C8	1.336 (16)		
C1—O1—Pr1	96.3 (5)	O6—Pr2—C16 ^v	93.2 (3)
O7—Pr1—O5 ⁱ	77.0 (2)	O4 ^v —Pr2—C16 ^v	24.3 (3)
O7—Pr1—O5	77.0 (2)	O4 ⁱⁱⁱ —Pr2—C16 ^v	155.7 (3)
O5 ⁱ —Pr1—O5	154.0 (4)	O3 ^v —Pr2—C16 ^v	24.6 (3)
O7—Pr1—O3 ⁱⁱ	141.1 (2)	O3 ⁱⁱⁱ —Pr2—C16 ^v	155.4 (3)
O5 ⁱ —Pr1—O3 ⁱⁱ	67.0 (3)	O5—Pr2—C16 ^v	96.1 (3)
O5—Pr1—O3 ⁱⁱ	137.8 (3)	O5 ^{iv} —Pr2—C16 ^v	83.9 (3)
O7—Pr1—O3 ⁱⁱⁱ	141.1 (2)	O2 ^{iv} —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	95.4 (3)
O5 ⁱ —Pr1—O3 ⁱⁱⁱ	137.8 (3)	O2—Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	84.6 (3)
O5—Pr1—O3 ⁱⁱⁱ	67.0 (3)	O6 ^{iv} —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	93.2 (3)
O3 ⁱⁱ —Pr1—O3 ⁱⁱⁱ	77.7 (5)	O6—Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	86.8 (3)
O7—Pr1—O2 ⁱ	109.25 (18)	O4 ^v —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	155.7 (3)
O5 ⁱ —Pr1—O2 ⁱ	65.2 (2)	O4 ⁱⁱⁱ —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	24.3 (3)
O5—Pr1—O2 ⁱ	124.5 (2)	O3 ^v —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	155.4 (3)

O3 ⁱⁱ —Pr1—O2 ⁱ	68.9 (2)	O3 ⁱⁱⁱ —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	24.6 (3)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—O2 ⁱ	81.2 (2)	O5—Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	83.9 (3)
O7—Pr1—O2	109.25 (18)	O5 ^v —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	96.1 (3)
O5 ⁱ —Pr1—O2	124.5 (2)	C16 ^v —Pr2—C16 ⁱⁱⁱ	180.0
O5—Pr1—O2	65.2 (2)	C16—O3—Pr1 ^{vi}	152.8 (9)
O3 ⁱⁱ —Pr1—O2	81.2 (2)	C16—O3—Pr2 ^{vi}	93.6 (7)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—O2	68.9 (2)	Pr1 ^{vi} —O3—Pr2 ^{vi}	102.8 (3)
O2 ⁱ —Pr1—O2	141.5 (4)	C16—O4—Pr2 ^{vi}	98.3 (8)
O7—Pr1—O1	79.6 (2)	C17—O5—Pr1	134.9 (7)
O5 ⁱ —Pr1—O1	80.6 (2)	C17—O5—Pr2	88.7 (8)
O5—Pr1—O1	94.8 (2)	Pr1—O5—Pr2	99.2 (3)
O3 ⁱⁱ —Pr1—O1	80.4 (3)	C17—O6—Pr2	104.9 (6)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—O1	116.5 (2)	Pr1—O7—H7O	126.9 (15)
O2 ⁱ —Pr1—O1	140.6 (2)	O1—C1—O2	118.6 (8)
O2—Pr1—O1	49.1 (2)	O1—C1—C2	124.5 (8)
O7—Pr1—O1 ⁱ	79.6 (2)	O2—C1—C2	116.7 (9)
O5 ⁱ —Pr1—O1 ⁱ	94.8 (2)	O1—C1—Pr1	59.8 (5)
O5—Pr1—O1 ⁱ	80.6 (2)	O2—C1—Pr1	59.6 (4)
O3 ⁱⁱ —Pr1—O1 ⁱ	116.5 (2)	C2—C1—Pr1	173.7 (7)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—O1 ⁱ	80.4 (3)	C1—C2—C3	114.1 (7)
O2 ⁱ —Pr1—O1 ⁱ	49.1 (2)	C1—C2—H2A	108.7
O2—Pr1—O1 ⁱ	140.6 (2)	C3—C2—H2A	108.7
O1—Pr1—O1 ⁱ	159.3 (5)	C1—C2—H2B	108.7
O7—Pr1—C1	92.3 (3)	C3—C2—H2B	108.7
O5 ⁱ —Pr1—C1	103.1 (2)	H2A—C2—H2B	107.6
O5—Pr1—C1	78.0 (2)	C4—C3—C8	116.5 (10)
O3 ⁱⁱ —Pr1—C1	82.3 (3)	C4—C3—C2	120.9 (13)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—C1	94.1 (3)	C8—C3—C2	122.3 (13)
O2 ⁱ —Pr1—C1	151.2 (3)	C3—C4—C5	121.7 (12)
O2—Pr1—C1	25.5 (2)	C3—C4—H4	119.2
O1—Pr1—C1	23.9 (2)	C5—C4—H4	119.2
O1 ⁱ —Pr1—C1	158.3 (2)	C6—C5—C4	121.6 (12)
O7—Pr1—C1 ⁱ	92.3 (3)	C6—C5—H5	119.2
O5 ⁱ —Pr1—C1 ⁱ	78.0 (2)	C4—C5—H5	119.2
O5—Pr1—C1 ⁱ	103.1 (2)	C7—C6—C5	115.5 (10)
O3 ⁱⁱ —Pr1—C1 ⁱ	94.1 (3)	C7—C6—C9	121.8 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—C1 ⁱ	82.3 (3)	C5—C6—C9	122.6 (10)
O2 ⁱ —Pr1—C1 ⁱ	25.5 (2)	C6—C7—C8	122.7 (12)
O2—Pr1—C1 ⁱ	151.2 (3)	C6—C7—H7	118.6
O1—Pr1—C1 ⁱ	158.3 (2)	C8—C7—H7	118.6
O1 ⁱ —Pr1—C1 ⁱ	23.9 (2)	C3—C8—C7	121.9 (12)
C1—Pr1—C1 ⁱ	175.4 (6)	C3—C8—H8	119.1
O7—Pr1—Pr2 ⁱ	116.277 (15)	C7—C8—H8	119.1
O5 ⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	43.4 (2)	C10—C9—C14	115.4 (9)
O5—Pr1—Pr2 ⁱ	157.72 (18)	C10—C9—C6	122.5 (10)
O3 ⁱⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	39.94 (15)	C14—C9—C6	122.2 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	94.4 (2)	C9—C10—C11	122.1 (10)
O2 ⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	36.11 (13)	C9—C10—H10	119.0
O2—Pr1—Pr2 ⁱ	121.06 (17)	C11—C10—H10	119.0
O1—Pr1—Pr2 ⁱ	104.9 (2)	C12—C11—C10	121.5 (11)
O1 ⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	84.36 (17)	C12—C11—H11	119.3
C1—Pr1—Pr2 ⁱ	117.1 (2)	C10—C11—H11	119.3
C1 ⁱ —Pr1—Pr2 ⁱ	60.5 (2)	C11—C12—C13	118.7 (9)
C1—O2—Pr2	150.7 (6)	C11—C12—C15	121.4 (10)
C1—O2—Pr1	94.9 (6)	C13—C12—C15	119.9 (10)
Pr2—O2—Pr1	105.95 (18)	C12—C13—C14	120.0 (11)
O2 ^{iv} —Pr2—O2	180.0	C12—C13—H13	120.0
O2 ^{iv} —Pr2—O6 ^{iv}	109.6 (3)	C14—C13—H13	120.0
O2—Pr2—O6 ^{iv}	70.4 (3)	C9—C14—C13	122.3 (11)

O2 ^{IV} —Pr2—O6	70.4 (3)	C9—C14—H14	118.9
O2—Pr2—O6	109.6 (3)	C13—C14—H14	118.9
O6 ^{IV} —Pr2—O6	180.0	C16—C15—C12	109.1 (7)
O2 ^{IV} —Pr2—O4 ^V	99.8 (2)	C16—C15—H15A	109.9
O2—Pr2—O4 ^V	80.2 (2)	C12—C15—H15A	109.9
O6 ^{IV} —Pr2—O4 ^V	99.3 (3)	C16—C15—H15B	109.9
O6—Pr2—O4 ^V	80.7 (3)	C12—C15—H15B	109.9
O2 ^{IV} —Pr2—O4 ^{III}	80.2 (2)	H15A—C15—H15B	108.3
O2—Pr2—O4 ^{III}	99.8 (2)	O4—C16—O3	119.0 (11)
O6 ^{IV} —Pr2—O4 ^{III}	80.7 (3)	O4—C16—C15	122.2 (13)
O6—Pr2—O4 ^{III}	99.3 (3)	O3—C16—C15	118.6 (11)
O4 ^V —Pr2—O4 ^{III}	180.0	O4—C16—Pr2 ^{VI}	57.5 (7)
O2 ^{IV} —Pr2—O3 ^V	68.1 (2)	O3—C16—Pr2 ^{VI}	61.7 (6)
O2—Pr2—O3 ^V	111.9 (2)	C15—C16—Pr2 ^{VI}	170.5 (6)
O6 ^{IV} —Pr2—O3 ^V	76.5 (3)	O6—C17—O5	118.2 (11)
O6—Pr2—O3 ^V	103.5 (3)	O6—C17—C18	122.7 (9)
O4 ^V —Pr2—O3 ^V	48.8 (3)	O5—C17—C18	118.8 (12)
O4 ^{III} —Pr2—O3 ^V	131.2 (3)	O6—C17—Pr2	51.9 (6)
O2 ^{IV} —Pr2—O3 ^{III}	111.9 (2)	O5—C17—Pr2	66.6 (7)
O2—Pr2—O3 ^{III}	68.1 (2)	C18—C17—Pr2	174.6 (8)
O6 ^{IV} —Pr2—O3 ^{III}	103.5 (3)	C17—C18—C19	115.2 (10)
O6—Pr2—O3 ^{III}	76.5 (3)	C17—C18—H18A	108.5
O4 ^V —Pr2—O3 ^{III}	131.2 (3)	C19—C18—H18A	108.5
O4 ^{III} —Pr2—O3 ^{III}	48.8 (3)	C17—C18—H18B	108.5
O3 ^V —Pr2—O3 ^{III}	180.0	C19—C18—H18B	108.5
O2 ^{IV} —Pr2—O5	118.1 (2)	H18A—C18—H18B	107.5
O2—Pr2—O5	61.9 (2)	C20—C19—C24	118.1 (9)
O6 ^{IV} —Pr2—O5	132.3 (3)	C20—C19—C18	121.7 (9)
O6—Pr2—O5	47.7 (3)	C24—C19—C18	120.2 (9)
O4 ^V —Pr2—O5	72.2 (2)	C19—C20—C21	120.6 (9)
O4 ^{III} —Pr2—O5	107.8 (2)	C19—C20—H20	119.7
O3 ^V —Pr2—O5	119.6 (3)	C21—C20—H20	119.7
O3 ^{III} —Pr2—O5	60.4 (3)	C20—C21—C22	123.1 (9)
O2 ^{IV} —Pr2—O5 ^{IV}	61.9 (2)	C20—C21—H21	118.5
O2—Pr2—O5 ^{IV}	118.1 (2)	C22—C21—H21	118.5
O6 ^{IV} —Pr2—O5 ^{IV}	47.7 (3)	C21—C22—C23	115.8 (9)
O6—Pr2—O5 ^{IV}	132.3 (3)	C21—C22—C22 ^{VII}	121.6 (11)
O4 ^V —Pr2—O5 ^{IV}	107.8 (2)	C23—C22—C22 ^{VII}	122.5 (10)
O4 ^{III} —Pr2—O5 ^{IV}	72.2 (2)	C24—C23—C22	121.1 (9)
O3 ^V —Pr2—O5 ^{IV}	60.4 (3)	C24—C23—H23	119.5
O3 ^{III} —Pr2—O5 ^{IV}	119.6 (3)	C22—C23—H23	119.5
O5—Pr2—O5 ^{IV}	180.0	C23—C24—C19	121.3 (9)
O2 ^{IV} —Pr2—C16 ^V	84.6 (3)	C23—C24—H24	119.4
O2—Pr2—C16 ^V	95.4 (3)	C19—C24—H24	119.4
O6 ^{IV} —Pr2—C16 ^V	86.8 (3)		
Pr1—O1—C1—O2	10.4 (13)	C12—C13—C14—C9	0.5 (14)
Pr1—O1—C1—C2	-174.6 (11)	C11—C12—C15—C16	70.8 (13)
Pr2—O2—C1—O1	-146.2 (10)	C13—C12—C15—C16	-107.9 (11)
Pr1—O2—C1—O1	-10.4 (13)	Pr2 ^{VI} —O4—C16—O3	5.4 (11)
Pr2—O2—C1—C2	38 (2)	Pr2 ^{VI} —O4—C16—C15	-168.8 (7)
Pr1—O2—C1—C2	174.2 (9)	Pr1 ^{VI} —O3—C16—O4	122.5 (15)
Pr2—O2—C1—Pr1	-135.7 (16)	Pr2 ^{VI} —O3—C16—O4	-5.1 (11)
O1—C1—C2—C3	-27 (2)	Pr1 ^{VI} —O3—C16—C15	-63.1 (18)
O2—C1—C2—C3	148.4 (12)	Pr2 ^{VI} —O3—C16—C15	169.2 (7)
C1—C2—C3—C4	81.5 (14)	Pr1 ^{VI} —O3—C16—Pr2 ^{VI}	127.7 (16)
C1—C2—C3—C8	-105.4 (13)	C12—C15—C16—O4	70.0 (13)
C8—C3—C4—C5	3.1 (16)	C12—C15—C16—O3	-104.2 (12)
C2—C3—C4—C5	176.6 (9)	Pr2—O6—C17—O5	-7.0 (14)

C3—C4—C5—C6	-0.4 (17)	Pr2—O6—C17—C18	179.1 (9)
C4—C5—C6—C7	-1.8 (15)	Pr1—O5—C17—O6	107.8 (12)
C4—C5—C6—C9	-179.0 (9)	Pr2—O5—C17—O6	6.0 (12)
C5—C6—C7—C8	1.3 (15)	Pr1—O5—C17—C18	-78.2 (16)
C9—C6—C7—C8	178.6 (9)	Pr2—O5—C17—C18	-179.9 (10)
C4—C3—C8—C7	-3.6 (17)	Pr1—O5—C17—Pr2	101.7 (10)
C2—C3—C8—C7	-177.1 (9)	O6—C17—C18—C19	-16.2 (17)
C6—C7—C8—C3	1.5 (18)	O5—C17—C18—C19	170.1 (9)
C7—C6—C9—C10	-178.5 (9)	C17—C18—C19—C20	-98.2 (12)
C5—C6—C9—C10	-1.5 (13)	C17—C18—C19—C24	81.4 (14)
C7—C6—C9—C14	2.8 (13)	C24—C19—C20—C21	3.0 (17)
C5—C6—C9—C14	179.9 (9)	C18—C19—C20—C21	-177.4 (10)
C14—C9—C10—C11	-1.3 (13)	C19—C20—C21—C22	-1.1 (17)
C6—C9—C10—C11	180.0 (8)	C20—C21—C22—C23	-0.6 (16)
C9—C10—C11—C12	0.7 (15)	C20—C21—C22—C22 ^{vii}	179.5 (11)
C10—C11—C12—C13	0.6 (14)	C21—C22—C23—C24	0.3 (16)
C10—C11—C12—C15	-178.1 (8)	C22 ^{vii} —C22—C23—C24	-179.8 (12)
C11—C12—C13—C14	-1.1 (14)	C22—C23—C24—C19	1.7 (18)
C15—C12—C13—C14	177.5 (8)	C20—C19—C24—C23	-3.3 (18)
C10—C9—C14—C13	0.7 (13)	C18—C19—C24—C23	177.1 (10)
C6—C9—C14—C13	179.4 (8)		

Symmetry codes: i = -x+1, y, -z+3/2; ii = -x+3/2, y-1/2, -z+3/2; iii = x-1/2, y-1/2, z; iv = -x+1, -y, -z+2; v = -x+3/2, -y+1/2, -z+2; vi = x+1/2, y+1/2, z; vii = -x+1/2, -y+1/2, -z+2.

Detail regarding refinement of compound 4

The hydrogen atoms for aromatic CH were positioned geometrically ($C-H = 0.95 \text{ \AA}$) and refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$.

The hydrogen atoms for CH_2 were positioned geometrically ($C-H = 0.99 \text{ \AA}$) and refined using a riding model (AFIX 23) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$.

The hydrogen atoms on the solvent water molecule which is coordinated to Nd1 were positioned geometrically ($O-H = 0.88 \text{ \AA}$) and refined using a riding model (AFIX 148) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$. The position of the hydrogen atoms was adjusted with DFIX-records.

The hydrogen atoms on the Water of crystallization were not found because of the large disorder.

Table S9 Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}$, $^\circ$) for compound 4.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O7-H7O\cdots O8$	0.87	1.81	2.637 (11)	158
$C18-H18A\cdots O2^{iv}$	0.99	2.47	3.283 (12)	139

Symmetry code: $iv = -x+2, y, -z+1/2$.

Table S10 Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$).

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Nd1	1.0000	0.5000	0.0000	0.0354 (2)	
Nd2	1.0000	0.67399 (9)	0.2500	0.0456 (3)	
O1	0.95053 (19)	0.5894 (8)	0.1055 (4)	0.061 (2)	
O2	0.9189 (2)	0.7185 (10)	0.1939 (5)	0.110 (4)	
O3	0.5309 (3)	0.8056 (8)	0.0960 (5)	0.086 (3)	
O4	0.5330 (3)	0.9815 (10)	0.1774 (5)	0.089 (3)	
O5	1.0670 (3)	0.6395 (10)	0.0080 (7)	0.116 (4)	
O6	1.0254 (2)	0.7303 (8)	0.0992 (5)	0.075 (2)	
O7	1.0000	0.9133 (12)	0.2500	0.147 (6)	
H7O	0.997 (15)	0.9424 (17)	0.307 (8)	0.221*	0.5
O8	1.0026 (4)	1.0546 (9)	0.4086 (6)	0.128 (4)	
C1	0.9171 (3)	0.6591 (13)	0.1195 (7)	0.062 (3)	
C2	0.8780 (3)	0.6573 (15)	0.0429 (6)	0.091 (5)	
H2A	0.8773	0.5697	0.0098	0.109*	
H2B	0.8824	0.7274	-0.0046	0.109*	
C3	0.8330 (4)	0.6796 (16)	0.0774 (6)	0.064 (4)	
C4	0.8185 (4)	0.8029 (14)	0.0978 (8)	0.081 (4)	
H4	0.8373	0.8780	0.0921	0.098*	
C5	0.7770 (4)	0.8224 (13)	0.1268 (8)	0.072 (3)	
H5	0.7678	0.9109	0.1398	0.087*	
C6	0.7485 (3)	0.7178 (11)	0.1372 (6)	0.040 (3)	
C7	0.7636 (3)	0.5952 (12)	0.1165 (8)	0.074 (4)	
H7	0.7448	0.5197	0.1213	0.089*	
C8	0.8052 (4)	0.5761 (16)	0.0884 (9)	0.086 (4)	
H8	0.8146	0.4876	0.0765	0.104*	
C9	0.7040 (3)	0.7372 (11)	0.1695 (6)	0.040 (3)	
C10	0.6884 (3)	0.8622 (11)	0.1898 (7)	0.056 (3)	
H10	0.7068	0.9382	0.1844	0.068*	
C11	0.6464 (3)	0.8799 (12)	0.2178 (7)	0.058 (3)	
H11	0.6370	0.9678	0.2315	0.070*	
C12	0.6183 (3)	0.7753 (12)	0.2263 (7)	0.050 (3)	

C13	0.6336 (3)	0.6535 (13)	0.2063 (7)	0.064 (3)	
H13	0.6151	0.5779	0.2120	0.076*	
C14	0.6754 (4)	0.6335 (11)	0.1777 (7)	0.062 (3)	
H14	0.6843	0.5452	0.1635	0.075*	
C15	0.5719 (3)	0.7959 (11)	0.2545 (6)	0.059 (3)	
H15A	0.5588	0.7086	0.2694	0.070*	
H15B	0.5735	0.8533	0.3121	0.070*	
C16	0.5434 (3)	0.8616 (13)	0.1721 (8)	0.053 (3)	
C17	1.0624 (3)	0.7239 (13)	0.0664 (7)	0.061 (3)	
C18	1.0958 (3)	0.8280 (11)	0.0928 (7)	0.065 (3)	
H18A	1.0988	0.8404	0.1630	0.078*	
H18B	1.0846	0.9133	0.0630	0.078*	
C19	1.1413 (4)	0.8017 (11)	0.0649 (8)	0.059 (3)	
C20	1.1748 (4)	0.7499 (11)	0.1280 (7)	0.064 (3)	
H20	1.1690	0.7277	0.1907	0.077*	
C21	1.2170 (4)	0.7287 (11)	0.1036 (7)	0.061 (3)	
H21	1.2394	0.6916	0.1495	0.073*	
C22	1.2271 (3)	0.7607 (11)	0.0133 (7)	0.055 (3)	
C23	1.1932 (4)	0.8127 (13)	-0.0502 (7)	0.076 (4)	
H23	1.1988	0.8356	-0.1130	0.091*	
C24	1.1508 (3)	0.8325 (13)	-0.0243 (7)	0.076 (4)	
H24	1.1279	0.8682	-0.0698	0.091*	

Table S11 Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.0156 (4)	0.0615 (5)	0.0294 (4)	-0.0019 (4)	0.0038 (3)	-0.0067 (4)
Nd2	0.0364 (5)	0.0755 (7)	0.0241 (4)	0.000	0.0013 (3)	0.000
O1	0.021 (3)	0.125 (6)	0.037 (4)	0.011 (4)	0.004 (3)	-0.025 (4)
O2	0.064 (5)	0.206 (10)	0.051 (5)	0.079 (6)	-0.029 (4)	-0.061 (6)
O3	0.137 (7)	0.084 (6)	0.027 (4)	0.010 (5)	-0.025 (5)	-0.008 (4)
O4	0.092 (6)	0.110 (7)	0.053 (5)	0.040 (6)	-0.036 (4)	-0.027 (5)
O5	0.081 (6)	0.159 (9)	0.121 (7)	-0.083 (6)	0.056 (6)	-0.081 (7)
O6	0.054 (5)	0.130 (7)	0.045 (4)	0.001 (5)	0.019 (4)	0.010 (4)
O7	0.29 (2)	0.067 (9)	0.099 (11)	0.000	0.064 (15)	0.000
O8	0.199 (11)	0.099 (7)	0.083 (6)	-0.030 (7)	0.005 (7)	-0.014 (6)
C1	0.036 (6)	0.125 (10)	0.025 (6)	0.027 (7)	0.000 (5)	-0.014 (7)
C2	0.046 (7)	0.198 (14)	0.027 (6)	0.064 (8)	-0.004 (5)	-0.014 (8)
C3	0.049 (8)	0.120 (12)	0.020 (5)	0.050 (8)	-0.003 (5)	0.002 (7)
C4	0.050 (8)	0.104 (12)	0.092 (10)	0.010 (8)	0.020 (7)	0.010 (8)
C5	0.049 (7)	0.073 (9)	0.102 (9)	0.019 (7)	0.035 (7)	-0.010 (8)
C6	0.037 (6)	0.065 (8)	0.015 (5)	0.025 (6)	-0.010 (4)	-0.012 (5)
C7	0.046 (7)	0.078 (10)	0.097 (10)	0.026 (7)	0.004 (6)	-0.029 (7)
C8	0.068 (10)	0.101 (12)	0.086 (10)	0.048 (9)	-0.003 (8)	-0.033 (9)
C9	0.037 (6)	0.063 (8)	0.018 (5)	0.020 (6)	-0.007 (4)	-0.008 (5)
C10	0.033 (6)	0.061 (8)	0.074 (8)	0.011 (6)	0.006 (5)	0.001 (6)
C11	0.052 (7)	0.062 (9)	0.062 (7)	0.030 (6)	0.011 (6)	-0.004 (6)
C12	0.040 (6)	0.074 (9)	0.035 (6)	0.018 (6)	0.004 (5)	0.002 (6)
C13	0.046 (7)	0.075 (9)	0.069 (8)	0.001 (6)	0.004 (6)	-0.018 (7)
C14	0.058 (8)	0.050 (8)	0.078 (8)	0.014 (7)	0.003 (6)	-0.024 (6)
C15	0.050 (6)	0.092 (9)	0.036 (6)	0.019 (6)	0.016 (5)	0.000 (6)
C16	0.022 (5)	0.076 (9)	0.064 (8)	0.008 (6)	0.011 (5)	-0.001 (7)
C17	0.042 (7)	0.105 (10)	0.041 (7)	-0.018 (7)	0.021 (6)	-0.024 (7)
C18	0.069 (8)	0.074 (8)	0.053 (7)	-0.016 (7)	0.008 (6)	-0.007 (6)
C19	0.052 (7)	0.079 (9)	0.046 (7)	-0.034 (6)	0.011 (6)	-0.013 (6)
C20	0.075 (9)	0.081 (9)	0.038 (7)	-0.038 (7)	0.015 (7)	0.005 (6)
C21	0.054 (7)	0.089 (9)	0.038 (7)	-0.016 (6)	0.003 (6)	0.009 (6)
C22	0.055 (7)	0.074 (8)	0.036 (6)	-0.047 (6)	0.007 (6)	-0.007 (5)

C23	0.049 (7)	0.152 (12)	0.027 (6)	-0.029 (8)	0.004 (6)	0.008 (7)
C24	0.048 (7)	0.141 (11)	0.037 (7)	-0.032 (7)	-0.004 (6)	0.004 (7)

Table S12 Geometric parameters (Å, °) for **4**.

Nd1—O1	2.409 (6)	C4—C5	1.379 (14)
Nd1—O1 ⁱ	2.409 (6)	C4—H4	0.9500
Nd1—O5	2.445 (7)	C5—C6	1.372 (14)
Nd1—O5 ⁱ	2.445 (7)	C5—H5	0.9500
Nd1—O3 ⁱⁱ	2.479 (7)	C6—C7	1.351 (13)
Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	2.479 (7)	C6—C9	1.486 (12)
Nd1—O4 ⁱⁱ	2.578 (7)	C7—C8	1.376 (15)
Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	2.578 (7)	C7—H7	0.9500
Nd1—O6	2.749 (8)	C8—H8	0.9500
Nd1—O6 ⁱ	2.749 (8)	C9—C14	1.362 (13)
Nd1—C16 ⁱⁱ	2.949 (11)	C9—C10	1.377 (13)
Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	2.949 (11)	C10—C11	1.385 (13)
Nd2—O7	2.389 (12)	C10—H10	0.9500
Nd2—O6	2.417 (7)	C11—C12	1.361 (13)
Nd2—O6 ^{iv}	2.417 (7)	C11—H11	0.9500
Nd2—O4 ⁱⁱⁱ	2.448 (9)	C12—C13	1.345 (14)
Nd2—O4 ^v	2.448 (9)	C12—C15	1.516 (13)
Nd2—O1 ^{iv}	2.513 (5)	C13—C14	1.385 (13)
Nd2—O1	2.513 (5)	C13—H13	0.9500
Nd2—O2 ^{iv}	2.514 (6)	C14—H14	0.9500
Nd2—O2	2.514 (6)	C15—C16	1.505 (13)
Nd2—C1 ^{iv}	2.914 (9)	C15—H15A	0.9900
Nd2—C1	2.914 (9)	C15—H15B	0.9900
O1—C1	1.263 (10)	C16—Nd1 ^{vi}	2.949 (11)
O2—C1	1.200 (11)	C17—C18	1.462 (13)
O3—C16	1.227 (12)	C18—C19	1.497 (13)
O3—Nd1 ^{vi}	2.479 (7)	C18—H18A	0.9900
O4—C16	1.242 (11)	C18—H18B	0.9900
O4—Nd2 ^{vi}	2.448 (9)	C19—C24	1.361 (13)
O4—Nd1 ^{vi}	2.578 (7)	C19—C20	1.361 (13)
O5—C17	1.199 (12)	C20—C21	1.375 (14)
O6—C17	1.263 (11)	C20—H20	0.9500
O7—H7O	0.87 (4)	C21—C22	1.384 (13)
C1—C2	1.494 (12)	C21—H21	0.9500
C2—C3	1.514 (13)	C22—C23	1.372 (13)
C2—H2A	0.9900	C22—C22 ^{vii}	1.494 (19)
C2—H2B	0.9900	C23—C24	1.389 (14)
C3—C4	1.350 (15)	C23—H23	0.9500
C3—C8	1.354 (16)	C24—H24	0.9500
O1—Nd1—O1 ⁱ	180.00 (19)	O2 ^{iv} —Nd2—C1	158.5 (2)
O1—Nd1—O5	109.5 (3)	O2—Nd2—C1	24.1 (2)
O1 ⁱ —Nd1—O5	70.5 (3)	C1 ^{iv} —Nd2—C1	174.1 (5)
O1—Nd1—O5 ⁱ	70.5 (3)	O7—Nd2—Nd1	116.234 (13)
O1 ⁱ —Nd1—O5 ⁱ	109.5 (3)	O6—Nd2—Nd1	43.73 (19)
O5—Nd1—O5 ⁱ	180.0	O6 ^{iv} —Nd2—Nd1	158.14 (18)
O1—Nd1—O3 ⁱⁱ	80.0 (2)	O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—Nd1	39.76 (16)
O1 ⁱ —Nd1—O3 ⁱⁱ	100.0 (2)	O4 ^v —Nd2—Nd1	94.3 (2)
O5—Nd1—O3 ⁱⁱ	80.2 (3)	O1 ^{iv} —Nd2—Nd1	120.70 (17)
O5 ⁱ —Nd1—O3 ⁱⁱ	99.8 (3)	O1—Nd2—Nd1	36.12 (14)
O1—Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	100.0 (2)	O2 ^{iv} —Nd2—Nd1	104.4 (2)
O1 ⁱ —Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	80.0 (2)	O2—Nd2—Nd1	84.70 (17)
O5—Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	99.8 (3)	C1 ^{iv} —Nd2—Nd1	116.4 (2)

O5 ⁱ —Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	80.2 (3)	C1—Nd2—Nd1	60.6 (2)
O3 ⁱⁱ —Nd1—O3 ⁱⁱⁱ	180.0	C1—O1—Nd1	150.7 (6)
O1—Nd1—O4 ⁱⁱ	112.3 (2)	C1—O1—Nd2	95.3 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱ	67.7 (2)	Nd1—O1—Nd2	105.9 (2)
O5—Nd1—O4 ⁱⁱ	102.6 (3)	C1—O2—Nd2	97.0 (6)
O5 ⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱ	77.4 (3)	C16—O3—Nd1 ^{vi}	99.9 (7)
O3 ⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱ	48.9 (2)	C16—O4—Nd2 ^{vi}	154.3 (8)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱ	131.1 (2)	C16—O4—Nd1 ^{vi}	94.6 (7)
O1—Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	67.7 (2)	Nd2 ^{vi} —O4—Nd1 ^{vi}	102.8 (3)
O1 ⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	112.3 (2)	C17—O5—Nd1	105.4 (7)
O5—Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	77.4 (3)	C17—O6—Nd2	134.9 (7)
O5 ⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	102.6 (3)	C17—O6—Nd1	88.5 (7)
O3 ⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	131.1 (2)	Nd2—O6—Nd1	98.8 (3)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	48.9 (2)	Nd2—O7—H7O	109.5
O4 ⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱⁱⁱ	180.0 (5)	O2—C1—O1	117.5 (8)
O1—Nd1—O6	62.0 (2)	O2—C1—C2	125.5 (9)
O1 ⁱ —Nd1—O6	118.0 (2)	O1—C1—C2	117.0 (9)
O5—Nd1—O6	47.5 (2)	O2—C1—Nd2	58.9 (5)
O5 ⁱ —Nd1—O6	132.5 (2)	O1—C1—Nd2	59.2 (4)
O3 ⁱⁱ —Nd1—O6	71.6 (2)	C2—C1—Nd2	172.7 (8)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—O6	108.4 (2)	C1—C2—C3	115.1 (8)
O4 ⁱⁱ —Nd1—O6	118.8 (3)	C1—C2—H2A	108.5
O4 ⁱⁱⁱ —Nd1—O6	61.2 (3)	C3—C2—H2A	108.5
O1—Nd1—O6 ⁱ	118.0 (2)	C1—C2—H2B	108.5
O1 ⁱ —Nd1—O6 ⁱ	62.0 (2)	C3—C2—H2B	108.5
O5—Nd1—O6 ⁱ	132.5 (2)	H2A—C2—H2B	107.5
O5 ⁱ —Nd1—O6 ⁱ	47.5 (2)	C4—C3—C8	116.6 (11)
O3 ⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	108.4 (2)	C4—C3—C2	122.1 (14)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	71.6 (2)	C8—C3—C2	121.3 (13)
O4 ⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	61.2 (3)	C3—C4—C5	121.6 (12)
O4 ⁱⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	118.8 (3)	C3—C4—H4	119.2
O6—Nd1—O6 ⁱ	180.0	C5—C4—H4	119.2
O1—Nd1—C16 ⁱⁱ	95.1 (3)	C6—C5—C4	121.9 (11)
O1 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	84.9 (3)	C6—C5—H5	119.1
O5—Nd1—C16 ⁱⁱ	92.8 (3)	C4—C5—H5	119.1
O5 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	87.2 (3)	C7—C6—C5	115.8 (10)
O3 ⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	24.2 (3)	C7—C6—C9	121.8 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	155.8 (3)	C5—C6—C9	122.5 (9)
O4 ⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	24.8 (2)	C6—C7—C8	122.1 (12)
O4 ⁱⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	155.2 (2)	C6—C7—H7	118.9
O6—Nd1—C16 ⁱⁱ	95.3 (3)	C8—C7—H7	118.9
O6 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱ	84.7 (3)	C3—C8—C7	122.0 (12)
O1—Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	84.9 (3)	C3—C8—H8	119.0
O1 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	95.1 (3)	C7—C8—H8	119.0
O5—Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	87.2 (3)	C14—C9—C10	115.7 (9)
O5 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	92.8 (3)	C14—C9—C6	122.4 (10)
O3 ⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	155.8 (3)	C10—C9—C6	121.9 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	24.2 (3)	C9—C10—C11	121.6 (10)
O4 ⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	155.2 (2)	C9—C10—H10	119.2
O4 ⁱⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	24.8 (2)	C11—C10—H10	119.2
O6—Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	84.7 (3)	C12—C11—C10	122.1 (10)
O6 ⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	95.3 (3)	C12—C11—H11	119.0
C16 ⁱⁱ —Nd1—C16 ⁱⁱⁱ	180.0 (5)	C10—C11—H11	119.0
O7—Nd2—O6	76.56 (19)	C13—C12—C11	116.0 (10)
O7—Nd2—O6 ^{iv}	76.55 (19)	C13—C12—C15	122.2 (11)
O6—Nd2—O6 ^{iv}	153.1 (4)	C11—C12—C15	121.8 (10)
O7—Nd2—O4 ⁱⁱⁱ	141.7 (2)	C12—C13—C14	122.9 (11)
O6—Nd2—O4 ⁱⁱⁱ	67.8 (3)	C12—C13—H13	118.6
O6 ^{iv} —Nd2—O4 ⁱⁱⁱ	137.9 (3)	C14—C13—H13	118.6

O7—Nd2—O4 ^v	141.7 (2)	C9—C14—C13	121.6 (10)
O6—Nd2—O4 ^v	137.9 (3)	C9—C14—H14	119.2
O6 ^{iv} —Nd2—O4 ^v	67.8 (3)	C13—C14—H14	119.2
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—O4 ^v	76.5 (4)	C16—C15—C12	108.2 (8)
O7—Nd2—O1 ^{iv}	109.64 (18)	C16—C15—H15A	110.1
O6—Nd2—O1 ^{iv}	124.7 (2)	C12—C15—H15A	110.1
O6 ^{iv} —Nd2—O1 ^{iv}	65.6 (2)	C16—C15—H15B	110.1
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—O1 ^{iv}	81.0 (2)	C12—C15—H15B	110.1
O4 ^v —Nd2—O1 ^{iv}	68.2 (2)	H15A—C15—H15B	108.4
O7—Nd2—O1	109.64 (18)	O3—C16—O4	116.2 (10)
O6—Nd2—O1	65.6 (2)	O3—C16—C15	123.9 (11)
O6 ^{iv} —Nd2—O1	124.7 (2)	O4—C16—C15	119.9 (10)
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—O1	68.2 (2)	O3—C16—Nd1 ^{vi}	55.9 (6)
O4 ^v —Nd2—O1	81.0 (2)	O4—C16—Nd1 ^{vi}	60.6 (6)
O1 ^{iv} —Nd2—O1	140.7 (4)	C15—C16—Nd1 ^{vi}	171.6 (6)
O7—Nd2—O2 ^{iv}	79.8 (2)	O5—C17—O6	118.1 (10)
O6—Nd2—O2 ^{iv}	80.2 (2)	O5—C17—C18	122.6 (10)
O6 ^{iv} —Nd2—O2 ^{iv}	95.1 (3)	O6—C17—C18	118.9 (11)
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—O2 ^{iv}	80.7 (3)	O5—C17—Nd1	51.9 (6)
O4 ^v —Nd2—O2 ^{iv}	116.0 (2)	O6—C17—Nd1	66.6 (6)
O1 ^{iv} —Nd2—O2 ^{iv}	49.5 (2)	C18—C17—Nd1	174.5 (8)
O1—Nd2—O2 ^{iv}	140.2 (2)	C17—C18—C19	115.7 (9)
O7—Nd2—O2	79.8 (2)	C17—C18—H18A	108.4
O6—Nd2—O2	95.1 (3)	C19—C18—H18A	108.4
O6 ^{iv} —Nd2—O2	80.2 (2)	C17—C18—H18B	108.4
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—O2	116.0 (2)	C19—C18—H18B	108.4
O4 ^v —Nd2—O2	80.7 (3)	H18A—C18—H18B	107.4
O1 ^{iv} —Nd2—O2	140.2 (2)	C24—C19—C20	117.5 (10)
O1—Nd2—O2	49.5 (2)	C24—C19—C18	120.8 (11)
O2 ^{iv} —Nd2—O2	159.7 (5)	C20—C19—C18	121.7 (10)
O7—Nd2—C1 ^{iv}	92.9 (3)	C19—C20—C21	122.0 (10)
O6—Nd2—C1 ^{iv}	102.9 (3)	C19—C20—H20	119.0
O6 ^{iv} —Nd2—C1 ^{iv}	78.5 (3)	C21—C20—H20	119.0
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—C1 ^{iv}	82.0 (3)	C20—C21—C22	121.0 (10)
O4 ^v —Nd2—C1 ^{iv}	93.3 (3)	C20—C21—H21	119.5
O1 ^{iv} —Nd2—C1 ^{iv}	25.6 (2)	C22—C21—H21	119.5
O1—Nd2—C1 ^{iv}	150.2 (3)	C23—C22—C21	117.0 (10)
O2 ^{iv} —Nd2—C1 ^{iv}	24.1 (2)	C23—C22—C22 ^{vii}	121.7 (12)
O2—Nd2—C1 ^{iv}	158.5 (2)	C21—C22—C22 ^{vii}	121.3 (12)
O7—Nd2—C1	92.9 (3)	C22—C23—C24	121.1 (9)
O6—Nd2—C1	78.5 (3)	C22—C23—H23	119.5
O6 ^{iv} —Nd2—C1	102.9 (3)	C24—C23—H23	119.4
O4 ⁱⁱⁱ —Nd2—C1	93.3 (3)	C19—C24—C23	121.4 (10)
O4 ^v —Nd2—C1	82.0 (3)	C19—C24—H24	119.3
O1 ^{iv} —Nd2—C1	150.2 (3)	C23—C24—H24	119.3
O1—Nd2—C1	25.6 (2)		

Symmetry codes: i = -x+2, -y+1, -z; ii = -x+3/2, -y+3/2, -z; iii = x+1/2, y-1/2, z; iv = -x+2, y, -z+1/2; v = -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; vi = x-1/2, y+1/2, z; vii = -x+5/2, -y+3/2, -z.

3.3 Veröffentlichungen aus Kooperationen zwecks Methoden-entwicklung im Rahmen von Einkristallstrukturanalysen

M. Enamullah, A. K. M. R. Uddin, G. Pescitelli, R. Berardozi, G. Makhloufi, V. Vasylyeva, A.-C. Chamayou, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 3313-3329.

S. Bay, G. Makhloufi, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 1006-1016.

G. Makhloufi, K. Schütte, C. Janiak, *Z. Kristallogr. NCS*, **2014**, 229, 429-430.

B. Gil-Hernández, S. Savvin, G. Makhloufi, P. Núñez, C. Janiak, J. Sanchiz, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1597-1605.

A.-C. Chamayou, G. Makhloufi, L. A. Nafie, C. Janiak, S. Lüdeke, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2193-2203.

S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, C. Heering, G. Makhloufi, D. Francuski, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2660-2670.

J. Yellol, S. A. Pérez, A. Buceta, G. Yellol, A. Donaire, P. Szumlas, P. J. Bednarski, G. Makhloufi, C. Janiak, A. Espinosa, J. Ruiz, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, 7310-7327.

A. A. Tehrani, H. Ghasempour, A. Morsali, G. Makhloufi, C. Janiak, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, 5543-5547.

M. Enamullah, M. A. Quddus, M. R. Hasan, G. Pescitelli, R. Berardozi, G. Makhloufi, V. Vasylyeva, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 667-680.

Y. Zeng, H. Wang, R. S. T. Kamdem, R. S. Orfali, H. Dai, G. Makhloufi, C. Janiak, Z. Liu, P. Proksch, *Tetrahedron Letters*, **2016**, 57, 2998-3001.

M. Enamullah, G. Makhloufi, R. Ahmed, B. A. Joy, M. A. Islam, D. Padula, H. Hunter, G. Pescitelli, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2016**, ASAP.

C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhloufi, C. Janiak, *CrystEngComm*, **2016**, Advance Article.

S. Liu, H. Dai, W. Lin, G. Makhloufi, C. Heering, C. Janiak, Z. Liu, P. Proksch, *J. Nat. Prod.*, **2016**; submitted.

4. Methansorption an prototypischen MOFs bei niedrigen Temperaturen

Adsorptionseigenschaften von Methan an IRMOFs unterhalb der kritischen Temperatur

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Institut für Theoretische Physik II der Heinrich Heine Universität Düsseldorf wurde das Adsorptionsverhalten von Methan an prototypischen IRMOFs bei tiefen Temperaturen, unterhalb von Siede- und Schmelztemperatur, untersucht. Das Institut für Theoretische Physik begleitete im Rahmen einer Kooperation dieses Projekt mit Monte-Carlo Simulationen, um das chemische und physikalische Verhalten der Methanteilchen in den IRMOFs näher zu untersuchen. Diese theoretischen Untersuchungen wurden mittels Messungen an IRMOF-1 und IRMOF-8 experimentell abgeglichen. Diese Kooperation diente der Untersuchung von Mechanismen der Gassorption in MOFs, durch welche ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen von Adsorbat und Adsorbens gewonnen werden sollte. Von besonderem Interesse waren die Auswirkungen des porösen Materials auf das Auftreten von Phasenübergängen von Methan und dessen daraus resultierenden Adsorptionsverhalten. Das Konzept der Simulationen und erste Ergebnisse bezüglich IRMOF-1 wurden bereits vorab publiziert.⁹⁵

4.1 Einleitung

Das Grenzphasenverhalten von Flüssigkeiten in nanoskopischen Umgebungen wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht. Dabei wurden interessante Phänomene entdeckt und postuliert.⁹⁶⁻¹⁰¹ Während das Phasenverhalten in simplen geometrischen Umgebungen gut verstanden ist, können in real bestehenden porösen Materialien neuartige und bisher unbekannte Phasenübergänge auftreten. Bedingt durch ihre chemische Struktur und geometrische Anordnung lässt sich das Phasenverhalten für IRMOFs im Rahmen dieser Kooperation sowohl simulativ als auch experimentell untersuchen. Der geometrische Aufbau der Poren in IRMOFs unterscheidet sich grundlegend von denen der Zeolithe, in welche zylindrische Poren dominieren. In Zeolithen ist damit die Adsorption von Gasmolekülen in eine bestimmte Raumrichtung präferiert. IRMOFs hingegen weisen ein dreidimensionales Porensystem auf, wodurch die Kondensationsübergänge fundamental von denen der zylindrischen Systeme abweichen.

Vorangegangene Arbeiten zeigten, dass abhängig von Temperatur und Druck verschiedene Anordnungen von Gasmolekülen in MOF-Strukturen möglich sind.^{48,102-104} Bei Niederdruck wird eine Anordnung der Gasteilchen um die Metallzentren bevorzugt, die bei steigendem Raumdruck das gesamte Netzwerk benetzen. Eine weitere Erhöhung des Raumdrucks sollte folglich das Netzwerk vollständig ausfüllen, wobei dann das Auftreten von Phasenübergängen oder kritischer Punkte erwartet werden kann. Das kleine Porenvolumen einer einzelnen Zelle erlaubt weder eine Koexistenz zweier Phasen noch eine daraus

entstehende *Bulk-Phase*, welche durch das MOF-Gerüst noch zusätzlich inhomogenisiert wäre. Weiterhin würden sich zwischen diesen Phasen zweidimensionale Grenzschichten ausbilden. Kenntnisse über das dezidierte Verhalten von Methanteilchen und ihrer Phasenübergänge in porösen Materialien können dabei helfen, Zielfunktionalitäten in MOFs auf Methantrennung oder Einlagerung hin auszurichten (vgl. Kapitel 1).

Die klassische Methanadsorptionsuntersuchung hat sich inzwischen als ein unverzichtbarer Bestandteil bei der Untersuchung poröser Substanzen aller Art etabliert. Neben der BET-Oberflächenbestimmung mittels Stickstoff- oder Argonadsorption, werden standardmäßig die Sorptionseigenschaften bezüglich Methan neben denen von Wasserstoff und Kohlendioxid untersucht. Methan ist das Gas, für welches sich die chemische Industrie, im Rahmen ihrer Forschungen an MOFs, hauptsächlich interessiert (Basolite®). Es existiert zwar eine Vielzahl von Arbeiten, welche die Adsorption von Methan untersuchen, aber nach momentanem Kenntnisstand keine detaillierte Arbeit, die das Sorptionsverhalten im Niederdruckbereich unterhalb einer Atmosphäre unterhalb der Schmelztemperatur von Methan im Hinblick auf die Adsorptions- und Desorptionsprozesse, untersucht.

Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen an porösen Substanzen wurden zwar bereits Tieftemperaturmessungen mit Methan durchgeführt, jedoch ausschließlich im Hochdruckbereich, mit der Intention, die porösen Materialien als potentielle Methanspeicher industriell oder kommerziell zu verwerten.¹⁰⁵⁻¹⁰⁹ Weiterhin wurden zwar auch theoretische Abhandlungen über einen potentiellen Adsorptionsmechanismus von Methan bei niedrigen Temperaturen postuliert, allerdings mit einem anderen Fokus als in dieser Arbeit. Weiterhin sind diese Daten nicht mit experimentellen Werten unterfüttert worden.¹¹⁰ Erste Erkenntnisse der Monte-Carlo Simulationen bezüglich des Verhaltens der Methanteilchen im MOF zeigten das Auftreten kritischer Punkte, was sich durch einen Stufeneffekt bei der Methanadsorption ausdrücken sollte. Diese Punkte sollen abhängig von Druck (Teilchenzahl), Temperatur und IRMOF auftreten (Abbildung 11). Auf Basis dessen wurde daher der Messaufbau und Rahmen dieses Projekts definiert.

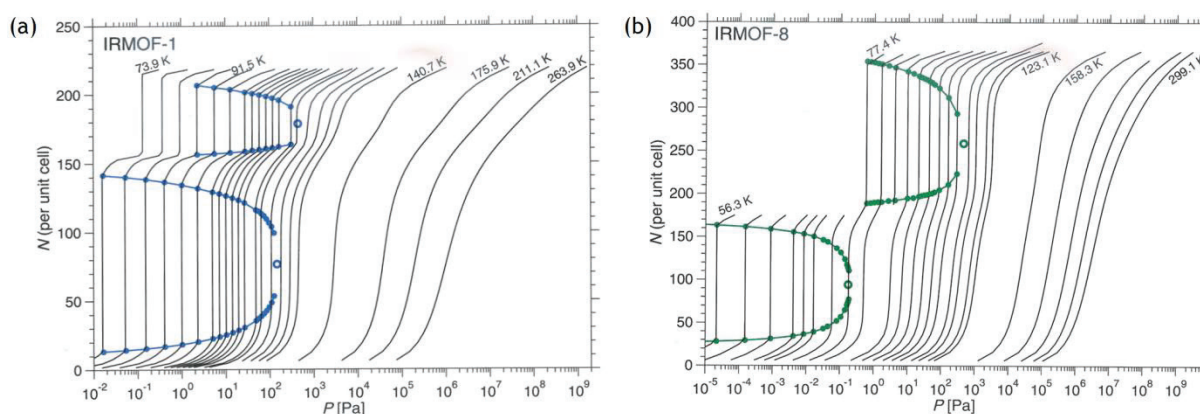


Abbildung 11 Simulativ bestimmte kritische Punkte von Methan in (a) IRMOF-1 und (b) IRMOF-8.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

IRMOF-1 zeigte sowohl hinsichtlich seines P-XRDs als auch bei der BET-Charakterisierung gute Übereinstimmungen mit bekannten Literaturwerten. Bei der Gegenüberstellung des gemessenen mit dem simulierten Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigten die Daten, dass die Probe einphasig und chemisch rein war (Abbildung 19). Die BET-Bestimmungen zeigten Typ I-Sorptionsisothermen und Oberflächen von über $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, welche gut mit bekannten Werten für nicht interpenetriertes IRMOF-1 korrelieren (Abbildung 20).⁴⁸ Ergänzende Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten eine sauber definierte kubische Partikelmorphologie ohne erkennbare Defekte. Allerdings lagen die einzelnen Kuben nicht isoliert vor, sondern waren stark miteinander verwachsen und die Varianz der Partikelgröße reicht von einem bis zu über $20 \mu\text{m}$ (Abbildung 21).

Bei IRMOF-8 zeigte das P-XRD eine gute Übereinstimmung mit einem simulierten Diffraktogramm, dass aus einer 2012 von Perry *et al.* veröffentlichten Einkristallstruktur generiert worden ist.¹¹¹ Dabei handelt es sich um die erste Einkristallstruktur von interpenetrimtem IRMOF-8. Alle bisherigen Arbeiten zu interpenetrimtem IRMOF-8 wurden mit simulierten Röntgenpulverdiffraktogrammen verglichen, die aus anderen interpenetrimten IRMOF-Strukturen abgeleitet wurden.¹¹²⁻¹¹⁵ Dabei zeigte der Vergleich eine gute Übereinstimmung der Reflexe (Abbildung 22). Die Stickstoffadsorption zur Bestimmung der der BET-Oberflächen ergab Oberflächen von $\sim 1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, was auch gut mit bekannten Literaturwerten für interpenetrimtes IRMOF-8 korreliert (Abbildung 23).¹¹²⁻¹¹⁵ Die bekannten BET-Oberflächen für interpenetrimtes IRMOF-8 liegen im Bereich $1400\text{-}1750 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ und sind damit etwa halb so groß wie für nicht interpenetrimtes IRMOF-8. Die Untersuchung der Partikelmorphologie mittels REM-Aufnahmen zeigte zwar eine kubische Grundstruktur, allerdings zeigen die Partikel bedingt durch die mechanische und thermische Belastung während der Herstellung (vgl. Kapitel 4.3.4.2) ein uneinheitliches Äußeres (Abbildung 24).

Im ersten Teil der Messreihen sollte das generelle Adsorptionsverhalten von Methan an MOFs bei Niederdruck und sehr tiefen Temperaturen (77 K) am *Micromeritics ASAP 2020* untersucht werden. Dabei zeigten beide Materialien (IRMOF-1 und -8) ein identisches Typ I-Aufnahmeverhalten und zueinander identische Isothermen.¹¹⁶ Im sehr niedrigen Druckbereich fand eine schnelle Aufnahme statt, die bei etwa $0,2 \text{ mmHg}$ ihr vorläufiges Maximum erreichte und sich plateauförmig einem Grenzwert von $\sim 650 \text{ cm}^3/\text{g}$ für IRMOF-1 bzw. $\sim 400 \text{ cm}^3/\text{g}$ für IRMOF-8 annäherte (Abbildung 12). Bei Drücken oberhalb von $\sim 9 \text{ mmHg}$ begann das gasförmige Methan sofort zu resublimieren, d.h. fest zu werden. Das Probenröhrchen wurde vollständig mit Methaneis gefüllt und das System registrierte eine rapide Zunahme der Methanaufnahme auf $>10.000 \text{ cm}^3/\text{g}$. Bedingt durch das volumetrische

Messverfahren, wurde die Methanresublimation nicht registriert und Methan eindosiert, bis das Probenröhrchen vollständig gefüllt war.

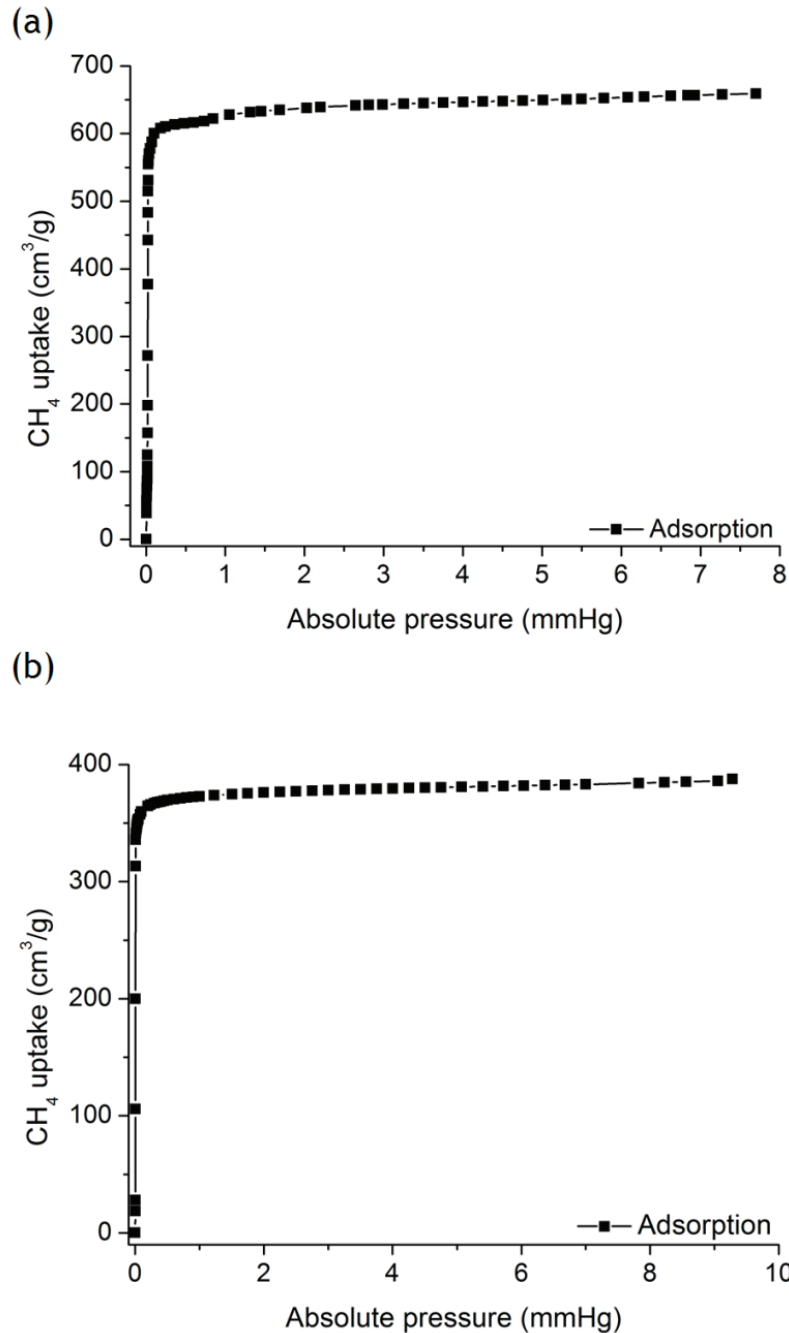


Abbildung 12 Die Methansorptionsisothermen von (a) IRMOF-1 und (b) IRMOF-8 bei 77 K, mit jeweils dem letzten Messpunkt, bevor eine vollständige Methanresublimation einsetzte.

Daraus resultierte die Notwendigkeit, das Adsorptionsverhalten im Bereich unter 0,2 mmHg weiter auflösen. Eine Reihe folgender Messungen in einem verringerten Druckbereich, bei gleichzeitiger Erhöhung der Messpunkte führte zu einer besseren Auflösung der Prozesse im Niederdruckbereich. Bei diesen an IRMOF-1 stellvertretend durchgeführten Messungen

zeigte sich, dass die Methanadsorption in einem zweistufigen Prozess ablief und statt einer Typ I-Isotherme eine Typ IVb-Isotherme¹¹⁶ vorlag (Abbildung 13).

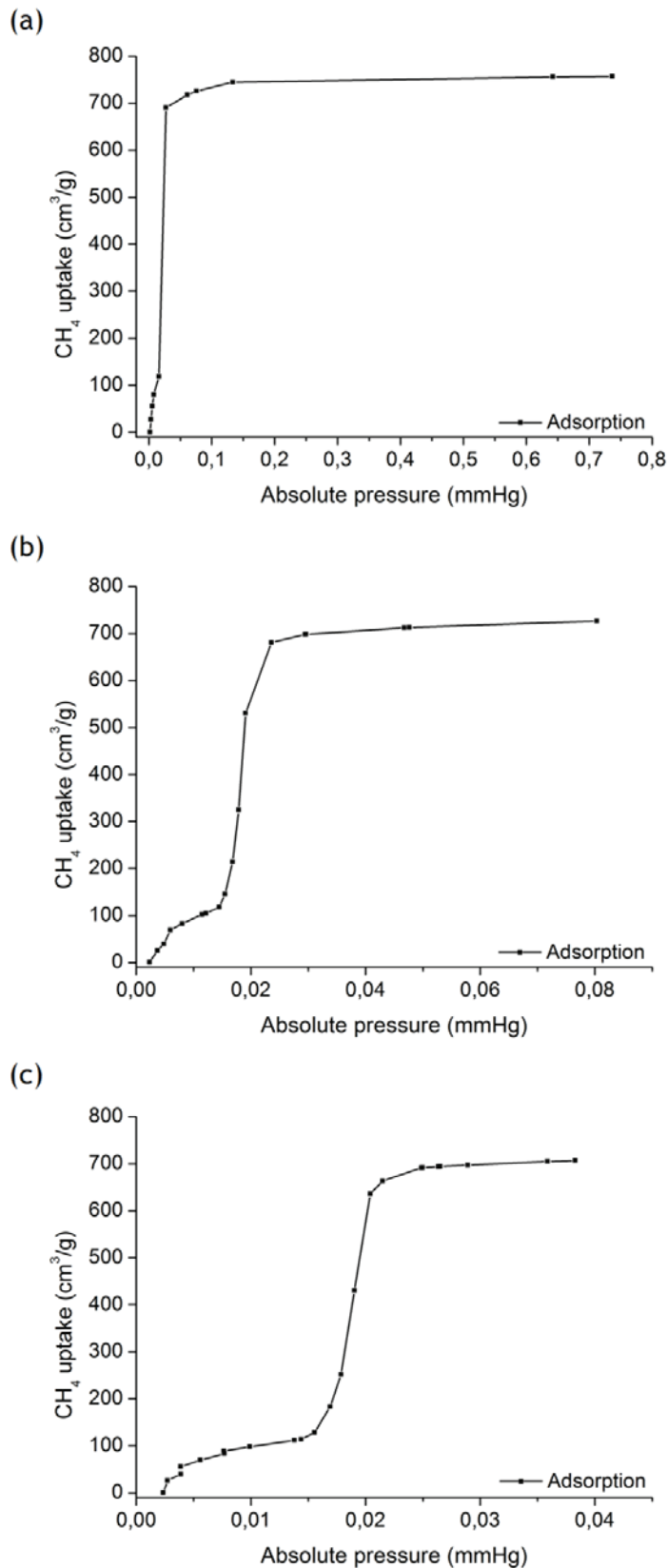


Abbildung 13 Nacheinander erfolgte Messungen der Methanaufnahme in IRMOF-1 im Niederdruckbereich bei 77 K mit immer weiter reduzierten Maximaldrücken (a) bis 0,76 mmHg (b) bis 0,076 mmHg und (c) bis 0,038 mmHg.

Die Methanaufnahme bei unter 0,005 mmHg erfolgte sehr schnell und bei einem Druck von etwa 0,007 mmHg wurde eine vorläufige Maximalaufnahme $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ Methan erreicht, die trotz eines weiter steigenden Drucks bis 0,015 mmHg nicht weiter zunahm. Ab etwa 0,016 mmHg setzte dann erneut eine sehr schnelle Gasadsorption ein und erreichte bei 0,021 mmHg ihren Wendepunkt und ging bei 0,025 mmHg in ein Plateau über. Die Methangesamtaufnahme lag nun bei $700 \text{ cm}^3/\text{g}$. Eine weitere Erhöhung des Drucks bis 8 mmHg steigerte die Gasaufnahme nur noch marginal (vgl. Abbildung 12a), bis ab etwa 9 mmHg die Methanresublimation einsetzte. Damit wurde der aus den Simulationen postulierte Stufeneffekt Effekt experimentell nachgewiesen.

Im zweiten Schritt der Messreihen sollte das Adsorptionsverhalten von Methan bei den niedrigen Zieltemperaturen von 143 K, 173 K und 193 K bestimmt werden. Das Ziel war, durch eine schrittweise Absenkung der Temperatur kritische Punkte von Methan experimentell zu identifizieren. Daher wurde eine Probe von IRMOF-8 nacheinander bei 193 K, 173 K und 143 K vermessen (Abbildung 14). Dabei zeigte sich, dass mit dem Absenken der Temperatur die Gasaufnahme leicht zunahm (von 220 auf 230 auf $245 \text{ cm}^3/\text{g}$). Der Isothermenverlauf deutet zusätzlich darauf hin, dass das IRMOF-8 bei 193 und 173 K noch nicht vollständig beladen war, da die Isothermen im Gegensatz zur Messung bei 143 K kein Plateau zeigten.

Die Messung bei 193 K zeigte beim Druck von 220 mmHg einen kleinen Sprung in der Aufnahme von 100 auf $130 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, der sich mit der Reduktion der Temperatur zu niedrigeren Drücken verschob und dabei wuchs (173 K, 90 mmHg, 80 auf $140 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$; 143 K: 40 mmHg, 75 auf $150 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Auffällig war, dass mit reduzierter Temperatur die Adsorption immer schneller ablief und das IRMOF bei 200 mmHg und 143 K eine mehr als doppelt so große Aufnahme zeigt wie bei 193 K. Damit nähert sich der Isothermenverlauf der Adsorption bei verringerter Temperatur immer weiter einer optimalen Typ I-Isotherme an. Im Desorptionsprozess zeigte sich dann das Phänomen einer *inverse Hysterese*, welches mit sinkender Temperatur immer ausgeprägter wurde. Der Druckbereich, in dem dieses Phänomen auftrat, blieb dabei nahezu konstant. Während die Messung bei 193 K in der Desorption erst einen normalen Isothermenverlauf zeigte, brach diese bei 250 mmHg ein und verlief leicht unterhalb der Adsorptionsisotherme. Bei 143 und 173 K verliefen die Desorptionsisothermen schon ab $\sim 700 \text{ mmHg}$ unterhalb der Adsorptionsisotherme und brachen anschließend bei 250 bzw. 220 mmHg ein und verliefen für den restlichen Desorptionsprozess kongruent zur Isotherme der 193 K Messung.

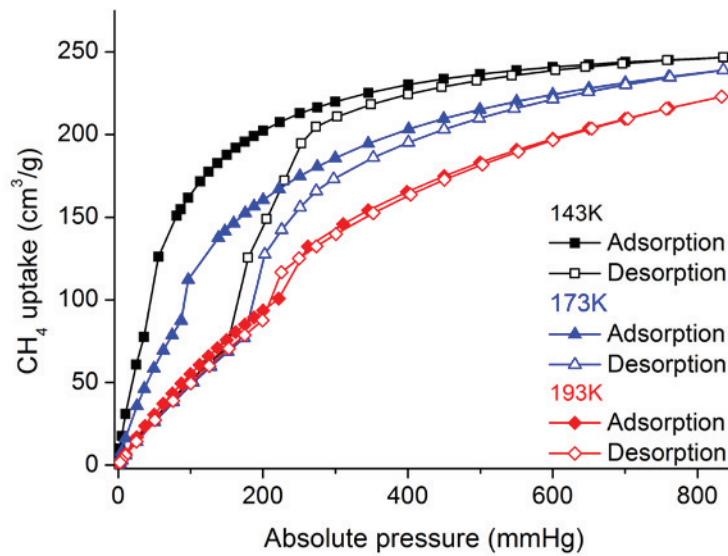


Abbildung 14 Die Methansorptionsisothermen von IRMOF-8 bei 193 K, 173 K und 143 K und das, in diesen Messungen aufgetretene *inverse Hysterese-Phänomen* bei der Desorption.

Zur Kontrolle dieser ungewöhnlichen Isothermen und zum Ausschluss, dass hier ein Temperatureffekt vorlag,¹ wurde die Messung bei 143 K in einem verkürzten Druckbereich nur bis 200 mmHg wiederholt, da bei dieser Temperatur das Phänomen am auffälligsten war (Abbildung 15).

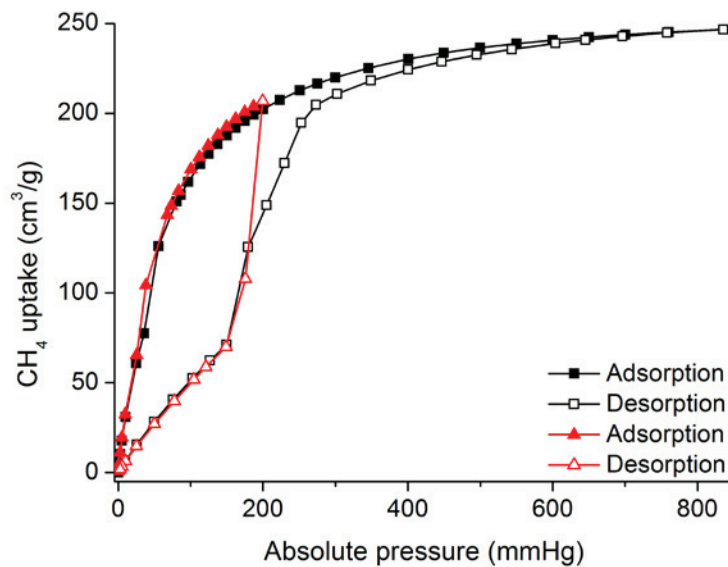


Abbildung 15 Die Methansorptionsisothermen von IRMOF-8 bei 143 K. In schwarz die erste Messung über den vollen Druckbereich und in rot die verkürzte Messung bis 200 mmHg Maximaldruck.

¹ Da die Messungen mehrere Stunden dauern, sollte damit ausgeschlossen werden, dass sich die Kältemischungen unbemerkt erwärmt hatten und dadurch eine verstärkte Desorption provoziert wurde.

Beide Messungen zeigten einen identischen Isothermenverlauf. Sowohl in der Adsorption als auch in der Desorption. Bei der verkürzten Messung trat bei der Desorption die inverse Hysterese direkt auf und der gesamte Verlauf der Isothermen war absolut identisch. In der Desorption bricht die Isotherme bei 200 mmHg sofort von über $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf knapp über $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ein und gab damit schon beim ersten Messpunkt die Hälfte der ursprünglichen Aufnahme wieder ab.

Zum zusätzlichen Ausschluss eines Geräteartefaktes oder mangelhaftem Probematerials, wurde nun IRMOF-1 bei 143 K an einem *Quantachrome autosorb iQ* untersucht (Abbildung 14). Der Messaufbau der Anlage wurde dem ersteren Gerät angepasst (vgl. Kapitel 4.3.2) und war identisch zu den vorangegangenen Messungen. Auch hier zeigte sich das Auftreten der *inversen Hysterese*. Die Messungen wurden dreimal wiederholt, wobei sich zeigte, dass die Adsorptionsisothermen dabei absolut identisch verliefen und die Desorptionsisothermen nur unerheblich voneinander abwichen. Der Trend war gleich und nur der Druck, an diese einbrachen variierte leicht. Weiterhin unterschieden sich die Messungen zu IRMOF-8 zusätzlich durch die Gesamtgasaufnahme, die bei IRMOF-1 bedingt durch die deutlich größere Oberfläche ihr Maximum bei $650 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ fand.

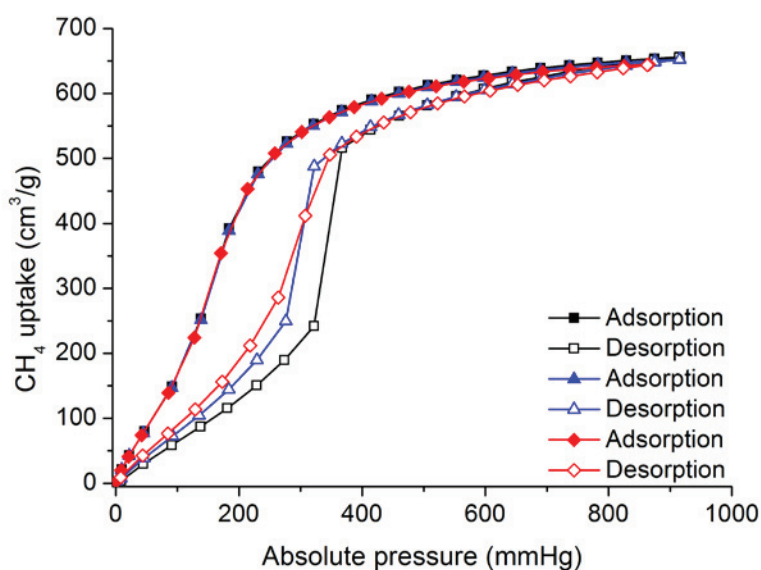


Abbildung 16 Die Methansorptionsisothermen bei 143 K an IRMOF-1, die bei der Desorption das schon bei IRMOF-8 beobachtete inverse Verhalten zeigten. In schwarz die erste Messung, in blau die zweite und in rot die dritte Messung. Alle Messungen wurden nacheinander vorgenommen. Dazwischen lag jeweils nur die in Kapitel 4.3.2 beschriebene Regeneration bei 70°C im Vakuum.

Das Phänomen der Sprünge in den Adsorptionsisothermen und dem Auftreten der *inversen Hysterese* im Desorptionsprozess erklären wir uns mit den gesuchten kritischen Punkten, die basierend auf den Daten der Simulationen erwartet und anhand dieser Messergebnisse verifiziert werden konnten. Diese kritischen Punkten zeigten sich dadurch, dass einerseits

mit sinkender Temperatur die Adsorption schneller verlief und parallel dazu die Sprünge in den Adsorptionsisothermen größer werden und andererseits, dass die Einbrüche bei den Desorptionsisothermen sich dazu entgegengesetzt parallel verhielten.

Die wachsenden Sprünge in den Adsorptionsisothermen bzw. die deutlich beschleunigte Aufnahme von Methan in der Niederdruckregion spricht dafür, dass mit sinkender Temperatur ein kritischer Punkt immer früher erreicht wurde und somit die Gaskondensation früher einsetzte bzw. beschleunigt wurde (*Wetting-Effekt*). Während anfangs die Adsorptions- und Kondensationsprozesse ausschließlich in den Poren abliefen, setzte ab einer bestimmten Druck/Temperatur Konstellation die Kondensation auch außerhalb der Poren ein und das Methan schlug sich in flüssiger Phase (*Bulk-Material*) außen auf die MOF-Partikel, was sich dann als Sprünge in den Adsorptionsisothermen zeigte. Das flüssige *Bulk-Material* diffundierte nun langsam als Flüssigkeitstropfen in die Poren ein. Dieser Diffusionsprozess verlief im Vergleich zu dem in der Gasphase aber deutlich verlangsamt und weil mit Einsetzen des Desorptionsprozesses die *Bulk-Phase* die Poren noch nicht vollständig penetriert hatte, trat die *inverse Hysterese* auf. Die Reduktion des Raumdrucks während des Desorptionsprozesses führte dazu, dass bei unterschreiten des kritischen Drucks die *Bulk-Phase* schlagartig evaporiert wurde und diese Freisetzung des zuvor kondensierten Methans dementsprechend vom Messsystem als Freisetzung aus dem MOF aufgefasst wurde. Der kongruente Verlauf der Desorptionsisothermen unterhalb von 150 mmHg in IRMOF-8 sprach dafür, dass unterhalb dieses Drucks kein *Bulk-Material* mehr auf den Partikeloberflächen existierte und Methan nur noch aus dem Porensystem freigesetzt wurde.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Chemikalien und Analytik

Alle Chemikalien die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fanden, wurden kommerziell mit der Mindestreinheit p.A. erworben und nicht weiter aufbereitet. Die MOFs wurden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt und aktiviert (vgl. Kapitel 4.3.4). Die anschließende Charakterisierung der jeweils frisch hergestellten Proben erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, bei der die gemessenen Diffraktogramme mit aus der Literatur bekannten Diffraktogrammen verglichen wurden. Dabei wurden aus bekannten Kristallstrukturen die Röntgenpulverdiffraktogramme simuliert und gegeneinander gestellt. Weiterhin wurden mittels Stickstoff-Adsorptionsmessungen die BET-Oberflächen bestimmt, deren Werte ebenfalls mit literaturbekannten Werten abgeglichen wurden. Ergänzt wurden diese Analysen durch Aufnahmen an einem Rasterelektronenmikroskop, womit die Morphologie der Partikel überprüft werden sollte.

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen, für die Bestimmung der BET-Oberflächen, wurde nach einer Hochvakuumaktivierung an einem *Quantachrome Nova 4000e* bei 77 K bestimmt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem *Bruker Phaser D2* mittels Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 290 K) im 2θ -Scanbereich von $5-50^\circ$ am nicht aktivierten MOF aufgenommen. Die Proben wurden dazu in einer Glovebox unter einer Argonatmosphäre präpariert und unter einer Kunststoffkuppe mit Argongas vermessen. Als Probenträger fungierte ein Siliziumeinkristall, der eine besonders niedrige Eigenreflektion besitzt. Die simulierten Diffraktogramme wurden mit *CCDC Mercury CSD 3.6* erstellt. Alle verwendeten Gase waren von sehr hoher Reinheit (99,999 %) und mittels Helium wurde das Leervolumen der Probenröhrchen bei Raumtemperatur und der jeweiligen erniedrigten Messtemperaturen bestimmt. Nach jeder Sorptionsmessung wurden die Proben bei 70°C im Vakuum regeneriert. REM-Aufnahmen wurde mit einem Jeol JSM-6510LV Rasterelektronenmikroskop ausgerüstet mit einer LaB $_6$ -Kathode bei 5-20 keV erstellt.

4.3.2 Messaufbau und -temperaturen

Die Methanadsorptionseigenschaften wurden mittels eines *Micromeritics ASAP 2020 gas sorption analyzer* und einem *Quantachrome Autosorb iQ automated gas sorption analyzer* bestimmt. Der Aufbau der Anlagen, der die Probenröhrchen mittels mehrerer Ventile ansteuert, sorgte für kontaminationsfreie Messungen. Für die Messungen wurden 20 bis 70 mg der frisch hergestellten Proben in vorgewogene Messröhrchen gefüllt und mittels Septen verschlossen. Nachdem die Gesamtmasse bestimmt wurde, wurden die Proben aktiviert (Ausheizen unter Vakuum) und anschließend wurden die Röhrchen mit Stickstoff geflutet und die Masse der aktivierten Probe und der Gewichtsverlust bestimmt.

Die benötigten Temperaturen von 273 K, 193 K, 173 K, 143 K und 77 K wurden durch Kältemischungen eingestellt. Diese Temperaturen wurden aus zweierlei Gründen gewählt: Einerseits können sie durch einfach zugängliche Kältemischungen eingestellt werden und andererseits sind sie eine schrittweise Annäherung an den Siedepunkt ($\sim 111 \text{ K}$) und die Schmelztemperatur ($\sim 91 \text{ K}$) von Methan (vgl. Kapitel 4.3.3). Die große Lücke zwischen 143 K und 77 K resultiert daraus, dass in diesem Temperaturbereich keine Kältemischung eingestellt werden kann. Mit der Temperatur von 77 K, die unterhalb der Schmelztemperatur liegt, sollte ein stufenförmiger Verlauf in der Kondensation überprüft werden, der in den Simulationen prognostiziert wurde. Der Druckbereich der Messungen wurde zwischen 10^{-4} mmHg ($\sim 10^{-6} \text{ mbar}$) und 876 mmHg ($\sim 1,2 \text{ bar}$) festgelegt und nur die Messungen bei 77 K wurden auf einen Druckbereich unter 10 mmHg begrenzt, da bei Drücken um 9 mmHg das Methan resublimierte.

Um Temperatureinflüsse aus der Umwelt auf die Messungen zu minimieren, wurden die Probenröhrchen bis $\sim 1 \text{ cm}$ über den Boden des *Micromeritics*-Dewargefäßes platziert. Für

das *Quantachrome autosorb iQ* wurden verlängerte Messröhrchen angefertigt, um das gleiche Dewar-Gefäß an beiden Anlagen benutzen zu können. Weiterhin wurde jede Probe nach einem Messzyklus (Adsorption & Desorption) bei 70 °C im Vakuum regeneriert. Laufende Messungen wurden alle 30 min mit einem digitalen Handthermometer auf Temperaturkonstanz kontrolliert und zusätzlich wurde ein digitaler Temperaturlogger verwendet, um die Temperatur zu kontrollieren. Dabei wurde festgestellt, dass über die Messung hinweg sich die Temperatur um ca. 1 K erhöht hat.

4.3.3 Kältemischungen

Die Tieftemperaturkältemischungen für die tiefen Temperaturen wurden aus Mischungen bestehend aus Lösungsmitteln und Trockeneis (festes CO₂) und/oder flüssigem Stickstoff (N₂) angerührt. Alle Mischungen wurden in einem 6 L Dewargefäß angesetzt, in welchem das Lösungsmittel vorgelegt und mit Trockeneisstückchen versetzt wurde, bis die Temperatur auf unter -60 °C (213 K) fiel. Anschließend wurde bei Bedarf unter Rühren flüssiger Stickstoff dazugegeben, bis die gewünschte Temperatur erreicht wurde.

Die 273 K (0 °C) Kältemischung hingegen wurde hergestellt, in dem 5 L Wasser mit 2 kg Wassereiswürfeln versetzt werden. Die Mischung wurde kurz umgerührt und anschließend für 10 min ruhen gelassen, damit sich die Temperatur einstellen konnte. Mit einem Thermometer wurde die Temperatur kontrolliert und wenn diese unter 0,5 °C gefallen ist, wird das Eiswasser in das mit Eiswürfeln vorgekühlte Mess-Dewargefäß umgefüllt.

Die 193 K (-80 °C) Kältemischung wurde hergestellt, in dem 5 L vorgekühltes Aceton unter Rühren mit Trockeneis versetzt wird, bis die Temperatur unter -60 °C fällt. Anschließend wurde die Kältemischung unter Rühren mit Flüssigstickstoff versetzt und auf -80 °C weiter abgekühlt, woraufhin die Mischung in das mit Flüssigstickstoff vorgekühlte Mess-Dewargefäß umgefüllt wurde und zerkleinertes mit LN₂ angerührtes Trockeneis in das Gefäß gegeben wurde.

Die 173 K (-100 °C) Kältemischung wurde hergestellt, in dem 5 L vorgekühltes Ethanol unter Rühren mit Trockeneis versetzt wurde, bis die Temperatur unter -60 °C fiel. Anschließend wurde die Kältemischung unter Rühren mit Flüssigstickstoff versetzt und auf -100 °C weiter abgekühlt. Dabei stieg die Viskosität des Lösungsmittels stark an. Anschließend wurde die Mischung in das mit Flüssigstickstoff vorgekühlte Mess-Dewargefäß umgefüllt.

Die 143 K ($-130\text{ }^{\circ}\text{C}$) Kältemischung wurde hergestellt, in dem 5 L vorgekühltes *n*-Pentan unter Rühren mit Trockeneis versetzt wird, bis die Temperatur unter $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel. Anschließend wurde die Kältemischung unter Rühren mit Flüssigstickstoff versetzt und auf $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ weiter abgekühlt. Dabei sank das Volumen beständig und bei $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich Pentan-Eis. Schnelles Rühren verhinderte die Entstehung größerer Eisbrocken und es entstand ein Pentan-Eisschlamm (Abbildung 17). Anschließend wurde die Mischung in das mit Flüssigstickstoff vorgekühlte Mess-Dewargefäß umgefüllt.

Nach dem Umfüllen der jeweiligen Kältemischung in das Mess-Dewargefäß, wird mit einem Digitalthermometer ein letztes Mal die Temperatur kontrolliert und dann die Messung gestartet.



Abbildung 17 Bei $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstandener Pentan-Eisschlamm.



Abbildung 18 Temperatur des Pentan-Eisschlammes in $^{\circ}\text{C}$.

4.3.4 Synthese und Aktivierung

4.3.4.1 IRMOF-1 (MOF-5)

IRMOF-1 wurde nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt und aktiviert.¹¹⁸

In einer Lösung aus Triethylamin (2,15 ml, 1,57 g, 15,5 mmol, 2 eq) und DMF (100 ml) wurde unter Rühren 1,4-Benzoldicarbonsäure (1,27 g, 7,6 mmol, 1 eq) gelöst. Zu der nun klaren farblosen Lösung wurde über 30 min hinweg unter Rühren eine Lösung aus Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,25 g, 19,3 mmol, 2,5 eq) in 125 ml DMF dazu getropft. Innerhalb weniger Sekunden nach Zugabe der Zinkacetat-Lösung begann sich die Lösung einzutrüben und wurde anschließend für weitere 150 min bei Raumtemperatur gerührt. Die finale Suspension wurde unter inerten Bedingungen filtriert und für 24 h mit 100 ml frischem DMF überschichtet. Die Probe wurde erneut filtriert und der Filterkuchen in 150 ml trockenes Chloroform überführt. Das Lösungsmittel wurde in den nächsten sechs Tagen drei Mal ausgetauscht und anschließend wurde die Probe über Nacht bei 10^{-2} mbar und Raumtemperatur getrocknet. Das trockene Produkt wird bis zur weiteren Verwendung unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Absorptionsmessungen wurde ein Teil der Probe für acht Stunden bei 70 °C und 10^{-4} mbar im Vakuum aktiviert.

Ausbeute: 1.13 g (58 %)

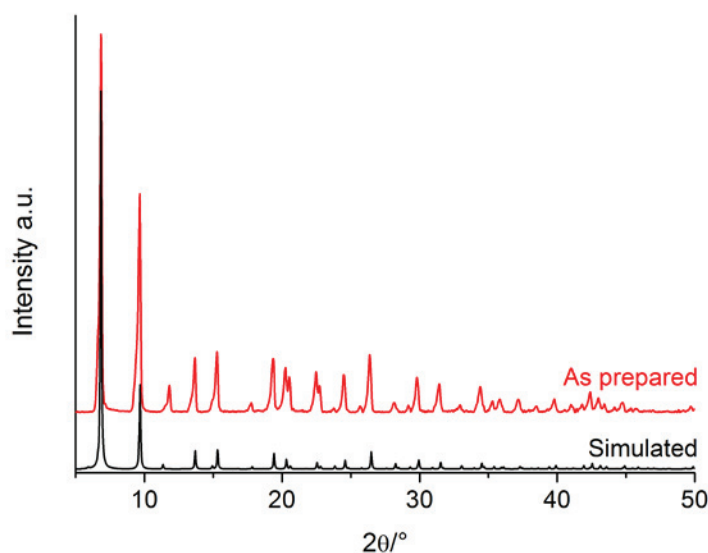


Abbildung 19 Vergleichendes Röntgenpulverdiffraktogramm von IRMOF-1. Alle Diffraktogramme sind auf den stärksten Reflex normiert. Das simulierte Diffraktogramm basiert auf einer Einkristallstruktur von Yaghi.⁴⁸

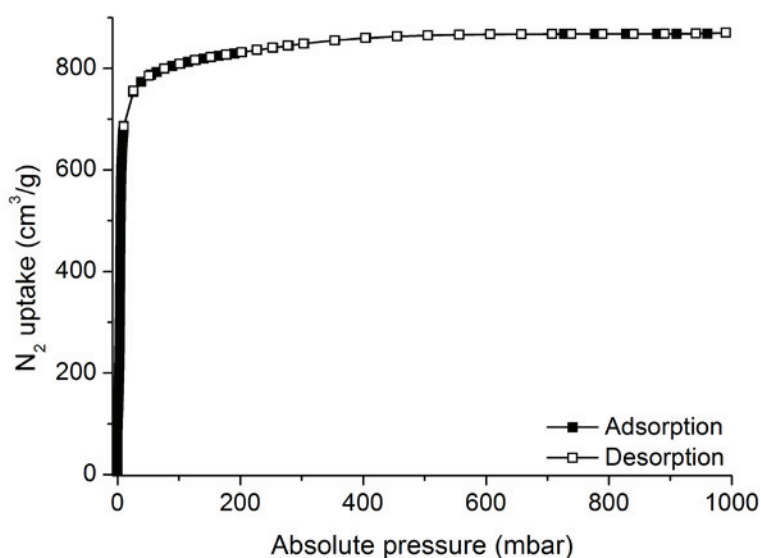


Abbildung 20 Stickstoff-Sorptionsisotherme von IRMOF-1. Gemessen bei 77 K, nach einer achtstündigen Aktivierung bei 70 °C im Vakuum.

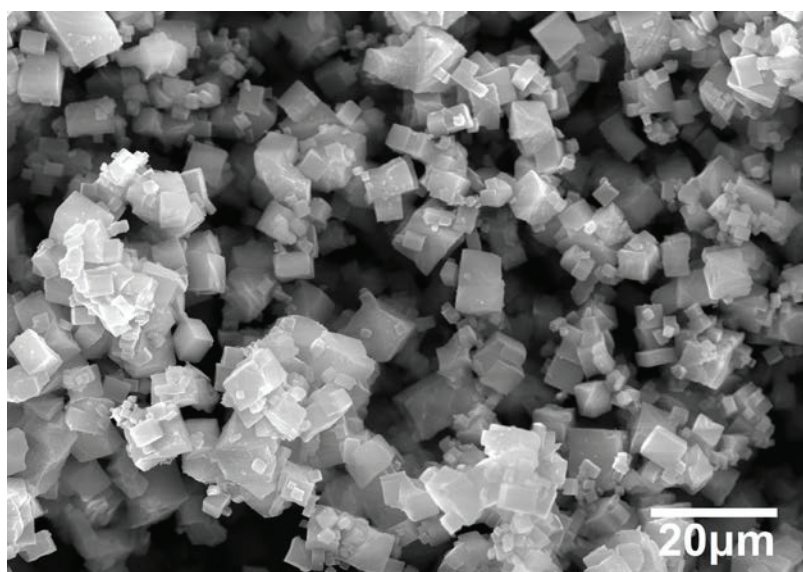


Abbildung 21 Kubische Morphologie der IRMOF-1 Partikel, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop, nach Trocknung der Partikel im Hochvakuum.

4.3.4.2 IRMOF-8

IRMOF-8 wurde nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt und aktiviert.¹⁰⁷

Eine Mischung aus 2,6-Naphthalindicarbonsäure (0,51 g, 2,35 mmol, 1 eq) und Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4,58 g, 17,5 mmol, 7,4 eq) wurden in 60 ml frischem DEF gelöst und anschließend wurde die klare farblose Lösung unter Rühren auf 130 °C erhitzt. Nach ca. 90 min begann die Lösung sich einzutrüben und es wurde für weitere 150 min gerührt und

erhitzt. Nachdem die nun vorliegende Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde unter inerten Bedingungen filtriert und nachfolgend mit 50 ml DEF und dreimal mit je 100 ml trockenem Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 10^{-2} mbar und Raumtemperatur getrocknet. Das trockene Produkt wurde bis zur weiteren Verwendung unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Absorptionsmessungen wird ein Teil der Probe für acht Stunden bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10^{-4} mbar im aktiviert.

Ausbeute: 0,53 g (76 %)

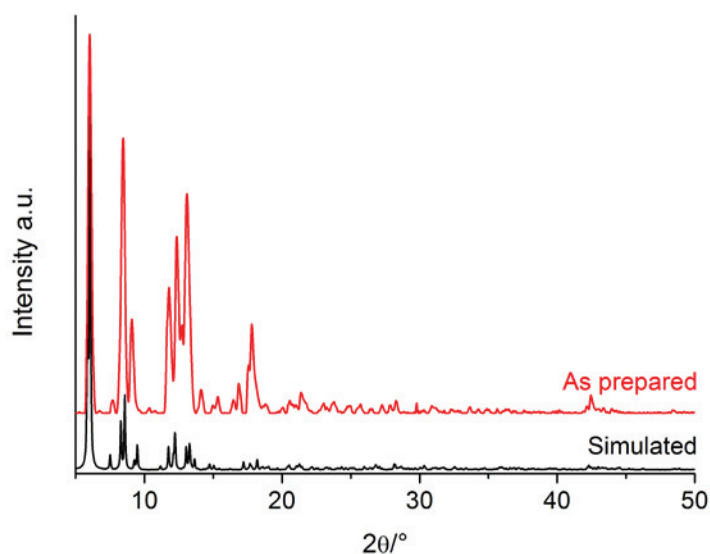


Abbildung 22 Vergleichendes Röntgenpulverdiffraktogramm von IRMOF-8. Alle Diffraktogramme sind auf den stärksten Reflex normiert. Das simulierte Diffraktogramm basiert auf einer Einkristallstruktur von Perry.¹¹¹

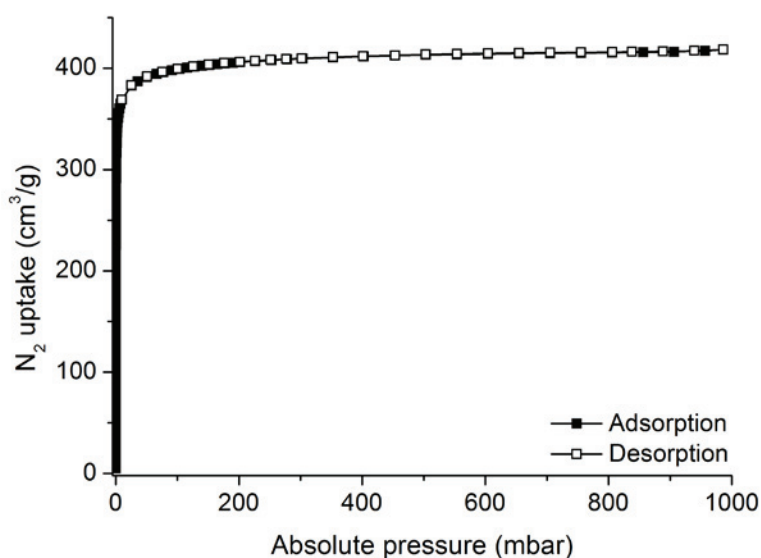


Abbildung 23 Stickstoff-Sorptionsisotherme von IRMOF-8. Gemessen bei 77 K, nach einer achtstündigen Aktivierung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum.

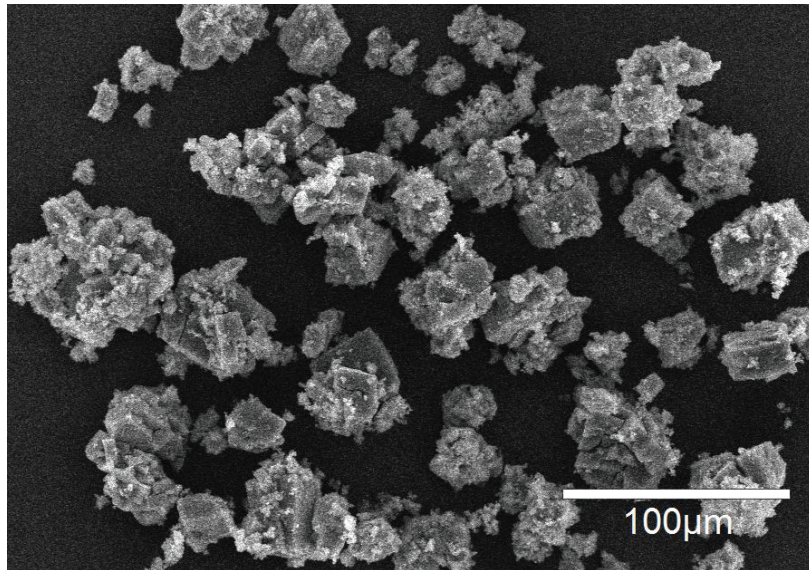


Abbildung 24 Kubische Morphologie der IRMOF-8 Partikel, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop, nach Trocknung der Partikel im Hochvakuum.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die folgenden Abschnitte geben jeweils eine kurze Zusammenfassung über die Schwerpunktthemen dieser Arbeit und einen Ausblick zur Möglichkeiten einer dienlichen Erweiterung dieser Arbeit. In Kapitel 5.1 werden die Erkenntnisse des *Crystal Engineering* der Gemischtligandenstrukturen basierend auf dem neutralen BIX-Liganden und anionischer Carboxylat-Coliganden dargelegt. Kapitel 5.2 abstrahiert die Synthese und Analytik isostruktureller MOFs auf Basis der Seltenerdmetalle und Möglichkeiten, die sich aus diesen Materialien ergeben. Kapitel 5.3 wiederum fasst die bisherigen Erkenntnisse der Tieftemperaturadsorptionsmessungen von Methan an Prototypischen IRMOFs zusammen und zeigt auf, welcher Arbeiten es noch bedarf, um dieses interessante und an ungewöhnlichen Ergebnissen reiche Projekt abzuschließen. Abgeschlossen werden soll dieses Kapitel mit einem Abriss über die Schwierigkeiten der Röntgendiffraktometrie an Metallorganischen Gerüstverbindungen basierend auf eigenen Erfahrungen.

5.1 Crystal Engineering an Gemischtligandenstrukturen

Der flexible und vielfach in der MOF-Synthese verwendete Neutralligand 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzol (BIX) wurde zusammen mit starren Carboxylatliganden nach einem einheitlichen Reaktionsschema umgesetzt, um den Einfluss der anionischen Hilfsliganden auf den Aufbau der Netzwerkstrukturen zu untersuchen. Die Verwendung von Neutralliganden zur Herstellung von MOFs bedingt, dass meist anorganische Anionen der Metallsalze zum Ladungsausgleich des Netzwerkes herangezogen werden. Dementsprechend werden diese entweder mit in das Gerüst eingebaut oder lagern sich bei porösen Strukturen in der Nähe des Metallzentrums in die Poren ein und blockieren so die potentielle Porosität des Netzwerkes. Anionische Carboxylatliganden sorgen somit einerseits für den obligatorischen Ladungsausgleich und können andererseits als vollwertige Liganden mit in die Struktur eingebaut werden und eröffnen dadurch zusätzliche potentielle Koordinationsgeometrien. Der BIX-Ligand wurde mit verschiedenen Metallen der dritten Periode in identischen Hydrothermalsynthesen umgesetzt und die daraus erhalten kristallinen Verbindungen wurden mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie strukturell aufgeklärt. Dabei gelang es beispielsweise, für die bekannte Kombination aus Zink und BIX ein drittes, bisher in der Literatur unbekanntes Koordinationspolymer zu beobachten. In Folgeaktionen wurden weitere Übergangsmetalle und verschiedene aromatische Carboxylatliganden eingesetzt. Die dabei erhaltenen Koordinationspolymere wurden ebenfalls röntgendiffraktometrisch analysiert.

Dabei zeigte sich, dass allen Gemischtligandenstrukturen ein gemeinsames Strukturmotiv gemein ist. Die Carboxylatliganden bilden mit den Übergangsmetallen eindimensionale

Kettenstrukturen, die über den Neutralliganden miteinander zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Strukturen weiterverknüpft werden. Die Metall-Carboxylatketten bestehen dabei aus Einfach- oder Doppelketten, die über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken. Bis auf eine Zickzackkette liegen diese als lineare Carboxylat-Ketten vor. Der verbrückende Neutralligand BIX zeigte unterschiedliche syn- und anti-Konformationen. Bei den ausgebildeten Polyedern der Zink-, Cobalt- und Nickelspezies dominierte der Tetraeder, gefolgt vom Oktaeder und der Quadratischen-Pyramide. Stabilitätsuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und thermogravimetrischer Analysen zeigten eine Freisetzung von Wasser bis 100 °C gefolgt von einer stufenweisen Zersetzung ab 200 °C. Nur eine Nickelspezies degenerierte erst bei über 300 °C. Eine Untersuchung der Resistenz gegenüber Feuchtigkeit zeigte, dass selbst die sonst sehr empfindlichen Zink-Carboxylat-MOFs eine zweiwöchige Exposition gegenüber Luftfeuchtigkeit ohne einen Abbau der Kristallinität überstanden haben.

Diese Ergebnisse geben einen ernsten Hinweis auf eine mögliche Richtung, in die dieses Projekt weitergeführt und -entwickelt werden kann. Um dem Ziel des Crystal Engineerings besser Rechnung zu tragen, sollte das Projekt systematischer bezüglich der Liganden und Metallzentren aufgebaut werden. Ein möglichst starrer und linearer Neutralligand sollte die Basis bilden. Vorteilhaft wäre ein bisher nur geringes Aufkommen dieses Liganden in der Literatur. Die Carboxylat-Coliganden sollten ein möglichst identisches Koordinationsschema aufweisen und bei den Übergangsmetallen sollte der Fokus zu Beginn auf nur eines oder zwei gelegt werden. Anschließend kann das Projekt auf weitere, häufig verwendete Metalle wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink oder Cadmium erweitert werden. Der bisherige Ansatz eines identischen Syntheschemas ist interessant, allerdings zeigt die Erfahrung, dass unterschiedliche Metalle sehr häufig zumindest eine Anpassung bezüglich der Temperatur benötigen.

Ein solches Projekt wurde bereits im Rahmen einer Masterarbeit im Institut begonnen, dass aktuell in einer Promotionsarbeit fortgeführt wird. Der dort verwendete bisher nicht literaturbekannte Neutralligand zeigte starke supramolekulare Wechselwirkungen, was insbesondere bezüglich der Struktur-Reaktivitätsbeziehungen interessant ist.

5.2 MOFs auf Basis der Seltenerdmetalle

Eine Gruppe isostruktureller MOFs wurde auf Basis der Seltenerdmetalle (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) und dem flexiblen Liganden 4,4'-Biphenyldiessigsäure in Solvothermalsynthesen hergestellt und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die erhaltenen nadelförmigen Kristalle waren von sehr kleiner Größe, so dass nur drei der fünfzehn Verbindungen mittels

Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Alle fünfzehn Verbindungen wurden dann mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und ein Abgleich mit den Daten der Einkristallstrukturanalysen bestätigte den isostrukturellen Aufbau. Auch bei der thermogravimetrischen Analyse und IR-Spektroskopie zeigten die Verbindungen identisches Verhalten. So sind die Verbindungen sehr temperaturresistent und zeigen erst oberhalb von 380 °C einen Zerfall der Struktur.

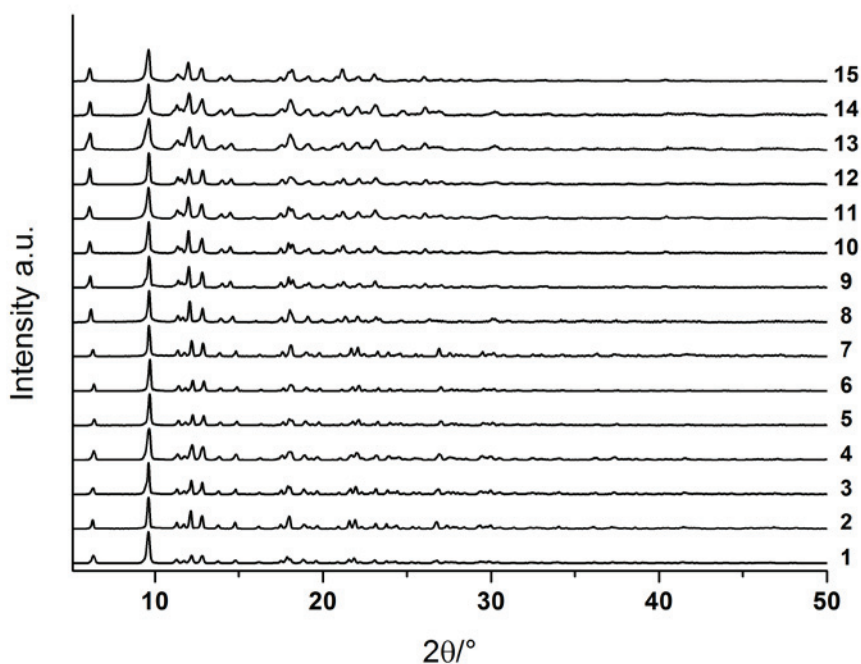


Abbildung 25 Die fünfzehn gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme im Vergleich miteinander, um den isostrukturellen Charakter zu verdeutlichen.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigte eine potentiell poröse Struktur mit wassergefüllten $\sim 1.6 \times 2.8$ Å großen quadratischen Kanälen. Stellvertretend wurden an der Lanthanspezies verschiedene Gas- und Lösungsmittelsorptionsexperimente durchgeführt. Die BET-Oberflächenbestimmung blieb ohne Ergebnis, da die Porenzugänge zu klein für Stickstoffmoleküle sind. Auch wurde mit keinem weiteren Gas eine Aufnahme beobachtet, auch nicht bei einer Hochdruckmessung mit Wasserstoff bei bis zu 90 bar. Eine CO₂-Hochdruckmessung bei 17 bar zeigte hingegen eine Aufnahme von einem mol CO₂ pro mol MOF, von dem nach der Desorption 40 % im MOF verblieben. Bei der Wasserdampfsorption wiederum wurden drei Mol Wasser aufgenommen, was dem ursprünglichen Wassergehalt in den Kanälen des MOFs entspricht. Diese Werte wurden mittels Einkristallstrukturanalyse, Elementar- und thermogravimetrischer Analyse bestätigt. Eine dehydrierte Probe wurde auf einer Digitalwaage der Umgebungsluft ausgesetzt und dabei zeigte sich, dass das MOF

binnen weniger Minuten ein mol Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen hat. Eine Fortsetzung der Messung zeigte, dass erst bei 2.6 mol Wasseraufnahme aus der Atmosphäre das MOF gesättigt war. Untersuchungen bezüglich der Lumineszenz wurden sowohl an der Europium- und Terbiumverbindung als auch am Liganden selbst durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Europiumspezies wie erwartet eine Emission im roten Wellenbereich zeigt und die Terbiumspezies im grünen. Der Ligand selbst emittiert im blauen Bereich. Das Emissionsspektrum der Europiumspezies zeigte, dass der Ligand einen Antenneneffekt aufwies.

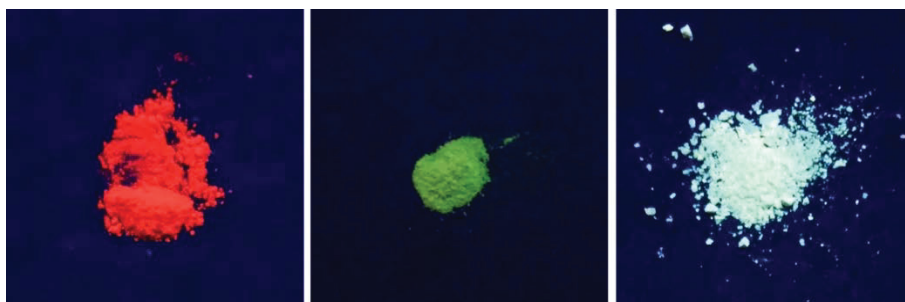


Abbildung 26 Festkörperemissionen der Europium- und Terbiumverbindungen sowie des Liganden bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit UV-Licht.

Durch eine Kombination dieser Verbindungen könnte ein hoch stabiler Weißlichtemitter erzeugt werden, der gegenüber Umwelteinflüssen, hohen Temperaturen und auch organischen Lösungsmitteln inert ist. Vorrangig müssten allerdings erst die Quantenausbeuten und die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden, da die Terbiumverbindung im Emissionsspektrum eine nur schwache Emission im grünen Wellenbereich zeigte.

Weiterhin könnte die Substitution einzelner Protonen durch kleinere Alkylreste am aromatischen Biphenylsystem größere sterische Ansprüche und damit Abstände im MOF provozieren, wodurch sich die Struktur etwas strecken sollte. Die dadurch entstehenden leicht größeren Poren, könnten dadurch eine größere selektive Gasaufnahme zeigen. Das wiederum macht diese äußerst stabilen MOFs für eine Einlagerung in Mixed-Matrix-Membranen zur Gastrennung interessant. All diese Arbeiten könnten im Rahmen einer Fortführung des Themenkomplexes MOFs auf Basis der Seltenerden berücksichtigt werden.

5.3 Tieftemperaturmethanadsorption an prototypischen IRMOFs

IRMOF-1 und IRMOF-8 wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert und ausgiebig mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und BET-Oberflächenbestimmung charakterisiert, um Methansorptionsexperimente bei sehr niedrigen Temperaturen durchzuführen. Monte-

Carlo-Simulationen aus dem Institut der Theoretischen Physik ließen vermuten, dass für Methan in IRMOFs verschiedene kritische Punkte auftreten und sich diese im Sorptionsverhalten zeigen sollten. Das Auftreten kritischer Punkte ist dabei abhängig von Druck und Temperatur. Abgestufte niedrige Temperaturen, welche durch einfache Kältemischungen zugänglich waren, wurden ausgewählt, um eine schrittweise Annäherung an die postulierten kritischen Punkte zu erreichen und eventuelle Änderungen im Sorptionsverhalten über einen größeren Temperaturbereich beobachten zu können. An IRMOF-1 wurde bei 77 K wurde im Niederdruckbereich ein erwarteter Stufeneffekt beobachtet. Die erste Aufnahme von Methan erfolgte sehr schnell und die Isotherme ging schon bei 0,005 mmHg und einer Aufnahme von $\sim 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in ein erstes Plateau über, dass bis 0,015 mmHg anhielt. Dann stieg im nächsten Schritt die Aufnahme rapide auf über $700 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ an und bei 0,02 mmHg ging die Isotherme erneut in ein Plateau über, dass bis ca. 9 mmHg anhielt. Oberhalb dieses Drucks resublimierte das Methan und die Probenkammer füllte sich vollständig mit Methaneis.

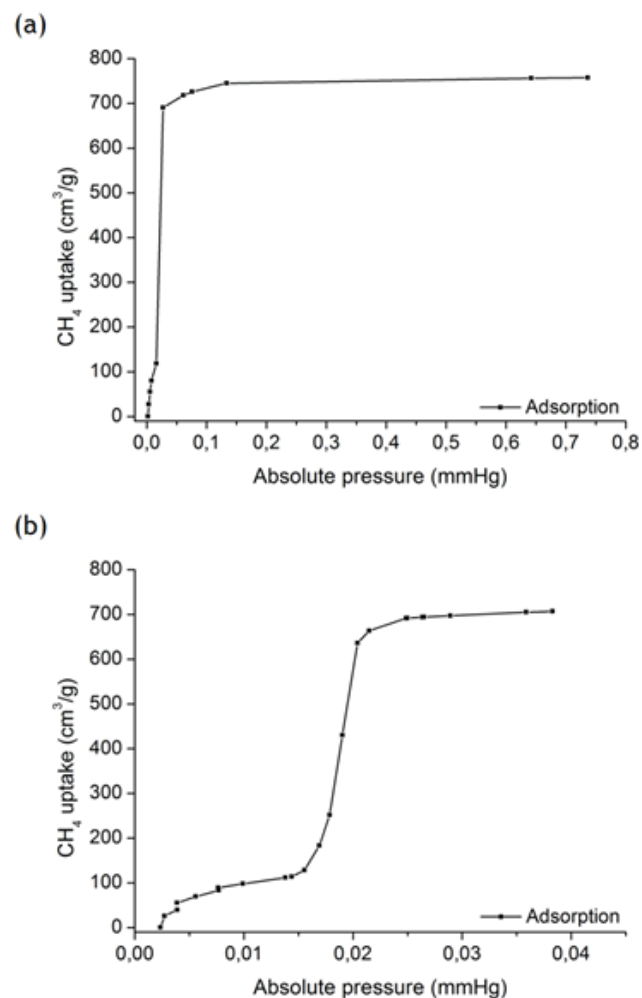


Abbildung 27 Nacheinander erfolgte Messungen der Methanaufnahme in IRMOF-1 im Niederdruck-bereich bei 77 K mit einem weiter reduzierten Maximaldruck in den Messungen (a, 0,76 mmHg; b, 0,038 mmHg), um den Isothermenverlauf besser auflösen zu können.

An IRMOF-8 wurden im Anschluss bei den anderen ausgewählten niedrigen Temperaturen die Methansorptionseigenschaften untersucht. Dabei zeigten die Isothermen, dass mit sinkender Temperatur die adsorbierte Methanmenge stieg und sich immer weiter einem Grenzwert näherte. Zusätzlich zeigten die Adsorptionsisothermen einen Sprung, der mit sinkender Temperatur wuchs und sich zu niedrigeren Drücken verschob. Bei der Desorption zeigten die Isothermen ein uns bisher unbekanntes Phänomen. Bei ~250 mmHg brachen die Desorptionsisothermen ein, um anschließend einen kongruenten Verlauf zu nehmen. Sie zeigen somit eine *inverse Hysterese*.

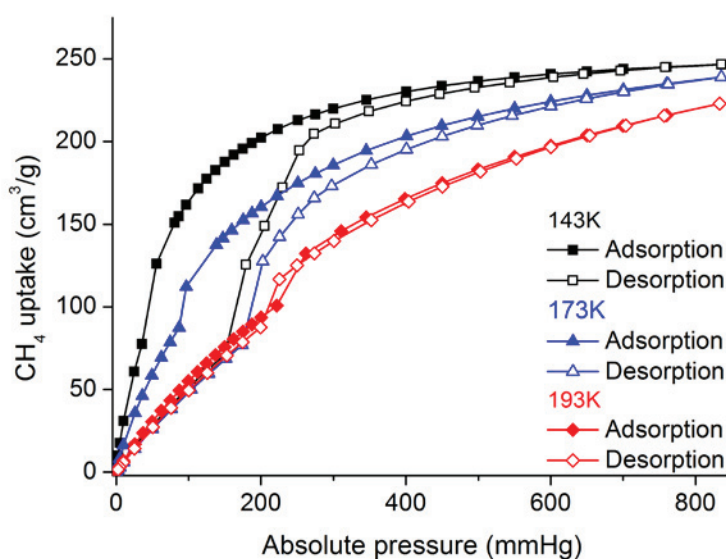


Abbildung 28 Die Methansorptionsisothermen von IRMOF-8 bei 193 K, 173 K und 143 K und das, in diesen Messungen aufgetretene Phänomen der *inverse Hysterese* im Desorptionsprozess.

Die Auftretenden Sprünge und die *inverse Hysterese* sind ein Anzeichen für eine aus den Simulationen erwartete Methankondensation. Diese findet dabei nicht nur in den Poren statt, sondern auch außen auf den MOF-Partikeln. Das Methankondensat (*Bulk-Phase*) bildet Tropfen und diffundiert dann als Flüssigkeit in die Poren ein. Da dieser Prozess deutlich langsamer abläuft, als die Methanadsorption aus der Gasphase, wird vom Messinstrument der Desorptionsprozess eingeleitet, obschon die Diffusion aus der *Bulk-Phase* in die Poren noch nicht abgeschlossen ist. Bedingt durch die dadurch eingeleitete Reduktion des Drucks im Probenröhrchen, beginnt das flüssige Methan zu evaporieren und die Desorptionsisotherme verläuft unterhalb der Adsorptionsisothermen. Mit dem Sinken des Drucks steigt auch die Evaporationsrate von Methan und die Hysterese bricht stärker ein. Bei ~250 mmHg ist die Evaporation aus der *Bulk-Phase* beendet und die Desorption erfolgt nun aus dem Porensystem des MOFs.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen weitere Messungen folgen, die insbesondere den Einfluss der äußeren Beschaffenheit der MOF-Partikel auf das Auftreten der *Bulk-Phase* und deren Diffusion in das Porensystem im Fokus haben werden. Rasterelektronenmikroskopie soll dabei ergänzend zu Einsatz kommen, um eventuelle destruktive Auswirkungen der *Bulk-Phase* auf die Partikelmorphologie zu registrieren. Zusätzlich soll durch Veränderung der Gleichgewichtszeiten während der Messungen versucht werden, das Phänomen der inversen Hysterese zu unterdrücken oder zumindest deutlich abzuschwächen, um den kinetischen Effekt besser beweisen zu können. Mit vertiefenden Monte-Carlo Simulationen über das Methanverhalten in einzelnen MOF-Poren sollte versucht werden, die Phasenübergänge besser zu analysieren. Diese Simulationen sind mittlerweile abgeschlossen und müssen dieser Arbeit nachfolgend mit den noch zu erwartenden experimentellen Daten in einen sinnvollen Kontext gebracht werden. Dies soll im Rahmen weiterer Arbeiten im Institut zeitnah erfolgen. Mit dem Abschluss dieses Projekts sollte überlegt werden, ob das Konzept nicht auf andere Gase bzw. andere MOFs übertragen werden sollte. Das Verhalten von Gasteilchen in realen physikalisch-chemischen Grenzbereichen könnte das mechanistische Verständnis deutlich erweitern und so neue Konzepte bei der anwendungsorientierten Entwicklung neuartiger MOFs aufzeigen.

5.4 Röntgendiffraktometrie an MOFs

Bei Metall-organischen Gerüstverbindungen als Vertreter geordneter kristalliner Materialien bieten es sich an, diese mittels Röntgendiffraktion zu charakterisieren. Die im Netzwerk enthaltenen Metallatome begünstigen zusätzlich die Untersuchung mittels Röntgenstrahlung, da diese aufgrund ihrer Größe und Masse deutlich besser die Strahlung streuen als leichtere Nichtmetallatome. So ist es möglich, die exakte Bindungssituation im Gerüst zu analysieren und teilweise gelingt es auch, in Poren befindliche Lösungsmittelmoleküle zu erfassen. Diese Porosität der MOFs aber stellt im Gegenzug ein schweres Hindernis auf dem Weg zur Strukturlösung dar. Die Poren stellen, sofern sie nicht wohlgeordnete Lösungsmittelmoleküle enthalten, einen ungeordneten Raum dar, den die Röntgenstrahlung mit nur wenig Streuung passieren kann. Befinden sich aber ungeordnete Moleküle in den Poren, kann es dazu führen, dass diese vermehrte Fehlreflexe produzieren. Diese müssen später dann aus dem Datensatz extrahiert werden. Wichtige Hochwinkelreflexe bleiben dadurch allerdings aus und die Strukturlösung erreicht eine nur unbefriedigende Datenqualität. Durch den Wechsel von der kurzwelligen Mo-K α Strahlung auf langwelligere und damit intensivere Cu-K α Strahlung kann versucht werden, dem zu begegnen. Dies gelingt aber nur in selteneren Fällen. Auch durch eine Erhöhung der Belichtungszeit kann der schwachen Streuung teilweise entgegengewirkt werden. Häufig muss dafür allerdings ein deutlich kleinerer Kristall vermessen werden, da ansonsten die

Intensität und Häufigkeit der Niederwinkelreflexe stark zunimmt und dadurch die Strukturlösung erschwert wird. Auch bei Vorhandensein von nur sehr kleinen MOF-Kristallen ist das die einzige Möglichkeit, einen nutzbaren Datensatz zu erhalten. Zusätzliche Schwierigkeiten können Fehlorderungen des Netzwerkes bereiten, da bedingt durch Defekte in der Struktur die Liganden einen leichten Drall zu einander haben und dies unabhängig von der Messtemperatur in vergrößerten Ellipsoiden der Ligandenatome resultiert. Auch an Metallzentren koordinierte und häufig frei rotierende Lösungsmittelmoleküle wie DMF können zusätzlich stören, da sie einen Symmetriebruch provozieren und so die Struktur nur in einer niedersymmetrischen Raumgruppe gelöst werden kann. Im Anschluss an die Verfeinerung, in der das Molekül bis auf das direkt koordinierte Atom herausgerechnet wurde, muss eine Symmetrietransformation erfolgen, um die höchstmögliche Symmetrie zu erreichen.

6. Literaturverzeichnis

1. F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 769-777.
2. K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-609.
3. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375.
4. H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5415-5418.
5. K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2969-2970.
6. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703-706.
7. O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10401-10402.
8. S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5385-5386.
9. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **1994**, 369, 727-729.
10. B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546-1554.
11. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5962-5964.
12. S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1888-1892.
13. G. De Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 613-615.
14. P. Brandt, A. K. Brinah, R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1521-1523.
15. M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1725-1727.
16. S. S. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148-1150.
17. O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, *Nature*, **1999**, 402, 276-279.
18. H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3197-3204.
19. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, 329, 424-428.
20. O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 944-948.
21. H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, 427, 523-527.
22. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15016-15021.
23. C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2366-2388.
24. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microp. Mesop. Mat.*, **2004**, 73, 3-14.

25. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 933-969.
26. H.-C. Zhou, J. R. Long, O. Y. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 673-674.
27. S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2490-2509.
28. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705-714.
29. O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1166-1175.
30. M. I. Nandasiri, S. R. Jambovane, B. P. McGrail, H. T. Schaef, S. K. Nune, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 311, 38-52.
31. A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4606-4655.
32. V. Guillerm, D. Kim, J. F. Eubank, R. Luebke, X. Liu, K. Adil, M. S. Lah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6141-6172.
33. S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5700-5734.
34. B. Seoane, S. Castellanos, A. Dikhtiarenko, F. Kapteijn, J. Gascon, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 307, 147-187.
35. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705-714.
36. P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5513-5560.
37. Z. Zhang, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5444-5455.
38. A. D. Burrows, *CrystEngComm.*, **2011**, 13, 3623-3642.
39. Z. Yin, Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, M. Kurmoo, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5258-5275.
40. H. A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2452-2460.
41. H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2009**, 1742-1751.
42. H. A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2008**, 1734-1744.
43. B. Wiser, Y. Lu, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1189-1192.
44. C. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 22-43.
45. Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 5432-5441.
46. H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, G. Steinfeld, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2166-2180.
47. S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2776-2777.
48. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469-472.
49. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850-13851.
50. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 933-969.
51. B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, *Chin. J. Catal.*, **2012**, 33, 3-10.

52. H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8875-8883.
53. J. L. C. Russel, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4748-4758.
54. L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1294-1314.
55. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D-W. Lim, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 782-835.
56. F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5271-5274.
57. S. Wang, *Energy Fuels*, **2007**, 21, 953-956.
58. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5666-5667.
59. D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 13143-13151.
60. D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 13143-13151.
61. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 724-781.
62. Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5657-5678.
63. A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17998-17999.
64. R. Schubert, D. Messner, J. Blasch, *GAIA*, **2011**, 20/4, 243-245.
65. O. Edenhofer, C. Flachsland, Udo E. Simonis, *Jahrbuch Ökologie 2014: Globale Energiewende. Dekarbonisierung der Wirtschaft*, **2014**, S. Hirzel, Stuttgart, Germany.
66. P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 206-211.
67. D. Stolten, R. C. Samsun, N. Garland, *Fuel Cells - Data, Facts and Figures*, **2016**, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
68. M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte, F. Genoese, *Energietechnologien der Zukunft*, **2015**, Springer Vieweg, Wiesbaden, Germany.
69. D. Stolten, V. Scherer, *Transition to Renewable Energy Systems*, **2013**, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
70. S. Ewald, F. Koschany, D. Schlereth, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Chem. Unserer Zeit*, **2015**, 49, 270-278.
71. S. Ma, H-C. Zhou, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 44-53.
72. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D-W. Lim, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 782-835.
73. C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2366-2388.
74. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4670-4679.
75. Z. R. Herm, J. A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5664-5667.
76. J. Yu, Y. Wu, P. B. Balbuena, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4, 2387-2394.

77. S. Ma, H-C. Zhou, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 44-53.
78. D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *PNAS*, **2009**, 106, 20637-20640.
79. S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2625-2634.
80. F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. Henninger, C. Janiak, S. K. Henninger, *Chimia*, **2013**, 67, 419-424.
81. C. Janiak, S. K. Henninger, *Nachr. Chemie*, **2013**, 61, 520-523.
82. N. C. Burtch, H. Jaduja, K. S. Walton, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10575-10612.
83. J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 471-474.
84. F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10148-10151.
85. F. Jeremias, S. K. Henninger, C. Janiak, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9708-9710.
86. F. Jeremias, V. Lozan, S. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15967-15973.
87. F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Advances*, **2014**, 4, 24073-24082.
88. D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15300-15304.
89. L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1248-1256.
90. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450-1459.
91. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6011-6061.
92. T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5982-5993.
93. F. Cirujano, A. Corma, F. Llabrés i Xamena, *Chem. Engin. Sci.* **2015**, 124, 52-60.
94. J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nature Materials*, **2015**, 14, 512-516.
95. N. Höft, J. Horbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 10199-10204.
96. S. Dietrich, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1998, 10, 11469-11471.
97. K. Binder, D. Landau, M. Müller, *J. Stat. Phys.*, 2003, 110, 1411-1514.
98. P. Lenz, R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80, 1920-1923.
99. P. C. Ball, R. Evans, *Langmuir*, 1989, 5, 714-723.
100. M. Schoen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 223-256.
101. D. Wilms, A. Winkler, P. Virnau, K. Binder, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 045701.
102. D. Y. Siberio-Pérez, A. G. Wong-Foy, O. M. Yaghi, A. Matzger, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3681-3685.

103. T. Mueller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17974-17983.
104. D. Fairen-Jimenez, N. A. Seaton, T. Düren, *Langmuir*, 2010, 26, 14694-14699.
105. P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 7362-7370.
106. W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 16131-16137.
107. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626-636.
108. H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4995-5000.
109. Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5657-5678.
110. E. Dundar, J. Rogacka, L. Firley, C. Wexler, P. Llewellyn, P. Boulet, B. Kuchta, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2016**, 496, 86-93.
111. J. J. Perry IV, P. L. Feng, S. T. Meek, K. Leong, F. P. Dotya, M. D. Allendorf, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10235-10248.
112. C.-Y. Wang, C.-S. Tsao, M.-S. Yu, P.-Y. Liao, T.-Y. Chung, H.-C. Wu, M. A. Miller, Y.-R. Tzeng, *J. Alloys Compd.*, **2010**, 492, 88-94.
113. J.-H. Cho, S. M. Lee, J. W. Shin, D. Moon, K. S. Min, M. S. Lah, H.-I. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **2014**, 35, 949-952.
114. J. I. Feldblyum, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9828-9830.
115. K. Koh, J. D. Van Oosterhout, S. Roy, A. G. Wong-Foya, A. J. Matzger, *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 2429-2432.
116. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 87, **2015**, 1051-1069.
117. Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 726-727.
118. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8553-8557.
119. G. Makhoulfi, B. Francis, J. Dechnik, A. Strzelczyk, C. Janiak, *RSC Advances*, **2016**, Eingereicht

7. Eidesstattliche Erklärung

Die hier vorliegende Dissertation habe ich selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Gamall Makhloufi

Düsseldorf, Juni 2016

(Unterschrift)