



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Porenoberflächen-Analyse für neue Metall-organische
Gerüstverbindungen und Metall-organische Gele aus
Harnstoff-funktionalisierten Liganden**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Sebastian Glomb

aus Dormagen

Düsseldorf, Datum 25.07.2017

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

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

Referent: Prof. Dr. Christoph Janiak

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 28.09.2017

„Ich habe keine besondere Begabung, sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.“

Albert Einstein

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter der Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak danken, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Weiterhin bedanke ich mich bei ihm für die interessante Themenstellung, die netten menschlichen und fachlichen Gespräche und die Unterstützung bei der Erstellung der Publikationen.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich recht herzlich für die freundliche Übernahme des Koreferates und das gelegentliche Mitbringen eines leckeren Kölsch-Bieres.

Frau Claudia Schäfer gehört ein besonderer Dank, denn ohne ihre Ruhe und Übersicht im Sekretariat wären viele organisatorische Aufgaben und Fragen nicht so einfach zu lösen gewesen.

Den fest angestellten Mitarbeitern Birgit Tommes, Anette Ricken, Dietmar Frunzke und Marcell Demandt sowie dem Team der Analytik um Peter Tommes, Ralf Bürgel und Maria Beuer gilt mein Dank für die schnelle Hilfe bei allen Problemen rund um die Messgeräte und die gründliche Messung aller Proben.

Eine Promotion ist mehr als die wissenschaftliche Arbeit, die zur Erlangung des Doktorgrades notwendig ist. Es ist eine lange und oftmals frustrierende Zeit, in der man vielen unterschiedlichen Menschen begegnet, mit denen man den größten Teil des Tages verbringt, mit denen mal viel Verrücktes erlebt, viele interessante und oftmals verwirrende Gespräche führt, viele Nächte feiert und die diese Zeit erst zu dem machen, was sie ist. Eine Danksagung ist leider viel zu kurz und oftmals zu unpersönlich um allen netten Menschen zu danken, deswegen sind hier nur einige Personen erwähnt, stellvertretend für alle, die mir begegnet sind und für alles, was wir gemeinsam erlebt haben.

Ein besonderer Dank geht an Martin Wickenheisser, der mich damals in meiner Masterarbeit betreut hat, lange Zeit mein Büro- und Laborkollege war und mit dem aus der Zeit heraus eine tiefe Freundschaft entstand, die in den einen oder anderen lustigen Abend zwischen Hürth, Köln, Dormagen, Neuss oder Düsseldorf gipfelte ;).

Dennis Dietrich, den ich direkt zu Anfang des Studiums kennen gelernt habe und nach einer kurzen Auszeit für unsere Masterarbeiten gemeinsam mit mir im Büro und Labor gelandet ist. Vielen Dank für die vielen wichtigen und unwichtigen Informationen, die du mir während der Promo zuteil kommen ließest.

Meinen Lieblingsmädels Anna-Christin Kautz, Annika Herbst und besonders Sandra Nießing, mit denen ich viele persönliche und fachliche Gespräche geführt und viel Wassereis zu mir genommen habe, die viele meiner schlechten Launen, besonders zum Ende der Promotion hin, mit stoischer Ruhe erduldet haben und mich trotzdem immer wieder aufgemuntert und zum Lachen gebracht haben.

Meinen Kollegen und Kolleginnen Hajo (Hans-Joachim) Meyer, Kai Schütte, Raquel Marcos Esteban, Christina Rutz, Laure Cuignet und Sebastian Appel, die mir gerade zu Beginn der Promotion viel geholfen und mich, bei dem ein oder anderen Bier, in den Arbeitskreis eingeführt haben.

Genauso danke ich Bea Gil Hernandez, Karsten Klauke, Simon Millan, Alexander Philip Nuhnen und Moritz Steinert für die endlosen und feucht-fröhlichen Abende und Nächte zwischen Büro und der Altstadt zum Ende meiner Promotion.

Meinen ehemaligen Bachelor-, Master- und Forschungspraktikumsstudenten Stefan Baier, Dennis Woschko, Ülkü Kökçam, Philipp Brandt und Tanja Paul, die durch ihre erfolgreichen Ergebnisse zu einem Teil dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht auch an Gamall Makhoulfi und Irina Gruber für die Lösung der Kristallstrukturen und die damit verbundenen langen und intensiven Gespräche.

Meinen Eltern möchte ich besonders danken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben zu studieren, die moralische und finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums und für die zahlreichen Einladungen zum Mittagessen am Wochenende.

Der letzte und tiefste Dank geht an meine Freundin Beate Schulz. Wir haben uns direkt zu Beginn des Studiums kennen und lieben gelernt. Danke für die wunderschöne Zeit, die ich bis jetzt mit dir verbringen durfte. Danke, dass du mir immer treu zur Seite gestanden hast, egal wie anstrengend oder aufgedreht ich war und danke dafür, dass du der Mensch bist, dem ich zu jeder Zeit alles erzählen kann und mit dem ich mein Leben verbringen werde.

Kurze Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung von neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) und Metall-organischen Gelen (MOGs) auf Basis von Harnstoff-funktionalisierten Carboxylatliganden.

MOFs sind aufgebaut aus Metallzentren, die als Knotenpunkte fungieren, und mehrzähligen Liganden, welche die Knotenpunkte ein-, zwei-, oder dreidimensional verknüpfen. Die erhaltenen Netzwerke weisen potentielle Porosität auf und eignen sich aufgrund ihrer hohen, inneren Oberflächen ($>7000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) insbesondere für die Gasspeicherung und -trennung. Gele sind Mischungen aus zwei miteinander mischbaren Komponenten, deren Struktur in ihrem rheologischen Verhalten verfestigt ist. MOGs sind eine spezielle Art von Gelen, die in der festen Phase Metallionen, Metallnanopartikel oder Metallkomplexe erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 13 neue, Harnstoff-funktionalisierte Linker synthetisiert und auf ihre Eignung zur Darstellung von MOFs und MOGs getestet. Das Ziel war die Synthese von messbaren Kristallen für die Einkristalldiffraktometrie und deren Strukturlösung. Die erhaltenen MOFs wurden IR-spektroskopisch, thermogravimetrisch und mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht.

Es konnten insgesamt neun neue Verbindungen durch die Umsetzung der Harnstoff-funktionalisierten Linker mit Salzen von Zn(II), Cd(II) und Mn(II) erhalten und deren Struktur gelöst werden. Drei der erhaltenen Verbindungen konnten erfolgreich aktiviert werden und auf ihre Gassorptionseigenschaften in Bezug auf N_2 , H_2 , CO_2 , NH_3 und SO_2 untersucht werden. Trotz ihrer geringen BET-Oberflächen ($<60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) weisen diese Verbindungen eine erhöhte Aufnahme für H_2 und CO_2 auf. Die gemessenen Gas-Aufnahmen an SO_2 und NH_3 liegen im Spitzenbereich der veröffentlichten Aufnahmen für diese beiden Gase in MOFs.

Die erhaltenen Verbindungen sowie die für die Synthese verwendeten, organischen Liganden wurden zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen eingereicht.

Für die Darstellung von MOGs wurde der Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsparameter (Temperatur, Konzentration und molares Verhältnis) der Edukte auf die Bildung untersucht. Es konnten stabile Metallogele durch die Umsetzung mit Cr(III)-Salzen erhalten werden. Nach der überkritischen Trocknung der Gele mit CO_2

wurden die BET-Oberflächen ($\sim 420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und die Sorptionseigenschaften in Bezug auf CO_2 im Nieder- und Hochdruckbereich ($\leq 17.5 \text{ bar}$) gemessen. Die Aufnahme bei einem Druck von 17.5 bar beträgt 960 mg CO_2 pro Gramm Metallogel.

Short summary

The present work deals with the syntheses of new metal-organic frameworks (MOFs) and metal-organic gels (MOGs) based on urea-functionalized carboxylate ligands. MOFs are built up from metal centers acting as nodes and multidentate, bridging ligands that link the nodes one-, two-, or three-dimensionally. The resulting networks have potential porosity and are particularly suitable for gas storage and separation due to their high, inner surfaces ($>7000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Gels are mixtures of two mutually miscible components whose structure is solidified in their rheological behavior. MOGs are a special type of gels which also receive metalions, metal-nanoparticles or metal-complexes in the solid phase.

In the present work, a total of 13 new possible linkers were synthesized and tested for their suitability for the synthesis of MOFs and MOGs. The objective was the synthesis of measurable crystals for the single-crystal X-ray diffraction and their structural solution. The MOFs were investigated by IR-spectroscopy, thermogravimetry and powder X-ray diffractometry.

A total of nine new compounds were obtained by the reaction of the urea-functionalized linkers with salts of Zn(II), Cd(II) and Mn(II), and their structure was solved. Three of the obtained compounds were successfully activated and their gas absorption properties in relation to N_2 , H_2 , CO_2 , NH_3 and SO_2 were investigated. Despite their low BET surface area ($<60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), these compounds show increased H_2 and CO_2 uptake as well as uptake of SO_2 and NH_3 , which is at the top of the reported values so far for both gases in MOFs.

The obtained metal-organic frameworks as well as the organic ligands used for the syntheses were submitted for publication in scientific journals.

For the synthesis of the MOGs the influence of the different reaction parameters temperature, concentration and the molar ratio of the starting materials on the formation was investigated. Stable metallogels could be obtained by reaction with Cr(III) salt. After the Gels were dried overcritically with CO_2 , their BET-surface area ($\sim 420 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and the sorption properties with respect to CO_2 in the low and high pressure range ($\leq 17.5 \text{ bar}$) were measured. The uptake at a pressure of 17.5 bar is 960 mg CO_2 per gram of the metallogel.

Abkürzungsverzeichnis

In diesem Verzeichnis sind weder SI-Einheiten und deren Symbole sowie Zeichen und Kürzel aus mathematischen oder chemischen Formel aufgeführt.

Ø	Porendurchmesser
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
as	<i>as synthesized</i> (wie synthetisiert)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
bar	Druckeinheit ($1 \text{ bar} \triangleq 100000 \text{ Pa}$)
ber.	Berechnet
BET	Brunauer-Emmet-Teller
calc.	<i>calculated</i> (Errechnet)
COF	<i>Covalent organic framework</i> (Kovalent-organische Gerüstverbindung)
CUS	Coordinatively unsaturated metal sites (Koordinativ ungesättigte Metallzentren)
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
gef.	Gefunden
HKUST-1	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
hp	<i>high pressure</i> (Hochdruck)
IR	Infrarot
IRMOF	<i>Isorecticular metal-organic framework</i> (Isoretikuläre Metall-organische Gerüstverbindung)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
konz.	konzentriert
Lit.	Literaturstelle
lp	<i>low pressure</i> (Niederdruck)
LM	Lösungsmittel
MIL	<i>Materials Institute Lavoisier</i>
MMM	<i>Mixed-Matrix Membranes</i> (Gemischt-Matrix Membranen)
MOF	<i>Metal-organic framework</i> (Metall-organische Gerüstverbindung)
MOG	<i>Metal-organic gel</i> (Metall-organisches Gel)

MS	Massenspektrometrie
NS	Niederschlag
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
p. a.	<i>pro analysi</i> /analysenrein
ppm	<i>parts per million</i> (Teile von einer Million)
PXRD	<i>Powder X-Ray diffraction</i> (Pulver-Röntgendiffraktometrie)
RT	Raumtemperatur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SANS	<i>Small-angle neutron scattering</i> (Kleinwinkelneutronenstreuung)
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i> (Kleinwinkelröntgenstreuung)
SBU	<i>Secondary building unit</i> (Sekundäre Baueinheit)
sc	<i>supercritical</i> (überkritisch)
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	IV
Danksagung	V
Kurze Zusammenfassung	VII
Short summary	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
1. Einleitung	1
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen	1
1.2 Verwendung von Harnstoff-funktionalisierten Liganden in Metall-organischen Gerüst-verbindungen	9
1.3 Metall-organische Gele (MOGs)	13
1.4 Adsorption von Gasen an Oberflächen	16
1.4.1 Hochdruckadsorption	22
2. Aufgabenstellung	25
3. Kumulativer Teil	26
3.1 Urea-based flexible dicarboxylate linkers for three-dimensional metal-organic frameworks	27
3.2 Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO ₂ and NH ₃ Adsorption	77
4. Unveröffentlichter Teil – Ergebnisse und Diskussion	157
4.1 Darstellung von Di-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in der Hauptkette ...	159
4.1.1 Kristallstruktur von H ₂ L5	169
4.2 Darstellung von Tetra-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in der Hauptkette	172

4.2.1	Kristallstruktur von Me ₄ L11·DMF	173
4.3	Darstellung von Di-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in einer Nebenkette	176
4.4	Metall-organische Gele mit Harnstoff-funktionalisierten Linkern	178
4.5	Versuche zur Darstellung von Diamantan-basierten Koordinationspolymeren	186
5.	Zusammenfassung und Ausblick	189
6.	Experimentalteil	196
6.1	Materialien und Instrumente	196
6.1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	196
6.1.2	Chemikalien	196
6.1.3	Geräte und Messmethoden	198
6.2	Ligandensynthese	201
6.2.1	Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))dibenzoessäure ¹⁰⁶ (H ₂ L1)	201
6.2.2	Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(2-methoxybenzoessäure) (H ₂ L2)	202
6.2.3	Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoessäure) (H ₂ L3)	203
6.2.4	Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(3-bromobenzoessäure) (H ₂ L4)	204
6.2.5	Darstellung von 3,3'-(Carbonylbis(azanediyl))dibenzoessäure (H ₂ L5)	205
6.2.6	Darstellung von Methyl-3-(3-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ureido)-benzoat (Me ₂ L6)	206
6.2.7	Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))dibenzoessäure (H ₂ L7)	210
6.2.8	Darstellung von 3,3'-(((1,4-Phenylenebis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))dibenzoesäure (H ₂ L8)	212
6.2.9	Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))bis(3-methylbenzoessäure) (H ₂ L9)	213
6.2.10	Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))bis(2-methoxybenzoessäure) (H ₂ L10)	214
6.2.11	Darstellung von Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diiso-phthalat (Me ₄ L11)	215
6.2.12	Darstellung von Tetramethyl-5,5'-(((1,4-phenylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))diisophthalat (Me ₄ L12)	217
6.2.13	Versuche zur Darstellung von 4,4'-(((Terephthaloylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(azanediyl))dibenzoessäure	220

6.3	Darstellung von Metall-organischen Gelen mit Harnstoff-funktionalisierten Linkern.....	222
6.4	Versuche zur Darstellung von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit 4,9-Diamantandisäure als Linker	224
7.	Anhang	226
	Literaturverzeichnis	243

1. Einleitung

1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

Metall-organische Gerüstverbindungen (engl.: *metal-organic frameworks*; MOFs) sind eine Klasse von Verbindungen, die aus Metallzentren und verbrückenden, organischen Liganden bestehen und einen dreidimensionalen Aufbau aufweisen. Sie können der Gruppe der Koordinationsnetzwerke sowie der Obergruppe der Koordinationspolymere zugeordnet werden (Abbildung 1).¹

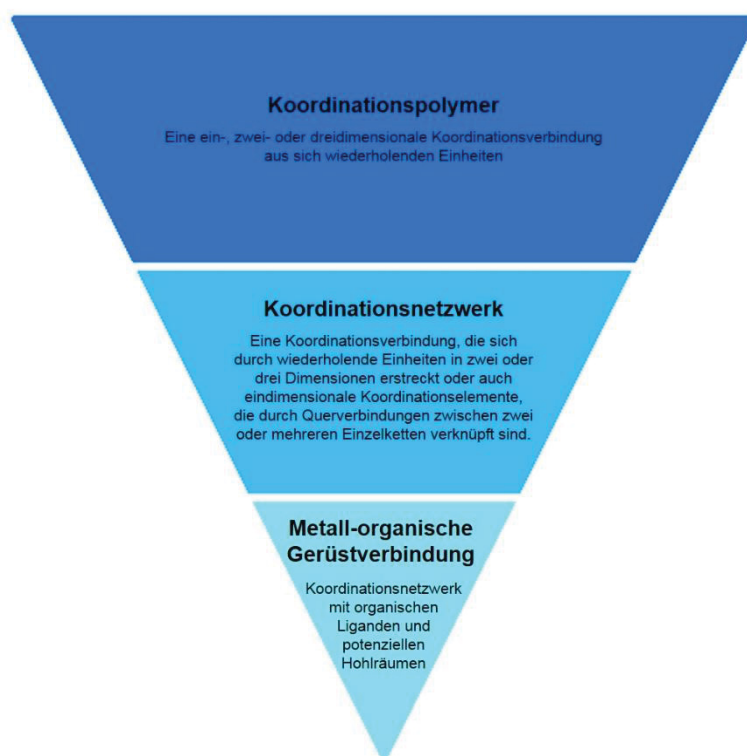


Abbildung 1: Überblick der Terminologie der Begriffe Koordinationspolymer, Koordinationsnetzwerk und Metall-organische Gerüstverbindung.

Ein neuer Vorschlag für eine engere Definition des Begriffs „MOF“ nach IUPAC lautet: „A metal–organic framework, abbreviated to MOF, is a coordination network with organic ligands containing potential voids.“¹ Das Hauptkriterium dieser Definition wird auf das Vorhandensein potenzieller Hohlräume gelegt. Die Auslegung beinhaltet zum einen die Flexibilität und Dynamik vieler MOF-Systeme unter äußeren Einflüssen (Temperatur, Druck) in Bezug auf ihre Porosität, zum anderen setzt diese Flexibilität eine Kristallinität wie bei älteren Definitionen, nicht zwingend voraus.

Die ersten porösen Koordinationsnetzwerke, durch gezielte Verknüpfung von organischen Liganden mit anorganischen Knotenpunkten, wurden zu Beginn der 1990'er Jahre von Hoskins und Robson synthetisiert.²⁻³ Im Jahr 1995 verwendete Yaghi erstmals den Begriff „MOF“ im Zuge einer Publikation eines mikroporösen Cobalt-Trimesat-Komplexes mit reversiblen Gassorptions-Eigenschaften.⁴⁻⁵ Weitere, grundlegende Arbeiten zur Untersuchung von mikroporösen Verbindungen und deren Sorptionseigenschaften von Kitagawa *et al.*⁶, Williams *et al.*⁷ und Yaghi *et al.*⁸ folgten und legten den Grundstein für die moderne MOF-Chemie.

Neben den zu den Koordinationspolymeren gehörenden MOFs, gibt es noch zwei weitere, bedeutende Klassen an porösen Materialien (Abbildung 2). Zu den Kohlenstoffmaterialien werden die Aktivkohlen und die „covalent organic frameworks“ (COFs) gezählt. Die organischen, porösen Materialien dieser Klasse sind ausschließlich aus den leichten Elementen Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff aufgebaut. Zeolithe und Silicagele werden hingegen der Klasse der anorganischen, porösen Stoffe zugeordnet.

Eine weitere Einteilung von porösen Materialien kann anhand ihrer Porengröße bzw. ihres Porendurchmessers vorgenommen werden. Nach IUPAC wird zwischen makroporösen (Porendurchmesser ($\varnothing$) > 50 nm), mesoporösen ($\varnothing$ = 2–50 nm) und mikroporösen ($\varnothing$ < 2 nm) Materialien unterschieden.⁹ Die meisten Zeolithe und Aktivkohlen zählen zu den mikroporösen Materialien, die Silicagele zu den mesoporösen Materialien. Die meisten MOFs zählen zu den mikroporösen Materialien. Nur einige Ausnahmen, wie die MOFs der MIL-Reihe,¹⁰⁻¹¹ weisen Porengrößen in der Grenzregion zwischen mikro- und mesoporösen Materialien auf (Porengrößen: HKUST-1: $\varnothing$ = 0.9 nm;⁷ MOF-5: $\varnothing$ = 1.8 nm;⁸ MIL-101(Cr): $\varnothing$ = 3.0–3.4 nm¹¹).

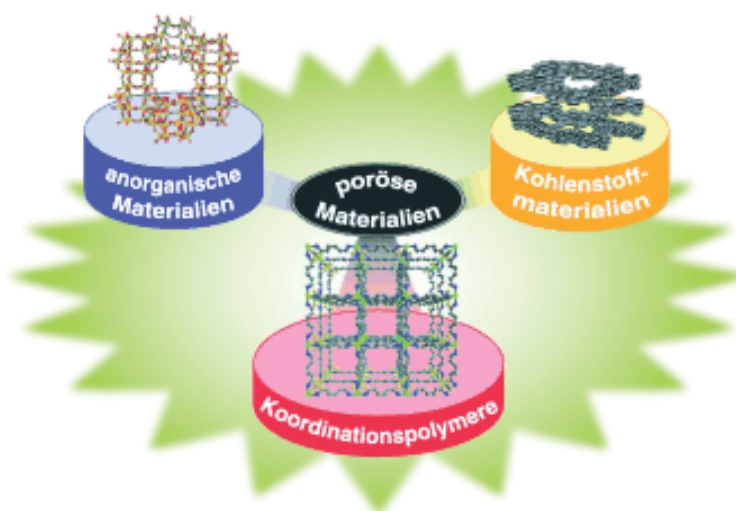


Abbildung 2: Übersicht der Einteilung der drei Klassen von porösen Materialien: anorganische Materialien, Kohlenstoffmaterialien und Koordinationspolymere. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [12]. © 2004, John Wiley & Sons.

Das steigende, weltweite Interesse am Forschungsgebiet der MOFs, geht einher mit der Entwicklung in weiteren chemischen Bereichen. So ermöglichen die Fortschritte in der Cluster-Chemie und in der organischen Synthese den gezielten Aufbau von dreidimensionalen Netzen und eine Vielfalt an postsynthetischen Modifikationsmöglichkeiten. Ferner ermöglichen neue Techniken in den für MOFs relevanten, analytischen Bereichen wie der Röntgenkristallographie, sowie präzisere Hard- und Software technische Auswertungen von Sorptionsisothermen, eine exaktere Charakterisierung der Materialien. Der beschleunigte, interdisziplinäre wissenschaftliche Austausch und das steigende, gesellschaftliche Interesse an den potentiellen Hauptanwendungsgebieten (Gasspeicherung, Gastrennung etc.) von MOFs rücken das Gebiet weiter in den Fokus.¹³

Die Darstellung von MOFs kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die klassische MOF-Synthese umfasst hydro- (Wasser als Lösungsmittel) und solvothermale (organische Lösungsmittel) Reaktionen in einem Autoklaven (gasdicht verschließbares Druckgefäß). Der Autoklav wird in einem temperierbaren Ofen gestellt und über die Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels erhitzt. Weitere Darstellungen von MOFs sind in einer Rückflussapparatur, in der Mikrowelle, durch die Umsetzung mit Ultraschall oder elektrochemisch möglich und ermöglichen die gezielte Steuerung von Kristallgrößen und der Morphologie von MOFs (Abbildung 3).¹⁴⁻¹⁵

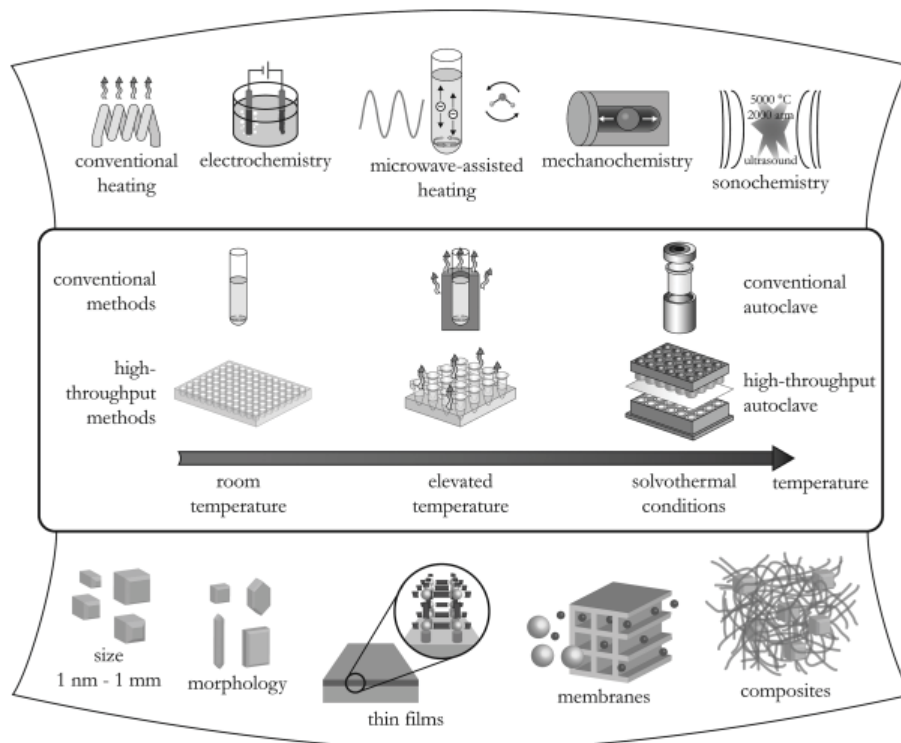


Abbildung 3: Übersicht über die verschiedenen Synthesewege zur Darstellung von MOFs (oben), den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Synthesemethoden (mittig) und die möglichen Reaktionsprodukte bei der MOF-Synthese (unten). Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [14]. © 2012, American Chemical Society.

Die Aufarbeitung von MOFs nach deren Synthese wird als Aktivierung bezeichnet und ist ein entscheidender Schritt für die spätere, erfolgreiche Anwendung von MOFs. Die Aktivierung beschreibt die Entfernung von Gastmolekülen (Lösungsmittel, unkoordinierte Linker etc.) aus den Poren ohne die strukturelle Integrität und die damit verbundene Porosität zu beeinträchtigen.¹⁶ Die gängigsten Arten der Aktivierung sind das direkte, konventionelle Erhitzen unter Vakuum^{11,17} sowie, für eine mildere Aktivierung, der vorangestellte Lösungsmittelaustausch von hochsiedendem Lösungsmittel (DMF, DEF, DMSO) gegen leichter flüchtigere Lösungsmittel (z. B. CHCl_3).^{8,18} Eine neuere Art der Aktivierung umfasst das Trocknen mit überkritischem CO_2 . Dabei wird das erhaltene MOF durch Lösungsmittelaustausch aufgereinigt und im letzten Schritt Aceton oder Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Das Aceton/Ethanol-getränkte MOF wird in eine Apparatur zum überkritischen Trocknen überführt und das Lösungsmittel über mehrere Waschzyklen unter erhöhten Druck (> 73 bar) gegen flüssiges CO_2 ausgetauscht. Im abschließenden Schritt folgt das Erhitzen der MOF-Probe über die überkritische Temperatur von CO_2 (~ 31 °C) und das Entgasen der Probe durch langsame Entlüften der Apparatur. Das CO_2 wird direkt in die Gasphase überführt und kann, ohne Einwirkung von Kapillarkräften auf die Porenwände, entweichen.¹⁹⁻²⁰ Weitere, selten verwendete Arten der Aktivierung sind noch die Gefriertrocknung²¹ sowie die chemische Aufarbeitung.²²⁻²³

Eines der Hauptziele für die Charakterisierung von neuen MOFs ist die Synthese von messbaren Einkristallen für die Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie. Die entscheidenden Einflüsse für das Wachstum der Kristalle sind dabei die Konzentration und das molare Verhältnis der verwendeten Edukte, das Lösungsmittel, der pH-Wert und die Temperatur. Eine weitere Voraussetzung für das gezielte Kristallwachstum aus Lösungen ist die Anpassung der Reaktionsbedingungen bezüglich Nukleation- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit, mit dem Ziel des Erreichens der kritischen Nukleationskonzentration. Das Kristallwachstum setzt erst beim Erreichen des kritischen Radius der Partikelgröße ein. Die Erzeugung eines Konzentrationsgradienten kann dabei mit klassischen Methoden wie dem Abdampfen des Lösungsmittels, der Dampfdiffusion oder der Lösungsmitteldiffusion erreicht werden. Zusätzlich kann ein Temperaturgradient durch die Verwendung eines länglichen Rohres als Reaktionsgefäß, bei dem nur der untere Teil erhitzt wird, erreicht werden.¹⁴

Zu Beginn der Kristallbildung entstehen sogenannte „secondary building units“ (SBUs), die sich aus mehrkernigen Metallclustern zusammen setzen (Abbildung 4).²⁴ Durch die Verknüpfung dieser anorganischen Knotenpunkte mit den organischen Linkern entstehen MOFs. Sowohl die SBUs als auch die Linker haben dabei Einfluss auf die Topologie und die Dimensionalität des Netzwerkes (Abbildung 5). Heutzutage sind

MOFs mit fast allen Metallen der Haupt- sowie Nebengruppen des Periodensystems bekannt.²⁵

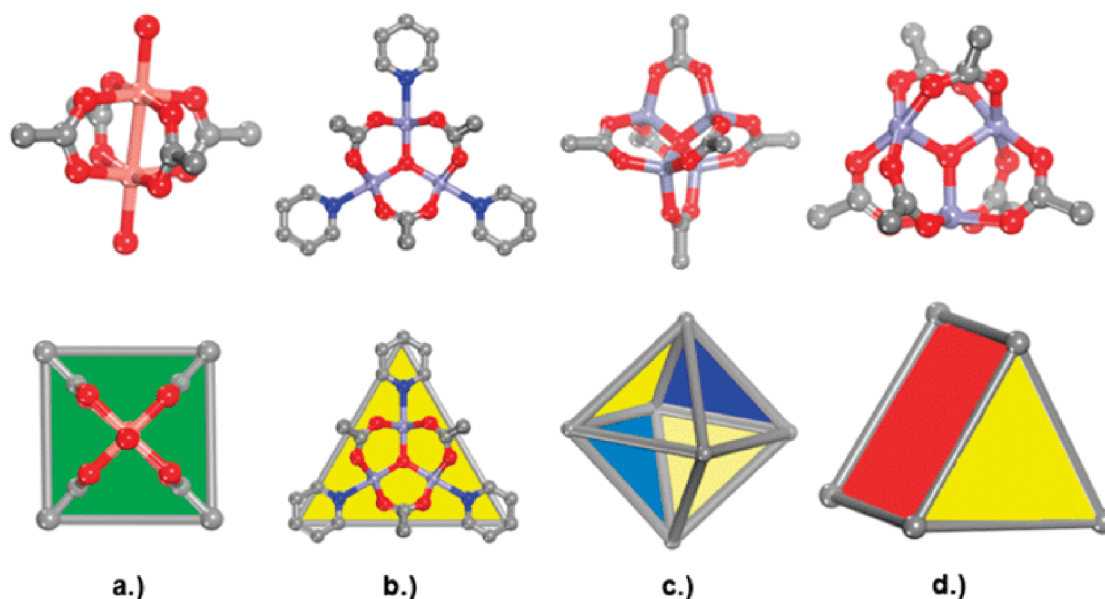


Abbildung 4: Beispiele von häufig, in MOFs vorkommenden, SBUs: a.) quadratischer Schaufelrad-Cluster (paddle-wheel) $[(M^{2+})_2(OOCR)_4L_2]$; b.) trigonaler $[(M^{3+})_3O(OOCR)_6L_3]$ -Cluster; c.) $[(M^{2+})_4O(OOCR)_6]$ -Cluster; d.) trigonal prismatischer $[(M^{3+})_3O(OOCR)_6]$ -Cluster. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [24]. © 2009, The Royal Society of Chemistry (RSC).

Die Linker für die Darstellung von MOFs können starr oder flexibel sein und über diverse funktionelle Gruppen in einer Haupt- oder Nebenkette verfügen.²⁶⁻²⁷ Die Verwendung von flexiblen Linkern führt häufig zu geringeren Oberflächen sowie einer Zerstörung des Netzwerkes während des Aktivierungsprozesses. Des Weiteren können MOFs nicht nur eine Art von Linker erhalten. Es sind zahlreiche Synthesen bekannt, in denen zwei oder mehr verschiedene Linker erfolgreich in einem Netzwerk eingebaut wurden.²⁸⁻²⁹

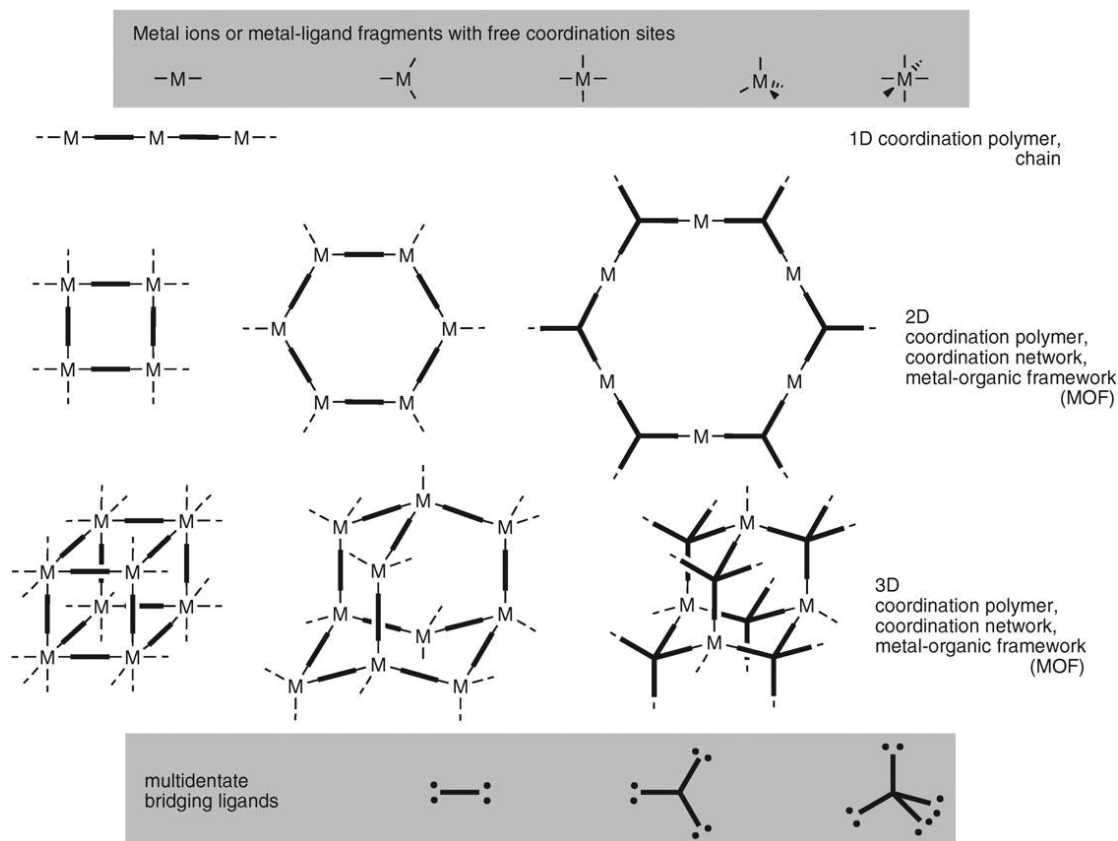


Abbildung 5: Schematische Darstellung über den Aufbau von MOFs aus molekularen Baueinheiten. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [30]. © 2010, The Royal Society of Chemistry (RSC).

Am weitesten verbreitet sind MOFs aus Di- oder Tricarboxylat-Linkern (Abbildung 6, oben). Aufgrund ihrer Fähigkeit mit den Metallionen einen stabilen M-O-C-Cluster zu bilden, ermöglichen Carboxylate die Darstellung von stabilen Netzwerken.³¹ Carboxylatgruppen aus deprotonierten Carbonsäuren weisen drei Hauptarten der Koordination an Metallzentren auf: chelatisierend, einzähnig und verbrückend (Abbildung 6, unten).³² Die Art der Koordination ist dabei unter anderem abhängig von der Ionengröße und der -ladung. Die aus Carboxylaten synthetisierten MOFs weisen eine, für MOFs vergleichsweise hohe, thermische (bis zu 550 °C) und physische Stabilität auf.^{17,33}

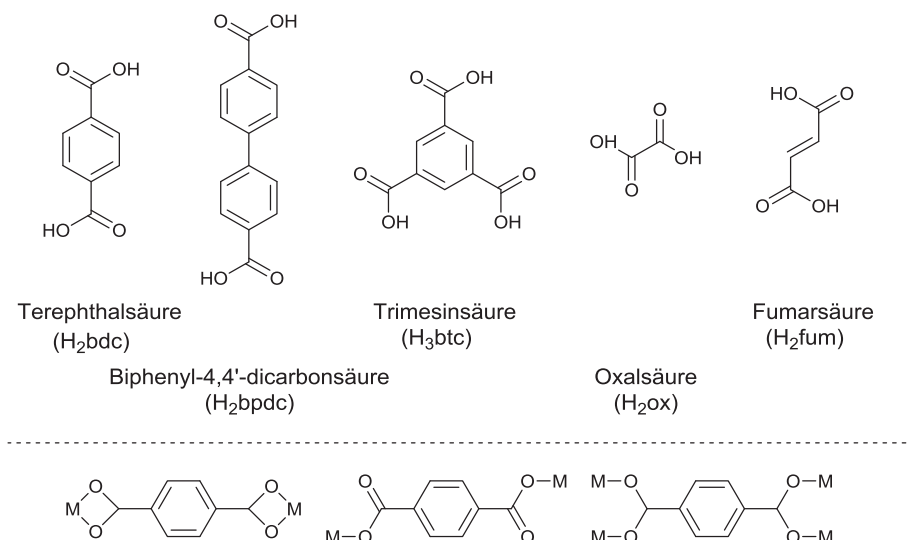


Abbildung 6: Oben: Beispiele für häufige verwendete, starre Carbonsäurelinker: Terephthalsäure (H₂bdc); Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (H₂bpdcc); Trimesinsäure (H₃btc); Oxalsäure (H₂ox); Fumarsäure (H₂fum). Unten: Koordinationsmodi von Carboxylaten an Metallzentren am Beispiel der Terephthalsäure (chelatisierend bis-bidentat; bis-monodentat; verbrückend bis-bidentat).

Neben Carboxylat-basierten Linkern werden auch *N*-Heterocyclen-basierte Liganden zur Synthese von MOFs eingesetzt (Abbildung 7). Der Ligand 4,4'-Bipyridin (4,4'-bipy) besitzt eine Vorreiterrolle unter den *N*-Donor-Liganden, da in der Literatur eine Vielzahl an Strukturen mit unterschiedlichen Topologien und Dimensionalitäten, aufbauend auf 4,4'-Bipyridin, bekannt sind. Diese reichen von 1D-Ketten³⁴ und -Leitern³⁵, über 2D-Netze³⁶ bis hin zu 3D-Netzwerken^{30,37}. Im Gegensatz zu Carboxylat-koordinierenden Liganden haben Pyridin-haltige Liganden sehr einfache Koordinationsmodi. Ihre schwachen, koordinativen Bindungen sowie ihre Ladungsneutralität sind Nachteile in der Kontrolle der von ihnen gebildeten Koordinationspolymere.³⁸ Die gemeinsame Verwendung von Carboxylat und Pyridin-basierten Liganden zur MOF-Synthese ist daher ein häufig gewählter Syntheseweg, da der Ladungsausgleich und die Absättigung der freien Koordinationsstellen zur Stabilisierung der SBUs führt. *N*-Heterocyclen-basierte Liganden agieren bei der Synthese als Co-Linker, da sie die entstehenden 2D-Netzwerke dreidimensional erweitern.

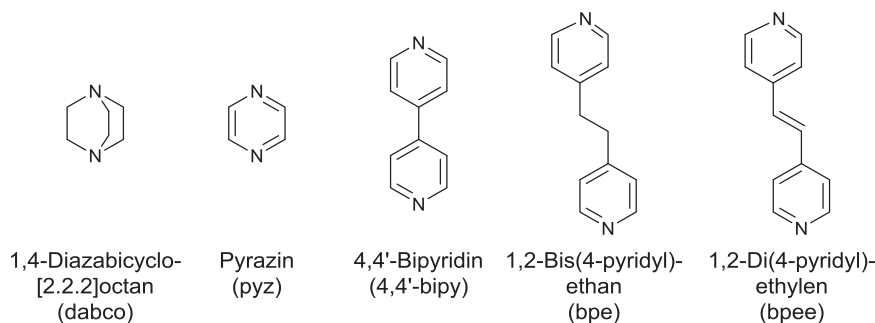


Abbildung 7: Beispiele für lineare, neutrale N-Donor-Liganden: 1,4-(Diazabicyclo[2.2.2]octan) (dabco); Pyrazin (pyz); 4,4'-Bipyridin (4,4'-bipy); 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (bpe); 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (bpee).

Durch die Wahl der Linker können die Eigenschaften von MOFs gesteuert werden. Charakteristische Eigenschaften von MOFs sind eine hohe, innere Oberfläche ($>6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für MOF-210³⁹ oder NU-100⁴⁰) mit einhergehender permanenter oder flexibler Porosität sowie das Vorhandensein unterschiedlicher Porengrößen. Potenziell diskutierte Anwendungsgebiete von MOFs sind die mit der hohen Porosität einhergehende reversible Gasadsorptionskapazität, die damit verbundene Möglichkeit zur Trennung von Gasgemischen, die Speicherung und gezielte Abgabe von Wirkstoffen⁴¹ oder die Anwendung in Wärmetransformationsmaschinen.⁴² Weitere potenzielle Anwendungsgebiete finden sich in der Katalyse⁴³⁻⁴⁵, in der MOFs sowohl als Lewisäuren als auch als -basen agieren können, bis hin zur Anwendung als lumineszente⁴⁶⁻⁴⁸ oder magnetische Sensoren (Abbildung 8).⁴⁹⁻⁵⁰

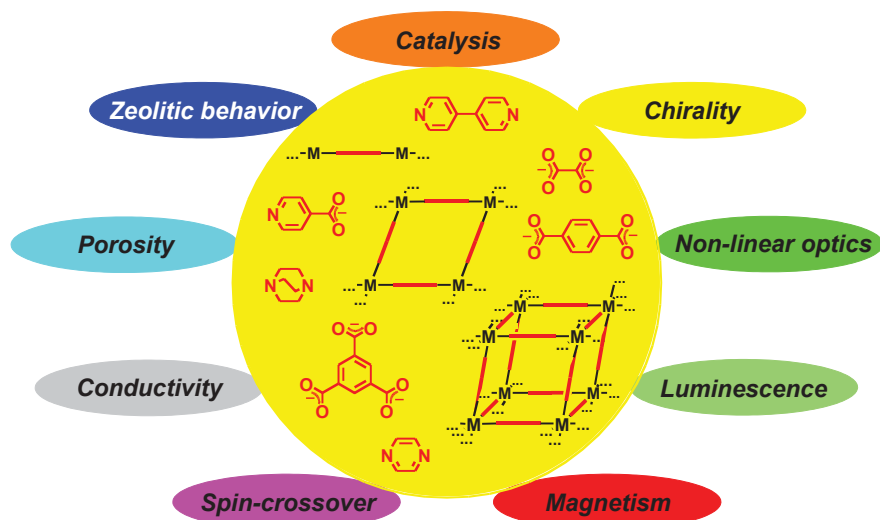


Abbildung 8: Schematische Darstellung der potentiellen Anwendungsgebiete für MOFs und Darstellung häufig verwendete Linker für die MOF-Synthese. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [30]. © 2010, The Royal Society of Chemistry (RSC).

Ein Nachteil von MOFs, gegenüber den anderen angeführten porösen Materialien, ist die teilweise geringe Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und anderen Chemikalien. MOFs sind anfällig für Linker-Austausch-Reaktionen bei der Behandlung mit Lösungsmittel über längere Zeiträume. Eine längere Exposition in mit Wasser versetztem Lösungsmittel⁵¹ kann ebenfalls zu einer Zersetzung des Netzwerkes oder einer Phasenänderung mit Verlust der Oberfläche führen. Dieses Problem tritt hauptsächlich bei MOFs auf, die aus zweiwertigen Metallionen und Organocarboxylat-verbrückenden Liganden aufgebaut sind.⁵² Hingegen sind MOFs aus dreiwertigen Aluminiumionen⁵³ oder höhergeladenen Zirkoniumverbindungen¹⁷ durchaus über einen längeren Zeitraum stabil gegenüber der Aussetzung von Wasser oder feuchter Atmosphäre.

1.2 Verwendung von Harnstoff-funktionalisierten Liganden in Metall-organischen Gerüstverbindungen

Die Abtrennung von schädlichen Gasen wie SO_2 , NH_3 , und H_2S , die zum Beispiel als <1%-Verunreinigung in Biogas vorhanden sind, durch ein kontinuierliches Membranverfahren, ist von großem gesellschaftlichen Interesse. Einige MOFs, wenn auch weitgehend unfunktionalisiert, wurden bislang hinsichtlich ihrer Selektivität in den Gas- und Flüssigkeitsabscheidungen von schädlichen Verbindungen untersucht.⁵⁴⁻⁵⁷ Besonders MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren (eng.: *coordinatively unsaturated metal sites*; CUS), wie MOF-74 und MOF-199, sowie MOFs mit freien Amino-Funktionen im Netzwerk (IRMOF-3), weisen eine hohe Wirksamkeit bei der Adsorption dieser Verunreinigungen auf.⁵⁴ Viele dieser schädlichen Verbindungen haben Donor- und/oder Akzeptorfunktionen für Wasserstoffbrückenbindungen. Durch den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen in MOFs, die ebenfalls Wasserstoffbrücken ausbilden können, besteht die Möglichkeit, die Sorption und Trennung dieser Schadstoffe zu optimieren. Eine funktionelle Gruppe, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen tendiert, ist die Harnstoffgruppe (Abbildung 9).

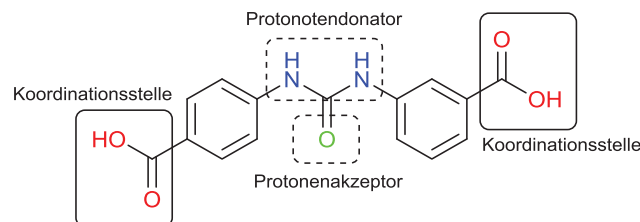


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines potentiellen Linkers und dessen möglicher Koordinationsstellen an die Metallzentren (rot) sowie der Protonendonatoren (blau) und -akzeptoren (grün) für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

An dieser Stelle soll zuerst eine kurze Erläuterung der möglichen Positionen einer Harnstoff-Funktion im Netzwerk erfolgen und anschließend ein Überblick über die bisher veröffentlichte Literatur von Carboxylat-koordinierenden Linkern mit Harnstoff-Funktionalitäten zur Darstellung von MOFs gegeben werden.

Die Harnstoff-Funktion im Linker des MOFs kann an zwei strukturell unterschiedlichen Stellen vorhanden sein. Sie kann sich in einer Nebenkette des koordinierenden Liganden, in der sie sowohl pre-⁵⁸ als auch postsynthetisch⁵⁹⁻⁶⁰ hinzugefügt werden kann (Abbildung 10, links), oder in der Hauptkette des Liganden (Abbildung 10, rechts) befinden. Für MOFs mit ausschließlich Harnstoff-Funktionen in der Hauptkette ist bisher nur ein Beispiel bekannt.⁶¹ Viel häufiger ist die Verwendung von zusätzlichen Co-Linkern während der Synthese oder die Verwendung von Liganden mit verschiedenen funktionellen Gruppen.⁶²⁻⁶⁵

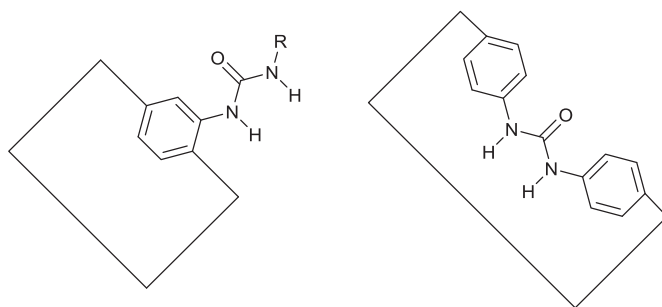


Abbildung 10: Schematische Darstellung der möglichen Positionen einer Harnstoff-Funktion im MOF. Die Harnstoff-Funktion kann sich in einer Nebenkette befinden, in der sie pre- oder postsynthetisch an den Linker hinzugefügt wurde (links) oder sie kann direkt in der Hauptkette des MOFs eingebaut sein (rechts).

Eines der frühesten Beispiele für Harnstoff-Funktionen in Linkern von MOFs wurde im Jahr 2010 von Volkringer *et al.* publiziert.⁵⁹ MIL-53(Al)- NH_2 wurde durch die Umsetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Aminoterephthalsäure dargestellt. Zunächst wurde das MOF postsynthetisch durch die Reaktion von Triphosgen in THF zum Isocyanat und die Isocyanatgruppe anschließend weiter zum Harnstoff bzw. zum Carbamat umgesetzt (Abbildung 11).⁵⁹

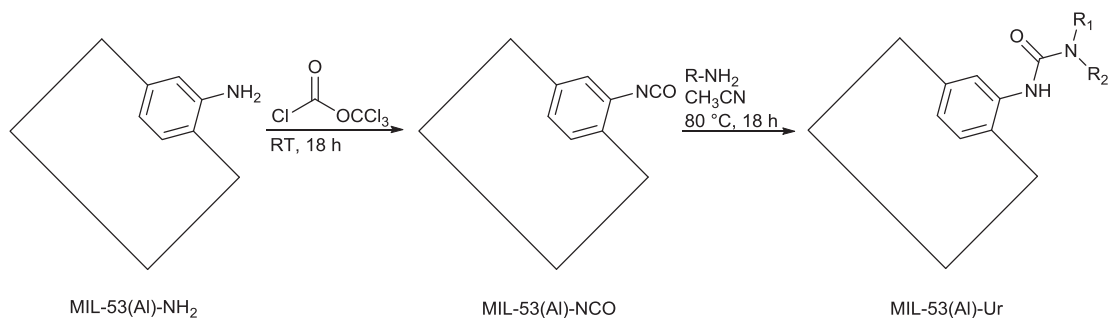


Abbildung 11: Reaktionsschema der postsynthetischen Umsetzung von MIL-53(Al)-NH₂ über das Isocyanat zum Harnstoff. Abbildung adaptiert aus Lit. [59].

Im Jahr 2012 stellten Roberts *et al.* mit dem nanoporösen NU-601 das erste MOF mit einer Harnstoff-Funktion in der Hauptkette des Linkers dar. Das MOF wurde durch die Umsetzung eines symmetrischen Tetracarboxylatlinkers mit Zink(II)-nitrat-Hexahydrat unter der Verwendung von 4,4'-Bipyridin als Co-Linker unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert.⁶² Die Aktivierung erfolgte durch Austausch der an die Harnstoff-Funktionen gebundenen DMF-Moleküle gegen Nitromethan über einen Zeitraum von vier Tagen. Untersucht wurde anschließend der Einsatz als Wasserstoffbrückenbindungs-Donor-Katalysator in der Friedel-Crafts-Reaktion zwischen Pyrrolen und Nitroalkenen. Das bisherige Problem bei der Verwendung von freien Harnstoffliganden in der homogenen Organokatalyse ist, dass durch Dimer- und Oligomerisierung der Moleküle untereinander, diese mit der Zeit unbrauchbar werden.⁶⁶⁻⁶⁸ Durch die Einbettung von organischen Liganden mit Harnstoff-Funktion in Koordinationspolymere sollte das Quenching verhindert werden. Das MOF NU-601 (Abbildung 12) erwies sich im Zuge dieser Forschungen als aktiver, als der zum Vergleich als homogener Katalysator verwendete 1,3-Diphenylharnstoff.

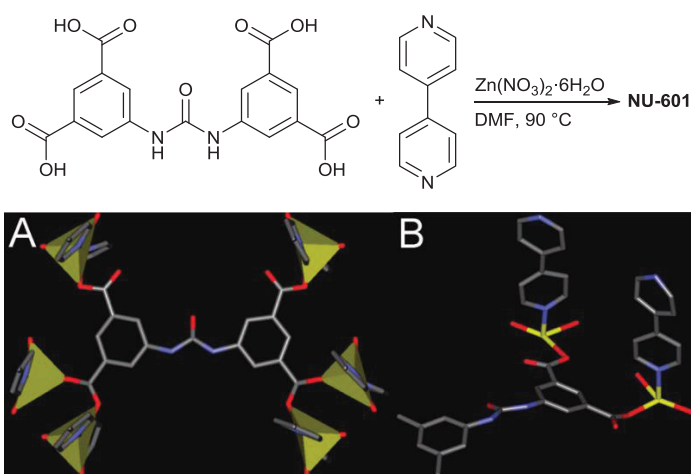


Abbildung 12: Darstellung von NU-601 (oben) und Darstellung der Verknüpfung des Tetracarboxylatlinkers mit den Zinkatomen (unten). Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [62]. © 2012, American Chemical Society.

Im Jahr 2013 folgten weitere postsynthetische Modifikationen von MIL-101(Cr)-NH₂⁶⁰ für den Einsatz in einer Friedel-Crafts-Reaktion sowie die Umsetzung von ZrCl₄ mit einem Harnstoffderivat von Aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylat zu UiO-67. Anschließend folgten Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der MOFs in einer Henry-Reaktion durch die Gruppe von Scheidt *et al.*⁵⁸ Als Ergebnis der Untersuchungen am modifizierten UiO-67 zeigte sich abermals, dass durch den Einbau der Harnstoff-Funktion die katalytische Aktivität gesteigert werden konnte. Der höchste Umsatz wurde durch eine gemischte MOF-Struktur aus reinem Biphenyl-4,4'-dicarboxylat und dem Harnstoff-funktionalisierten Liganden erzielt.

Im Jahr 2015 synthetisierten die Arbeitsgruppen um Wang *et al.*⁶⁴ und Li *et al.*⁶¹ unter solvothermalen Bedingungen zwei rh-topologische Kupfer-MOFs (Cu-ubta und Cu-tuh), aufgebaut aus Hexacarboxylat-Liganden (Abbildung 13).

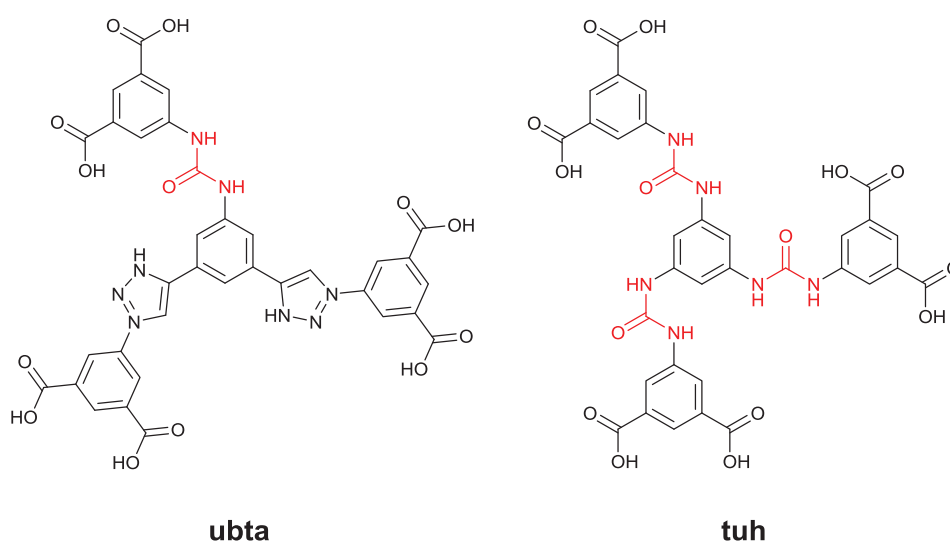


Abbildung 13: Der unsymmetrische Hexacarbonsäure-Linker H₆ubta und der symmetrische Hexacarbonsäure-Linker H₂tuh.

Während Cu-ubta nur eine Harnstoff-Funktion in der Hauptkette enthält, permanent porös ist und eine Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) von 3134 m²·g⁻¹ sowie eine absolute CO₂-Aufnahme von 165 cm³·g⁻¹ aufweist, besitzt Cu-tuh lediglich eine Oberfläche von 68 m²·g⁻¹ bei einer trotzdem vergleichsweise hohen CO₂-Aufnahme von 37 cm³·g⁻¹.^{61,64}

Ausgehend von dem Linker 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))dibenzoessäure veröffentlichten Tehrani *et al.* im Jahr 2015 und 2017 neue Zink-MOFs durch den zusätzlichen Einbau der Co-Linker 4,4'-Bipyridin, 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan und 1,3-Di(pyridin-4-yl)-Harnstoff (Abbildung 14). Die neuen MOFs wiesen eine hohe katalytische Aktivität bei der Methanolyse von Epoxiden sowie bei der Detektion von Nitrogruppen auf.^{63,65}

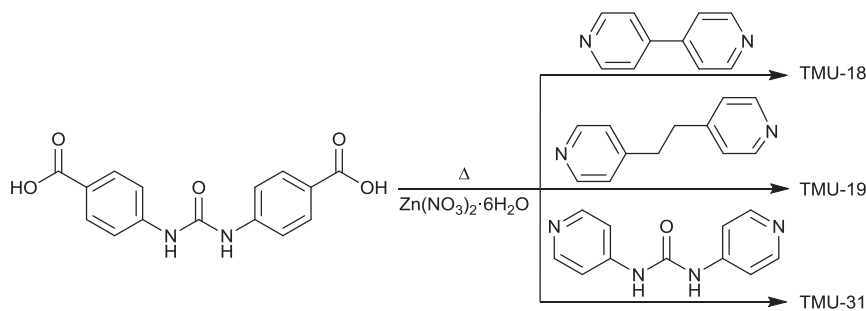


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Umsetzung von 4,4'-(Carboxybis(azanediyl))-dibenzoesäure mit den Co-Linkern 4,4'-Bipyridin zu TMU-18, mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan zu TMU-19 und 1,3-Di(pyridin-4-yl)-Harnstoff zu TMU-31.

1.3 Metall-organische Gele (MOGs)

Als Gele werden gemeinhin Mischungen aus zwei miteinander mischbaren Komponenten bezeichnet, die, wenn sie sich in einem Gefäß befinden, auf den Kopf gedreht, ihr eigenes Gewicht tragen können ohne herab zu fallen („Invertierbarkeit“, Abbildung 16).⁶⁹ Eine wissenschaftlich anerkannte Beschreibung von Flory aus dem Jahr 1974 lautet, dass Gele eine kontinuierliche Struktur haben, die auf der analytischen Zeitskala permanent und in ihrem rheologischen Verhalten verfestigt ist.⁷⁰

Gele werden aus einem großen Anteil an Flüssigkeit/Lösungsmittel und einer geringen Menge an Feststoff (Gelator) gebildet. Als Überbegriff für jegliche Art von dispersen System aus einer festen Komponente und einer Flüssigkeit wird der Begriff Lyogel verwendet. Ein Gel, in dem der Hauptbestandteil Wasser ist, wird als Hydrogel bezeichnet, ein Gel, in dem organisches Lösungsmittel der Hauptbestandteil ist, wird als Organogel bezeichnet.⁷¹ Alkogeale sind eine Unterkategorie der Organogele, in denen das Lösungsmittel ein Alkohol ist. Wird ein Gel durch Evakuieren getrocknet und schrumpft dabei, entsteht ein Xerogel. Wird es getrocknet und bleibt nach dem Trocknen die Form größtenteils erhalten (Schrumpfung < 10 %), zum Beispiel durch überkritische Trocknung, wird es als Aerogel bezeichnet. Wenn in der festen Phase Metallionen, Metallnanopartikel oder Metallkomplexe vorhanden sind, oder während des Gelierungsprozesses entstehen, werden die entstehenden Gele als Metall-organisches Gel oder Metallogel bezeichnet (Abbildung 15).⁶⁹

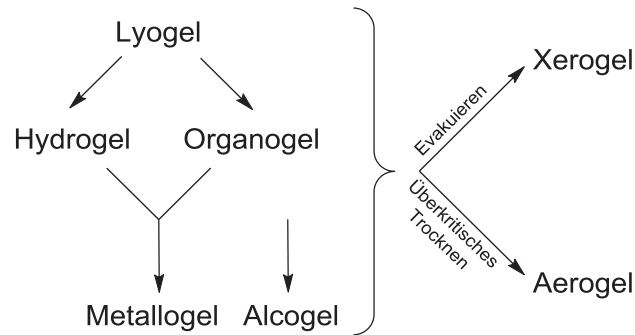


Abbildung 15: Schematische Übersicht über die Einteilung der verschiedenen Klassen an Gelen sowie die Nomenklatur vor und nach der Trocknung.

Metallogele werden aufgrund ihrer Eigenschaften unterteilt in physikalische oder chemische Gele. Physikalische Gele werden zusammengehalten durch schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen.⁷² Chemische Gele sind geformt aus starken, kovalenten Bindungen, sind thermisch irreversibel und können nicht wieder in Lösung gebracht werden (Abbildung 16).⁷³ Im Gegensatz zu Gelen aus reinen organischen „self-assembled low molecular weight gelators“ können in Metallogelen, durch den Einbau von Metallzentren oder organischen Linkern, funktionelle Gruppen hinzugefügt werden. Durch Diffusion, durch die Flüssig-/Fest- Phase des Gels, können Moleküle mit dem Metallatom oder dem Liganden interagieren.⁷⁴

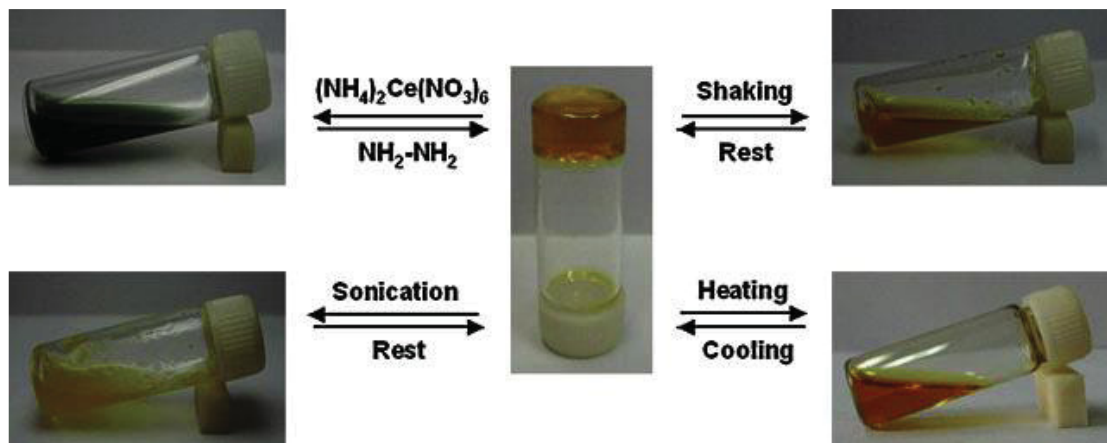


Abbildung 16: Reversible Sol-Gel Phasenübergänge eines Gels unter Einfluss einer chemischen Redoxreaktion, durch Schütteln, durch die Behandlung im Ultraschall und durch thermisches Erwärmen (von links oben nach rechts unten). Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [75]. © 2008, John Wiley & Sons.

Eine der Herausforderungen in der Gelchemie ist die eindeutige Charakterisierung der dargestellten Produkte. Im Jahr 1926 erkannte Dorothy Jordon Lloyd in Bezug auf Gele: „The colloid condition, the „gel,” is one which is easier to recognize than to define.“⁷⁶ Aufgrund der relativ ungeordneten Natur der Gele und deren strukturellen

Merkmale, die von der molekularen über die Multinanometer- bis zu der Multimikrometer-Skala reichen, sind Gele besonders anspruchsvoll zu studieren und zu verstehen.

Die Hauptmerkmale zur Charakterisierung der Gele sind deren rheologische und thermodynamische Eigenschaften.⁷⁷ Darüber hinaus ist die Bestimmung der Struktur des Gels, sowohl auf mikro- als auch auf molekularer Ebene, von grundlegender Bedeutung. Eine breite Auswahl von Mikroskopie-Techniken, insbesondere die Rasterelektronenmikroskopie (REM), kann Einblick in die Morphologie geben. Kleinwinkel-Streuungstechniken, wie Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: *small-angle X-ray scattering*; SAXS) oder Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: *small-angle neutron scattering*; SANS), können darüber hinaus Informationen über Korrelationsabstände liefern.⁷⁸

Potentielle Anwendungsgebiete für Metallogele korrelieren mit den Anwendungsgebieten für klassische, organische Gele: Gewebetechnik und Wundheilung,⁷⁹⁻⁸⁰ Wirkstoffabgabe,⁸¹ molekulare Elektronik⁸² oder Sensorik.⁸³

In der Literatur sind einige Beispiele für die Darstellung von Gelen basierend auf Pyridinylmethyl-Harnstoffen als Linker bekannt (Abbildung 17).⁸⁴⁻⁸⁶ Aufgrund ihrer kompetitiven Wasserstoffbindungseigenschaften ermöglichen diese Verbindungen ein kontrolliertes Gelierverhalten. Sie sind, im Gegensatz zu Benzoesäure-Harnstoffen, in den meisten aromatischen, organischen Lösungsmitteln gut löslich und erzeugen formstabile Gele in diesen. Durch den Zusatz von Übergangsmetall-Ionen können die erhaltenen Gele geschwächt oder komplett aufgelöst werden.⁸⁷ Die Darstellung von Metallogelen mit Benzoesäure-Linkern und einer Harnstoff-Funktion ist bisher nicht literaturbekannt.

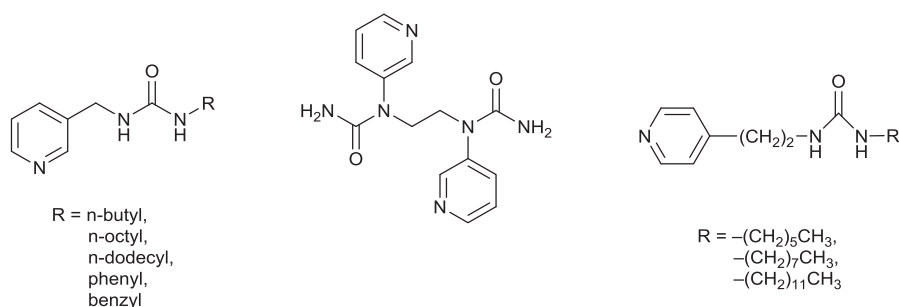


Abbildung 17: Schematische Übersicht verwendeter Pyridin-Linker für die erfolgreiche Darstellung von Gelen. Links: Pyridinylmethyl-Harnstoffe⁸⁷, Mitte: N,N'-bis-(3-pyridyl)ethylene-bis-Harnstoffe⁸⁸, Rechts: Mono-Harnstoff-Derivate.⁸⁵

1.4 Adsorption von Gasen an Oberflächen

Gasadsorption ist ein wichtiges Werkzeug für die Charakterisierung von porösen Feststoffen und Pulvern.⁸⁹ In den zurückliegenden 30 Jahren wurden große Fortschritte bei der Entwicklung von nanoporösen Materialien mit einheitlicher, maßgeschneiderter Porenstruktur erzielt (mesoporöse Molekularsiebe, Kohlenstoff-Nanotubes etc.). Die genauere Charakterisierung dieser Materialien macht die Entwicklung von hochauflösenden, experimentellen Protokollen für die Adsorption von verschiedenen subkritischen Flüssigkeiten (Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K, Argon bei 87 K und Kohlenstoffdioxid bei 273 K) sowie organischen Dämpfen und überkritischen Gasen notwendig.⁹⁰

Die Anlagerung von gasförmigen Molekülen an einer Oberfläche (fest oder flüssig) wird als Adsorption bezeichnet. Das Adsorptionsphänomen tritt bei jeder Temperatur und jedem Druck auf. Das adsorbierende Material wird als Adsorbens, das adsorbierte Material an der Oberfläche als Adsorbat (selten wird dieser Begriff auch für den Komplex aus adsorbierten Teilchen und Oberfläche bezeichnet) und die frei vorliegenden Teilchen in der Gasphase als Adsorptiv bezeichnet (Abbildung 18).

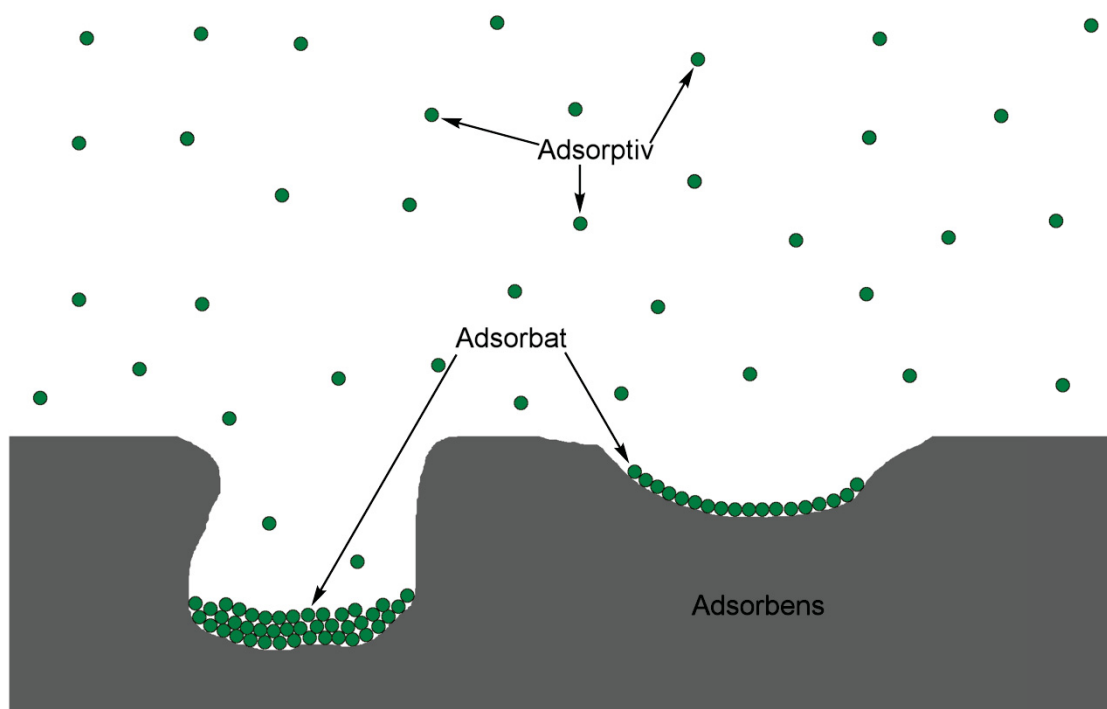


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Adsorption von Gasmolekülen an den offenen Poren der Oberfläche eines Festkörpers. Die Teilchen in der Gasphase werden als Adsorptiv, das adsorbierende Material wird als Adsorbens und die Schicht aus adsorbierten Teilchen an der Oberfläche als Adsorbat bezeichnet.

Adsorption kann in Physisorption und Chemisorption unterschieden werden.⁹¹⁻⁹² Die Physisorption beruht auf Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräften) zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die Wechselwirkungen sind nur schwach (Adsorptionsenthalpie $\approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ermöglichen aber eine zusätzliche Adsorption auf der ausgebildeten Monoschicht, die zur Ausbildung von Multilagen führt. Da aufgrund der schwachen Wechselwirkungen keine Bindungen gebrochen werden, ist die Physisorption ein reversibler Vorgang. Im Gegensatz dazu wirken bei der Chemisorption wesentlich stärkere Bindungsenergien ($\sim 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), die zu Bindungsbruch und -neubildung führen können. Die Bedeckung der Oberfläche erfolgt in einer Monolage und findet typischerweise bei höheren Temperaturen als die Physisorption statt ($> 273 \text{ K}$).⁹³ Ein klassisches Beispiel für die Chemisorption ist die Adsorption von molekularem Wasserstoff an der Oberfläche von Übergangsmetallen mit der damit verbundenen Spaltung in atomaren Wasserstoff.

Die Aufnahme von Physisorptionsisothermen kann in zwei verschiedenen Apparaturtypen mit unterschiedlichem Messprinzip erfolgen:

- a) Volumetrische Methode: Messung der Gleichgewichtsdrücke und der damit verbundenen Gasmenge, die aus der Gasphase der Apparatur entfernt wird.
- b) Gravimetrische Methode: Messung der aufgenommenen Menge an Gas durch Messung der Gewichtsänderung des Adsorbens.

Volumetrische Messmethoden sind begrenzt durch die Genauigkeit der Drucksensoren, gravimetrische Messmethoden durch die Genauigkeit der Messwaagen.

Die Darstellung von Gasadsorptionsisothermen erfolgt typischerweise in der Form der adsorbierten Stoffmenge gegen den Relativdruck. Basierend auf den frühen Arbeiten von Irving Langmuir,⁹⁴ veröffentlichte die IUPAC im Jahr 1985 ihre ersten Empfehlungen zur Klassifizierung und Einteilung von Physisorptionsisothermen in sechs verschiedene Typen.⁹⁵ Im Jahr 2015 aktualisierte die IUPAC ihre Hinweise zum Thema Physisorption von Gasen und erweiterte die ursprüngliche Einteilung der Isothermen um zwei weitere Untertypen (Abbildung 19) sowie einer Ergänzung der genaueren Charakterisierung der Hysterenformen.⁹⁰

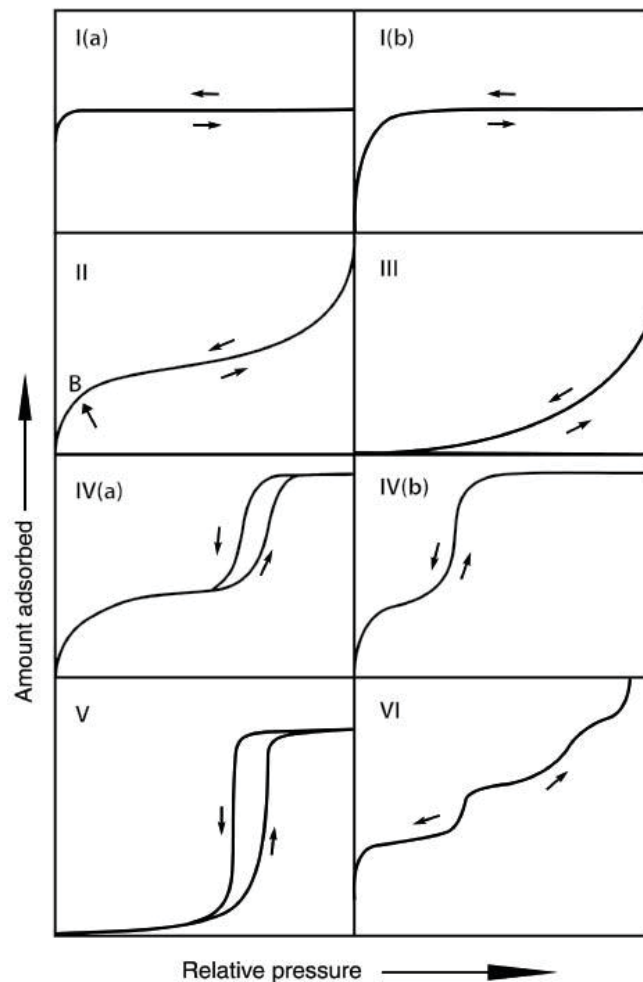


Abbildung 19: Aktuelle Einteilung (2015) der Physisorptionsisothermen nach IUPAC. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [90]. © 2015, De Gruyter.

Die reversible Typ I-Isotherme wird aufgenommen bei mikroporösen Materialien mit einer, im Vergleich zur Gesamtoberfläche, relativ geringen äußeren Oberfläche (z. B. einige Aktivkohlen, Molekularsieb-Zeolithe). Die Typ I-Isotherme ist konkav zur $p \cdot p_0^{-1}$ -Achse und die adsorbierte Menge nähert sich bei geringen Relativdrücken ($< 0.3 = p \cdot p_0^{-1}$) einem Grenzwert an, der eher durch das zugängliche Mikroporenvolumen als durch die innere Oberfläche limitiert ist. Typ I(a)-Isothermen treten auf bei Materialien mit sehr kleinen Mikroporen ($< \sim 1$ nm), wohingegen Typ I(b)-Isothermen bei Materialien mit größeren Mikroporen bis hin zu kleinen Mesoporen ($< \sim 2.5$ nm) auftreten. Da der Großteil der Adsorption im niedrigen Druckbereich ($< p \cdot p_0^{-1} = 0.3$) erfolgt, empfiehlt sich zur übersichtlicheren Ansicht der Isothermen die logarithmische Darstellung.

Die reversible Typ II-Isotherme ist typisch für die Physisorption der meisten Gase auf nicht- oder makroporösen Adsorbentien, in der eine uneingeschränkte Multischichtenadsorption erfolgen kann.

Die Typ III-Isotherme beschreibt den Verlauf eines nichtporösen oder makroporösen Materials mit nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbens und dem Adsorbat. Im Gegensatz zu einer Typ II-Isotherme bleibt die adsorbierte Menge beim Sättigungsdruck ($p \cdot p_0^{-1} = 1$) endlich.

Mesoporöse Materialien (Oxidgele, mesoporöse Molekularsiebe, industrielle Adsorbentien) zeigen den Verlauf einer Typ IV-Isotherme. Das Adsorptionsverhalten in Mesoporen wird durch Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen und dem Verhalten der Moleküle in der kondensierten Phase bestimmt. Der Isothermenverlauf folgt dem Verlauf einer Typ II-Isotherme, gefolgt von Porenkondensation im höheren Relativdruckbereich. Charakteristisch für die Kondensation ist die Ausbildung einer Adsorptions-Desorptions-Hysterese (unterschiedlicher Verlauf beider Isothermen, Typ IV(a)). Mesoporöse Materialien mit geringerer Porenweite verlaufen reversibel (Typ IV(b)). Grundsätzlich erfolgt die Ausbildung von Typ IV(b)-Isothermen bei konischen und zylindrischen Mesoporen, die am verengten Porenende geschlossen sind.

Typ V-Isothermen verlaufen im niedrigen Relativdruckbereich ähnlich der Typ III-Isotherme. Der Verlauf ist bedingt durch die schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens. Im höheren Relativdruckbereich erfolgt molekulare Clusterbildung mit anschließender Kondensation in die Poren. Ein Beispiel für eine Typ V-Isotherme ist die Wasseradsorption auf hydrophoben, mikro- und mesoporösen Oberflächen.

Die reversible, schrittweise Typ VI-Isotherme ist repräsentativ für die Schicht-auf-Schicht-Adsorption auf einer hoch einheitlichen, nicht porösen Oberfläche. Die Stufenhöhe repräsentiert die Kapazität für jede adsorbierte Schicht, während die Breite des Schritts abhängig vom System und der gewählten Temperatur ist. Beispiele für Typ VI-Isothermen sind die Adsorptionen mit Argon oder Krypton bei niedriger Temperatur auf graphitisiertem Kohlenstoff.⁹⁶

Eines der ersten und einfachsten Modelle für die mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen wurde 1918 von Langmuir vorgestellt.⁹⁴ Die Langmuir-Gleichung folgt einigen simplen Annahmen:

- a) Die Adsorption führt höchstens zu einer Monolage (keine Kapillarkondensation).
- b) Die Adsorptionenthalpie aller Adsorptionsplätze ist gleich und unabhängig vom Bedeckungsgrad.

- c) Es treten keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen auf. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein Teilchen adsorbiert oder wieder desorbiert wird ist unabhängig von der Besetzung der benachbarten Adsorptionsplätze.

Ohne auf die weitere mathematische Vertiefung der Gleichung einzugehen, kann abschließend erwähnt werden, dass die Langmuir-Gleichung zu einer Typ I-Isotherme nach der heutigen IUPAC-Klassifizierung führt und somit die Adsorption in mikroporösen Materialien beschreibt. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme vernachlässigt dabei generell, dass die erste Adsorptionsschicht als Adsorptionspunkt für weitere Adsorption dienen kann.

Aufbauend auf den Arbeiten von Langmuir und unter der Berücksichtigung der Mehrschichtenadsorption, entwickelten die Wissenschaftler Brunauer, Emmet und Teller das BET-Modell (1938) mit folgender zusätzlicher Annahme:⁹⁷

Die erste Adsorptionsschicht kann als Adsorptionszentrum für weitere Adsorption dienen (Multischichtenadsorption).

Heutzutage ist die Bestimmung der Oberfläche nach BET das am weitesten verbreitetste Verfahren, trotz der Schwäche ihrer theoretischen Grundlage.

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche sind zwei Schritte notwendig. Im ersten Schritt wird die Physisorptionsisotherme linearisiert (BET-Gerade, Formel (1)) und aus der Steigung der erhaltenen Gerade und dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die Monoschichtkapazität, n_m , bestimmt:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n(1 - (\frac{p}{p_0}))} = \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{n_m C} \quad (1)$$

$(p \cdot p_0^{-1})$: Relativdruck

C : Konstante, die den exponentiellen Zusammenhang zur Energie der Monoschicht-Adsorption wiedergibt

n : Spezifische Menge, die an einem Punkt „ $p \cdot p_0^{-1}$ “ adsorbiert wird

n_m : Spezifische Monoschichtkapazität

Im zweiten Schritt wird die spezifische BET-Oberfläche ($\alpha_s(\text{BET})$, 2) berechnet, ausgehend vom Wert für n_m und dem bekannten Wert der Querschnittsfläche σ_m des Adsorbats:

$$\alpha_s = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad (2)$$

L : Avogadro-Konstante

σ_m : Querschnittsfläche des Adsorbats

m : Masse des Adsorbens

Zur Ableitung von n_m aus der BET-Gleichung wird der lineare Zusammenhang zwischen $\frac{\frac{p}{p_0}}{n(1-\frac{p}{p_0})}$ und $(\frac{p}{p_0})$ verwendet. Der Bereich der Linearität ist immer auf einen begrenzten Bereich der Isotherme beschränkt. Für Typ II und Typ IV (a)-Isothermen liegt die Linearität im Bereich von $0.05 \leq p \cdot p_0^{-1} \leq 0.30$ und zeigt den Bereich der Bedeckung mit einer Monolage an.

Für mikroporöse Materialien, zu denen auch die meisten MOFs zugeordnet werden können, ist die genauere Bestimmung des linearen Bereichs und die damit verbundene Aufteilung der Monoschicht- und Multischichtadsorption schwieriger. Der lineare Bereich verschiebt sich aufgrund der hohen Adsorptionseenthalpie zu tieferen Relativdrücken.⁹⁸ Als Anhaltspunkt kann der Wert der C-Konstante genommen werden. Ist dieser Wert für die BET-Gerade im Bereich von 0.05–0.30 negativ, wird der Bereich der Monoschichtenadsorption verlassen und die Punkte zur Berechnung der BET-Oberfläche müssen zu tieferen Drücken hin verschoben werden. Der Parameter C in der BET-Gleichung ist zudem exponentiell mit der Energie der Monoschicht-Adsorption verknüpft und kann, abhängig vom Wert, einen weiteren nützlichen Hinweis zur Zuordnung der Form der Sorptionsisotherme geben. Für einen Wert von C unter 50 kann von einer Multischichtenadsorption ausgegangen werden. Für einen Wert kleiner als 2 ist das klassische BET-Modell nicht geeignet und die Physisorptionsisotherme folgt einem Typ III oder Typ V-Verlauf. Ein hoher Wert von C (> 150) spricht für eine hohe Adsorptionseenthalpie und tritt häufig bei mikroporösen Materialien auf.⁹⁰

1.4.1 Hochdruckadsorption

Zur weiteren Charakterisierung und zur Erforschung potentieller Anwendungsgebiete von porösen Materialien steht die Adsorption von Gasen bei höheren Drücken (> 1 bar) zur Verfügung. Aufgrund ihrer hohen, inneren Oberfläche haben MOFs das Potenzial, Anwendung als Gasspeicher zu finden. So erforscht die BASF zum Beispiel prototypische MOFs (Basolite®) als potentielle Methanspeicher in Erdgasfahrzeugen.⁹⁹

Hochdruckadsorptionsmessungen können ebenfalls an einer volumetrischen oder einer gravimetrischen Messapparatur durchgeführt werden. Im folgenden Abschnitt soll die gravimetrische Messmethode an einem im Anorganische Chemie I Institut der Universität Düsseldorf vorhandenem Gerät (Rubotherm ISOSORP® HyGrA), näher erläutert werden. Bei einer gravimetrischen Hochdruckmessung wird, in diesem Fall, mit einer Magnetschwebewaage (Auflösung: $0.01 \text{ mg} \pm 0.03 \text{ mg}$) die Massenänderung einer Probe unter Einfluss einer Druckänderung gemessen. Durch Verwendung einer Magnetschwebewaage, werden die Waage und der Probenraum räumlich voneinander separiert. Die Probe kommt zu keinem Zeitpunkt der Messung in Kontakt mit der Waage, wodurch eine Zerstörung/Behinderung der Waage sowie eine Verfälschung der Messung verhindert wird (Abbildung 20).

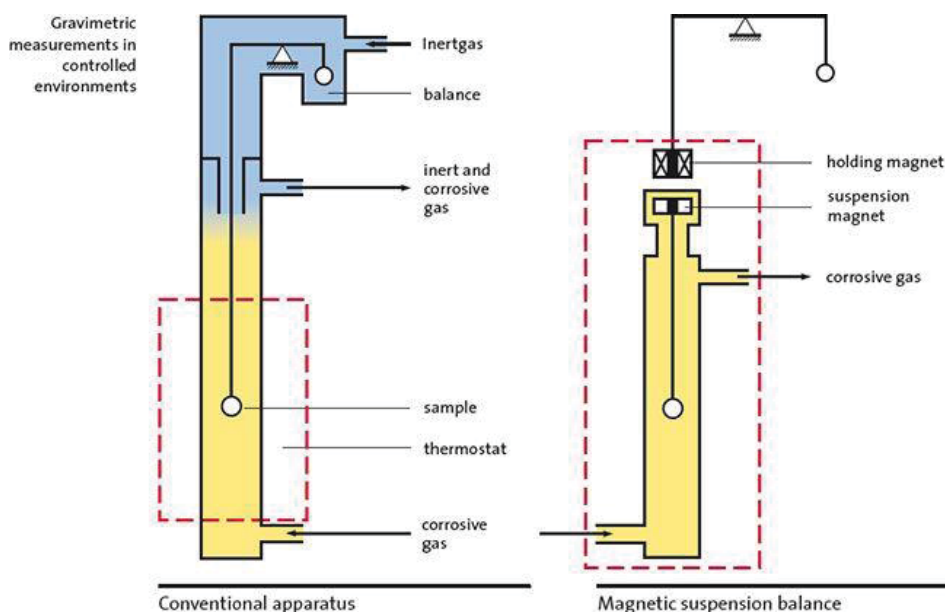


Abbildung 20: Schematische Übersicht über den Aufbau einer Apparatur zur gravimetrischen Hochdruckadsorptionsmessung. Links: Konventionelle Apparatur mit Kontakt des Probenraumes mit der Waage. Rechts: Apparatur mit einer Magnetschwebewaage.¹⁰⁰

Einer der Hauptunterschiede von Hochdruckadsorptionsmessungen im Vergleich zu Niederdruckmessungen, ist der höhere Einfluss des statischen Auftriebs (F_b , „buoyancy effect“)¹⁰¹⁻¹⁰² auf die Probe (Formel (3)). Der statische Auftrieb ist eine

der Schwerkraft (4) entgegengesetzte Kraft auf einen Körper in Flüssigkeiten oder Gasen:

$$F_b = (V^{SC} + V^S + V^A) \cdot \rho(p, T, y) \cdot g \quad (3)$$

$$F_g = (m^{SC} + m^S + m^A) \cdot g \quad (4)$$

b = buoyancy (Auftrieb)

F = Kraft

SC = Sample Container

V = Volumen

S = Sample

g = Erdbeschleunigung

A = Adsorbat

m = Masse

ρ = Dichte der Fluids in Abhängigkeit des Druckes (p), der Temperatur (T) und der Gaszusammensetzung (y)¹⁰³

Die experimentelle Kraft, die auf den Probenbehälter wirkt, ist die Differenz der Gravitationskraft und der Auftriebskraft (5):

$$F_{exp} = F_g - F_b = g \cdot (m^{SC} + m^S + m^A - (V^{SC} + V^S + V^A) \cdot \rho(p, T, y)) \quad (5)$$

Die Massendifferenz Δm (6) kann direkt gemessen werden und durch Umformen der Gleichung die Masse des Adsorbats (7) bestimmt werden:

$$\Delta m = \frac{F_{exp}}{g} = m^{SC} + m^S + m^A - (V^{SC} + V^S + V^A) \cdot \rho(p, T, y) \quad (6)$$

$$m^A = \Delta m - m^{SC} - m^S + (V^{SC} + V^S + V^A) \cdot \rho(p, T, y) \quad (7)$$

Die Bestimmung der Parameter folgt über die einzelnen Messschritte einer gravimetrischen Hochdruckssorptionsmessung. Im ersten Schritt wird eine Messung des leeren Probenkorbes mit dem Messgas zur Bestimmung des Gewichts (m^{SC}) und des Volumens (V^{SC}) des Korbes durchgeführt (es wird auch das Gewicht und das Volumen der an der Messung benötigten Messteile mitbestimmt, einfachheitshalber wird weiter vom Messkorb gesprochen). Das Gewicht wird gegen die Dichte des Messgases aufgetragen und ergibt eine Gerade, deren absoluter Wert der Steigung das Leervolumen ergibt. Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt das Leergewicht des Probenkorbes. Im zweiten Schritt wird die Probe in den Messkorb eingefüllt. Die Probe kann vor diesem Schritt durch Ausheizen und Evakuieren aktiviert werden. Anschließend wird eine Auftriebskorrekturmessung mit Helium durchgeführt. Helium gilt als inert und wird bei keiner Temperatur von den meisten porösen Materialien adsorbiert.¹⁰¹ Durch die Differenz der Massen- bzw. Volumenänderung,

zum Wert des leeren Probenkorbes, kann die Masse (m^S) und das Volumen (V^S) der Probe bestimmt werden (8):

$$\Delta m = m^{SC} + m^S \quad (8)$$

Zusätzlich kann über die Masse und das Volumen der Probe deren genaue Dichte bestimmt werden (9):

$$\rho^S = \frac{m^S}{V^S} \quad (9)$$

Zur Bestimmung des Volumens des Adsorbats (V^A) gibt es mehrere Ansätze.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ Es wird angenommen, dass die Dichte der adsorbierten Phase näherungsweise der Flüssigkeitsdichte in einem Referenzzustand ($\rho_{\text{ads}} = \rho_{\text{liq}}$, Siedepunkt bei 101325 Pa) entspricht.

Im letzten Schritt wird die Sorptions- und Desorptionsisotherme mit dem Messgas in Abhängigkeit vom Druck aufgenommen und aufgetragen.

2. Aufgabenstellung

Bisher sind nur wenige Beispiele von Metall-organischen Netzwerken oder Gelen mit einer Harnstoff-Funktion im koordinierten Linker veröffentlicht. Die Harnstoff-Funktion tendiert zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen und ist somit, durch die Verwendung in MOFs oder MOGs, prädestiniert für die Abtrennung von schädlichen Gasen, wie SO_2 , NH_3 , und H_2S , die ebenfalls Wasserstoff-Brücken ausbilden können.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuen Carbonsäure-Linkern, mit einer oder mehreren Harnstoff-Funktionen in der Haupt- oder einer Nebenkette der Verbindungen. Es sollte eine schnelle und, in großem Maßstab (>1 g), durchführbare Synthese gefunden werden.

Die synthetisierten Linker sollten mit Metallsalzen der ersten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente zu neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen umgesetzt werden. Für die Strukturlösung der neuen Verbindungen, durch Messungen am Einkristalldiffraktometer, wurde die Synthese von Einkristallen vorausgesetzt.

Von den neuen Verbindungen sollte die BET-Oberfläche mittels Stickstoff-Adsorption sowie die Sorptionseigenschaften von weiteren Gasen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken neigen (SO_2 , NH_3), gemessen werden.

Des Weiteren sollte die Bildung von Metall-organischen Gelen mit den zuvor synthetisierten Linkern untersucht werden und deren rheologische und Sorptionseigenschaften analysiert werden.

3. Kumulativer Teil

In den Kapitel 3.1 und 3.2 sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation aufgeführt, die in Form von Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert bzw. zur Publikation eingereicht wurden. Jede Veröffentlichung beinhaltet eine kurze Zusammenfassung mit einer Einordnung in den Kontext dieser Dissertation, den Anteil des Autors an der Veröffentlichung sowie ein dazugehöriges, separates Quellenverzeichnis. Die Abbildungen, Tabellen und Nummerierungen im kumulativen Teil folgen nicht der Nummerierung im Haupttext, sondern einer separaten Nummerierung für jede Veröffentlichung. Weitere, unveröffentlichte Ergebnisse sind in den Kapiteln 4 und 6 aufgeführt.

3.1 Urea-based flexible dicarboxylate linkers for three-dimensional metal-organic frameworks

Sebastian Glomb, Gamall Makhoulfi, Irina Gruber, Christoph Janiak

Eingereicht bei Inorganica Chimica Acta (Impact Faktor 2016: 2.0) am 30.06.2017.

Die synthetisierten Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) $3D-[Mn_2(L1)_2(DMF)] \cdot 2 DMF$, $3D-[Cd_2(L2)_2(DMF)_3]$, $3D-[Zn_2(L2)_2(DMF)_3]$ und $3D-[Mn_2(L2)_2(DMF)_3]$ sind die ersten literaturbekannten Beispiele für dreidimensionale MOFs, die aus einem einzelnen (ohne Verwendung weiterer Co-Liganden), zweifach-kordinierenden Di-carboxylat-Linker aufgebaut sind, der eine Harnstoff-Gruppe in der Hauptkette des Linkers enthält ($L1^{2-} = 4,4'-(\text{carbonylbis(azanediyl)})\text{dibenzoat}$; $L2^{2-} = 4,4'-(\text{carbonylbis(azanediyl)})\text{bis}(3\text{-methylbenzoat})$). Des Weiteren wurde mit Cd^{2+} und dem Linker $L1^{2-}$ ein 1D-Polymer der Formel $1D-[Cd(L1)(DMF)_3]$ erhalten.

Die Harnstoffgruppe des Linkers wechselwirkt über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem $C(4)[R_1^2(6)]$ -Motiv innerhalb der Netzwerke entweder mit den Sauerstoffatomen eines DMF-Lösungsmittelmoleküls (für Verbindung $3D-[Mn_2(L1)_2(DMF)] \cdot 2 DMF$) oder mit den Sauerstoffatomen einer Metall-kordinierenden Carboxylat-Gruppe (für $3D-[M_2(L2)_2(DMF)_3]$ ($M = Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$)). Die Netzwerke der Form $3D-[M_2(L2)_2(DMF)_3]$ ($M = Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$) besitzen eine diamantartige **dia**-Topologie mit Porengrößen der einzelnen Netzwerke von 17.6 Å und 19.7 Å. Die Verbindungen sind vierfach interpenetriert und weisen in der interpenetrierten Struktur noch über 50 % Lösungsmittel-gefülltes Leervolumen auf.

Anteile an der Veröffentlichung:

- Das Konzept, die experimentellen Arbeiten, die Analytik, mit Ausnahme der Einkristallstrukturmessungen, und das Aufarbeiten der Ergebnisse.
- Schreiben des Manuskripts und Erstellen der Abbildungen und Tabellen. Korrekturen erfolgten durch Herrn Prof. Christoph Janiak.
- Die Einkristallstrukturmessungen und Strukturlösungen wurden von Herrn Gamall Makhoulfi und Frau Irina Gruber durchgeführt.

Urea-based flexible dicarboxylate linkers for three-dimensional metal-organic frameworks

Sebastian Glomb, Gamall Makhloufi, Irina Gruber, Christoph Janiak*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Email: janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author:

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

Dedicated to Prof. Ionel Haiduc on the occasion of his 80th birthday.

Keywords: MOFs, metal-organic frameworks; urea function; 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid; interpenetration, four-fold; diamondoid **dia** topology; hydrogen bonding

Abstract

The metal-organic frameworks (MOFs) 3D-[Mn₂(L1)₂(DMF)]·2 DMF (**1**), 3D-[Cd₂(L2)₂(DMF)₃] (**3**), [Zn₂(L2)₂(DMF)₃] (**4**) and 3D-[Mn₂(L2)₂(DMF)₃] (**5**) are the first examples of three-dimensional metal-organic networks constructed from a single ditopic dicarboxylate linker (i.e., without bridging co-ligands) with an urea group in the linker axis (L1²⁻ = 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoate; L2²⁻ = 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoate), DMF = dimethylformamide). From Cd²⁺ and L1²⁻ a 1D coordination polymer 1D-[Cd(L1)(DMF)₃] (**2**) is formed. The urea group is engaged in hydrogen bonding with the C(4)[R¹₂(6)] motif to an oxygen atom of a DMF solvent (in **1**) or a metal-coordinated carboxylate group (in **3-5**). Network **1** has infinite channels with parallelepiped cross sections and 30% solvent-filled volume. The 3D frameworks **3-5** are of diamond (6,6), **dia** topology with a single framework having large voids with 17.6 Å and 19.7 Å nodal separation. Thus, four symmetry-related nets interpenetrate, organized via H-bonds in the C(4)[R¹₂(6)] motif, still leaving about 50% solvent-filled void volume in the four-fold interpenetrated structure.

1. Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs) attract continuous interest for their open network topologies associated with potential applications, mainly based on porosity and reversible guest exchange [1,2,3] with recently also water adsorption for heat transformation [4]. The interest in urea-based porous organic frameworks increased in the last years due to possible applications for hydrogen-bond-donating catalysis [5,6,7], anion recognition [8] and their high selectivity for CO₂ adsorption [9,10].

In the literature, there are only few examples known of MOFs with urea-functionalized carboxylate ligands [8,11,12] although the urea group with their H-bond donor and/or acceptor functions would be predestined for the separation of toxic gases such as SO₂, NH₃ or H₂S.

Possible and reported positions for the urea function in the linker can be in the main chain of the linker [8,12,13] or in the side chain of the ligand (Figure 1) [5]. In the latter case, the urea function can also be introduced by postsynthetic modification [6,7].

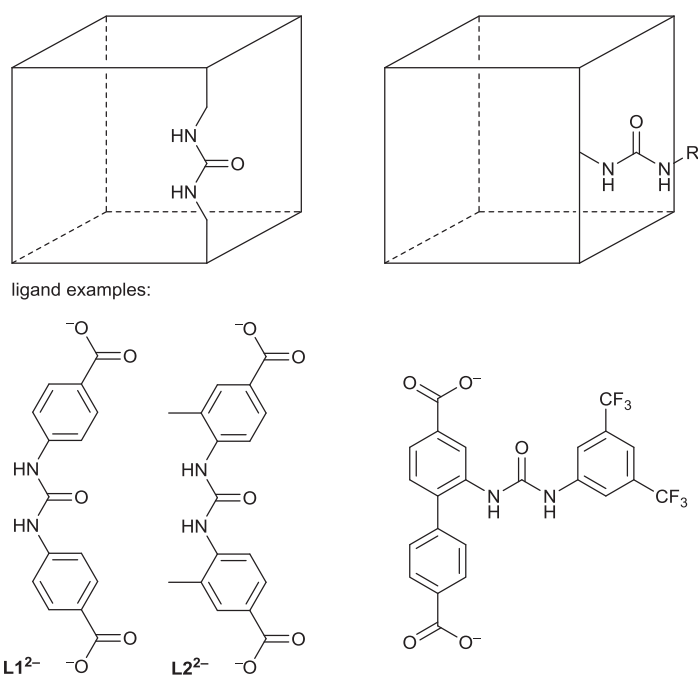


Figure 1. Schematic presentation of possible positions of the urea function in dicarboxylate-linker MOFs. Left: Urea group in the main chain of the linker [8,12], right: in the side chain of a linker [5].

Urea-based linkers with the urea group in the main chain are not rigid because of the rotational flexibility of the urea group that can assume different conformations. The synthesis of flexible MOFs is more dependent on reaction parameters such as solvent, temperature, concentration, pH etc. [14,15,16].

For all published syntheses of three-dimensional MOFs from linear urea-based dicarboxylate linkers, a further co-ligand had been required in order to obtain crystalline products for structure elucidation [8,11,12]. Roberts et al. [11] were the first to form a three-dimensional, porous urea-functionalized MOF (NU-601) by using the 5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalate linker and 4,4'-bipyridine as co-ligand (Figure 2). Tehrani et al. employed the ditopic 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoate (L^{12-}) ligand and obtained with 4,4'-bipyridine (bipy), 2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) or 1,3-di(pyridin-4-yl)urea the mixed-ligand MOFs TMU-18, -19 [12] and -31 [8], respectively for the use as Lewis acid catalysts or for sensing of nitro-substituted compounds (Figure 2).

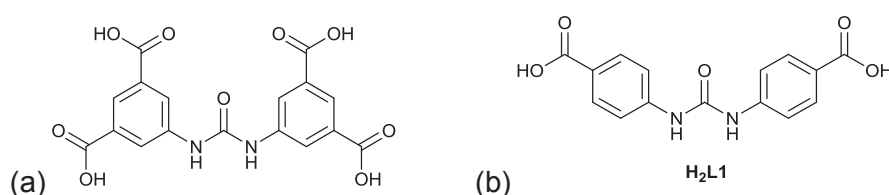


Figure 2. The linker (as protonated forms) 5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalic acid (a) for NU-601 [11] and 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid (H_2L1 , (b)) used for the syntheses TMU-18, -19 and -31 [8,12].

Wang [9] and Li [10] et al. were able to obtain the porous networks Cu-UBTA and Cu-TUH based on the trigonal hexacarboxyl linkers H_6UBTA and H_6TUH (Figure 3) with urea groups in the main chain and Cu^{2+} as a metal with a high adsorption capacity for CO_2 ($165\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and $37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).

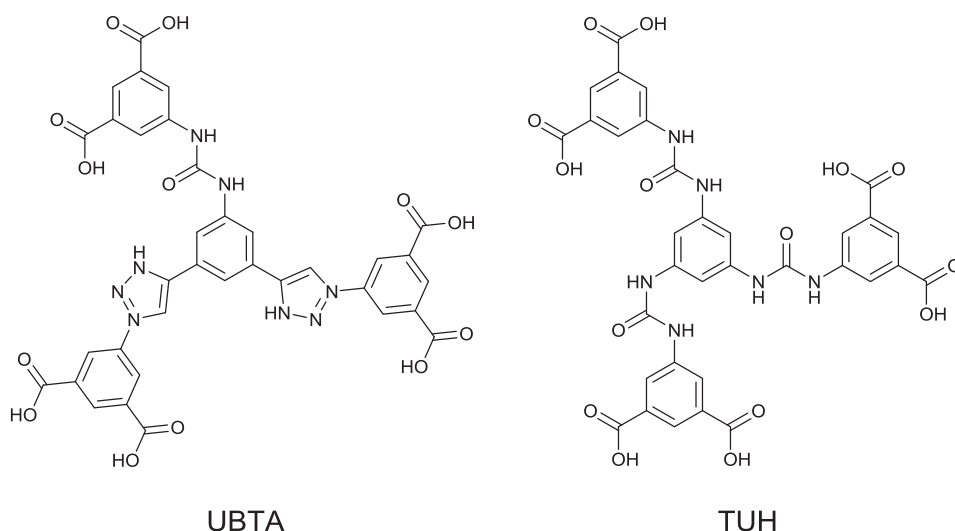


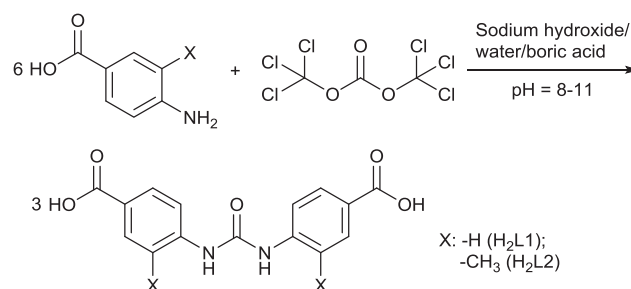
Figure 3. Schematic presentation of the urea-functionalized linkers (protonated form) H_6UBTA and H_6TUH for the syntheses of the MOFs Cu-UBTA [9] and Cu-TUH [10].

In this work, we introduce five new metal-organic networks of zinc, cadmium, and manganese with the linkers 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoate ($L1^{2-}$) and 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoate) ($L2^{2-}$) (Figure 1). To the best of our knowledge this is the first report of single-ligand three-dimensional metal-organic networks constructed from a linear dicarboxylate linker with an urea group in the main chain, that is without co-ligands.

2. Results and Discussion

2.1 Linker synthesis

The urea-containing ligands 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid (H_2L1) [17] and 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoic acid) (H_2L2) were synthesized in a one-step synthesis in a buffer system of aqueous boric acid and sodium hydroxide by the reaction of the aminobenzoic acid with triphosgene in THF (Scheme 1). Crystals of 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid (H_2L1) were obtained by dissolving the ligand in a solution of water/ammonia, followed by slow evaporation of ammonia from the solution.



Scheme 1. Reaction scheme of the reaction of aminobenzoic acid with triphosgene in a buffer system of boric acid to the urea ligands $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$.

The thermal stability of both ligands $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$ was investigated by thermogravimetric analysis (Figure S1). Both ligands are stable up to 220 °C.

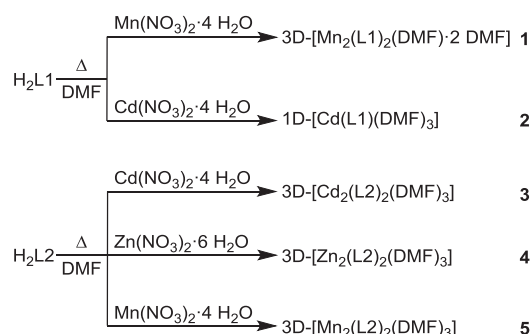
2.2 Metal-organic framework synthesis

The compounds **1-5** could be crystallized from the solvothermal reaction of the Linker $\text{H}_2\text{L1}$ or $\text{H}_2\text{L2}$ in DMF with different metal salts (Scheme 2). Due to the insolubility of the linkers in other solvents (H_2O , alcohols and nonpolar solvents) the crystallization processes were limited to basic, organic solvents like dimethylformamide, DMF. Compounds **1**, **2** and **5** were synthesized by reacting one equivalent of the metal nitrate salt with one equivalent of the dicarboxylic acid whereas crystals of compounds **3** and **4** were obtained with an excess of the metal salt in a molar ratio of 3 : 1 to the linker. Compound **4** can also be obtained by the reaction of $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ as the metal salt source at 50 °C.

The infrared spectral bands for the carboxyl $\text{C}=\text{O}$ vibrations for the linkers at 1420 cm^{-1} and 1377 cm^{-1} are shifted to lower wavenumbers upon metal compound formation which indicates the complete deprotonation of the linkers and the coordination at the metal centers.

For the example of compound **4**, the chemical stability during the activation process of the isorecticular compounds **3-5** was tested. The attempted exchange against other solvents (CHCl_3 , EtOH and H_2O) yielded a white, amorphous powder (investigated by PXRD). Cadmium compound **3** was unstable in ambient air as indicated by powder X-ray diffraction (see below). For the analytical measurements the crystals of **3** were taken directly from the mother liquor and dried in a stream of dinitrogen to avoid degradation by air humidity. Attempted reaction of the linkers $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$ with different metal salts ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) gave no crystalline products. The reaction with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in different solvents (DMF, diethylformamide (DEF), dibutylformamide (DBF), dimethylacetamide (DMA)) gave microcrystalline plates whose structure could not be solved, however, and whose

PXRD did not match with the known structures simulated from the single crystal structure of compounds **1-5**. For compound **4** the synthesis was also investigated in different solvents (DEF, DBF, DMA) but no crystals could be obtained.



Scheme 2. Overview about synthesis and formulae of compounds **1-5**. Only the found and refined solvent molecules are given in the formulae. In the structures of compounds **1, 3-5** the electron density contribution of additional solvent of crystallization was included in the recovered number of electrons in the voids by the SQUEEZE routine in PLATON [18].

Taking compound **4** as an example, the thermal stability was investigated by a TGA under a continuous flow of nitrogen (Figure S2).

In the range up to 200 °C, the DMF solvent of crystallization as well the metal-coordinated DMF molecules (see below) are evaporated (theor. 30.4 wt% (see below), exp. 27.8 wt%). Following a short plateau around 200 °C, in the range between 200 °C and 300 °C, the coordinated three DMF molecules (theor. 15.2 wt%, exp. 12.6 wt%) are lost following by linker decomposition which is not finished at 600 °C. A ZnO residue would amount to only 5.6 wt% for a formula unit of $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3] \cdot 6\text{DMF}$.

The unit cell void electron count of 1076 e in **4** can be tried to match to potential solvent molecules according to $Z \times \sum i(\text{solvent molecule } i \text{ electron count} \times \text{number of solvent molecules } i \text{ in formula unit})$. With the DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) electron count of 40 e this gives an estimated 6 DMF molecules per formula unit in **4** ($Z = 4$). In the resulting formula unit of $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3] \cdot 6\text{DMF}$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{Zn}_2 \cdot 6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$) with $M = 1441.3$ g/mol the six DMF crystal solvent molecules would amount to 30.4 wt%, the three coordinated DMF molecules to 15.2 wt%.

2.2 Crystal structures

2.2.1 Crystal structure of H_2L1

The asymmetric unit of the structure of the ligand 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid, H_2L1 consists of half of the ligand molecule with a two-fold axis passing through the urea C=O bond (Figure 4a). The carboxylic acids are nearly coplanar to their aryl rings with dihedral angles of $\sim 6^\circ$. The plane of the urea group is twisted to the planes of the adjacent aryl rings each by 45° . Consequently both carboxylic acid groups and aryl rings assume dihedral angles of $71.3(1)^\circ$ and $82.5(1)^\circ$, respectively.

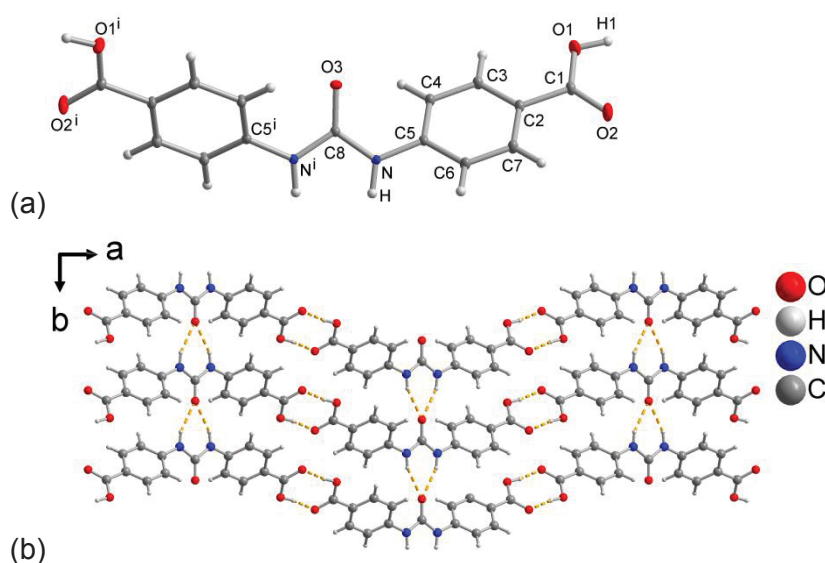


Figure 4. a) Extended asymmetric unit of H_2L1 (50% thermal ellipsoids, H atoms with arbitrary radii). b) Section of the packing diagram in the H_2L1 structure with strong O-H...O and N-H...O H-bonding interactions indicated as orange dashed lines, see Table S1 in Supp. Info. for details. Symmetry transformation: $i = -x, y, 3/2-z$.

The supramolecular crystal packing in the structure of H_2L1 is organized by classic O-H...O and N-H...O hydrogen bonds. The -COOH groups form tail-to-tail hydrogen bonds of the $R_2^2(8)$ motif in the Etter-notation (Figure 4b) [19]. The urea N-H groups adopt the anti-relationship to their carbonyl group and form the expected three-center bond to the urea carbonyl group of an adjacent molecule with the $C(4)[R_1^2(6)]$ motif (Figure 4b) [19].

These strong H-bond interactions explain the low solubility of carboxylic acid/urea-molecules in water and in most common organic solvents. Dissolution of H_2L1 is only possible in basic solvent mixtures like dimethylformamide (DMF)/dimethylsulfoxide (DMSO)/ dimethylacetamide (DMA) and in a pH-basic water solution, where it is possible to dissociate the H-bonds between the carboxylic acids by deprotonation in order to dissolve the molecule.

2.2.2 Crystal structure of compound $3D-[Mn_2(L1)_2(DMF)] \cdot 2 DMF$ (**1**)

Colorless crystals were obtained by the reaction of H_2L1 and manganese(II)-nitrate tetrahydrate in DMF after 24 days at a temperature of 105 °C. The compound **1** crystallizes in the triclinic crystal system with the space group $P\bar{1}$. The asymmetric unit of **1** consists of two deprotonated $L1^{2-}$ ligands, two manganese atoms and three molecules of dimethylformamide. One dimethylformamide molecule is coordinated to the Mn2 atom, the other two molecules are connected via H-bonds to the hydrogen atoms of the urea group. However, only the O and C atom of this coordinated DMF solvent could be found and refined. The remaining $N(CH_3)_2$ part of the molecule was not found and is included in the recovered number of electrons in the void using the SQUEEZE routine in PLATON [18]. The coordination sphere is a distorted square pyramid for Mn1 and a distorted octahedron for Mn2 (Figure 5).

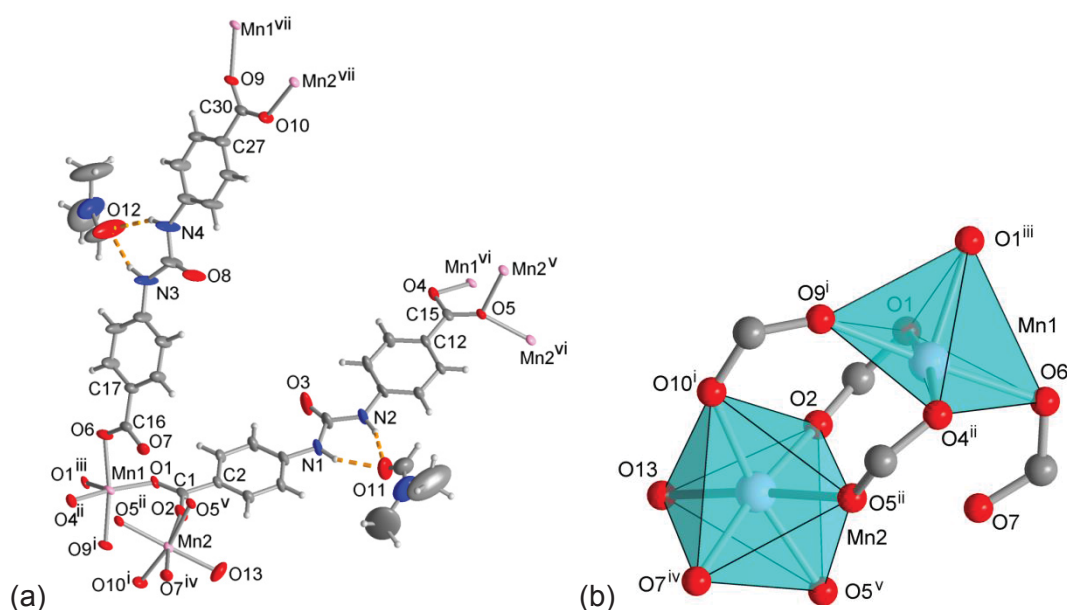


Figure 5. Extended asymmetric unit of compound **1** (50 % thermal ellipsoids) (a); polyhedra of the coordination environment of the two crystallographically different manganese atoms (b). Symmetry transformations: i = x, y+1, z-1; ii = x+1, y, z-1; iii = -x+1, -y+2, -z; iv = -x+2, -y+2, -z; v = -x+1, -y+2, -z+1; vi = x-1, y, z+1; vii = x, y-1, z+1. Selected geometric parameters in Table S2 and S3, Supp. Info.

The Mn1 atom is coordinated by five oxygen atoms from the carboxylate groups from five different $L1$ ligands. Two oxygen atoms O1 bridge between two Mn1 atoms in a rhombic $Mn(\mu-O)_2Mn$ fragment (Figure 6a). The bond lengths for the Mn1-O bonds are in the range of 2.134 Å to 2.183 Å and the angles are between 78.44° and

113.34° for the oxygen atoms in cis-position and 168.03° and 171.64° for the atoms in trans-position.

The Mn2 atom is coordinated by five carboxylate oxygen atoms from five different L1 ligands and one oxygen atom of coordinated dimethylformamide. Two oxygen atoms O5 bridge between two Mn2 metal centers, forming again a rhombic $\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}$ fragment. The oxygen atom O5 is trans to the DMF ligand. The remaining three oxygen atoms belong to carboxylate groups which bridge as bidentate ligands between the metal atoms Mn1 and Mn2 (Figure 6a). The bond lengths for the Mn2-O bonds are in the range from 2.100 Å (Mn2-O10ⁱ) and 2.223 Å (Mn2-O5^v) and the angles are between 81.12° and 99.32° for the atoms in cis-position as well 166.18° and 175.76° for the atoms in trans-position.

The manganese-carboxylate substructure form one dimensional chains parallel to the *a* direction (Figure 6a) while the L1 ligands connect these metal-carboxylate chains in two other dimensions along the *b* and *b*(−*c*) *direction* to a three-dimensional network without any interpenetration (Figure 6b). The network has infinite channels in the *a*-direction, while the other two directions are blocked by the ligands. The channels have an opening of 4.6 x 19.6 Å along the diagonals of the parallelepiped cross-section (taking into account the van der Waals surface) (Figure 6c).

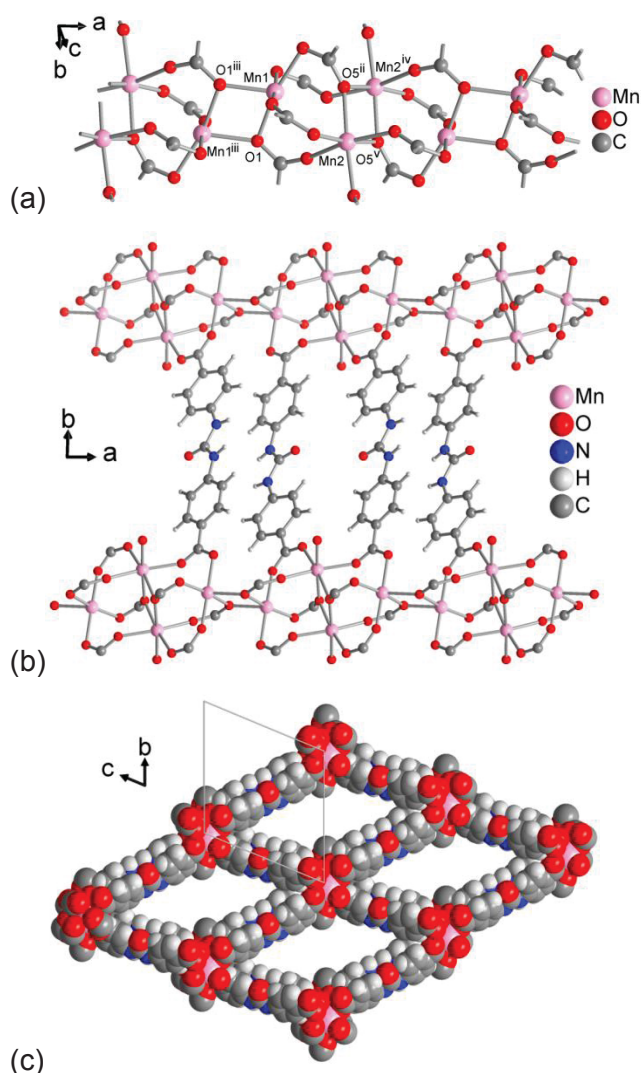


Figure 6. (a) Infinite one-dimensional chain formed by the manganese atoms and the deprotonated carboxylic acids in **1**. (b) and (c) Sections of the packing diagram of **1**, with (b) view along the *c*-axis, and (b) along the *a*-axis looking down the channels of the network (space-filling model with unit cell outline).

2.2.3 Crystal structure of compound 1D-[Cd(L1)(DMF)₃] (**2**)

Colorless crystals were obtained by the reaction of H₂L1 and cadmium(II)-nitrate tetrahydrate in DMF. Compound **2** crystallizes in the monoclinic crystal system with the space group *P*2₁/*n*. The asymmetric unit of **2** consists of one cadmium atom, one ligand L1²⁻ and three coordinated molecules of dimethylformamide at the cadmium atom (Figure 7).

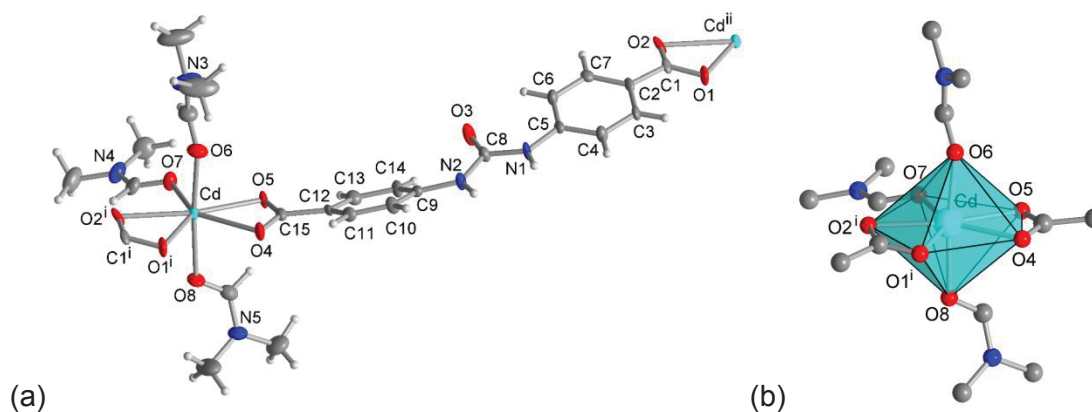


Figure 7. (a) Asymmetric unit of compound **2** (50% thermal ellipsoids); (b) pentagonal-bipyramidal coordination sphere of the central cadmium atom in **2** with the three dimethylformamide ligands. Symmetry transformations: i = $-1+x, -1+y, z$; ii = $1+x, 1+y, z$. Selected geometric parameters in Table S4, Supp. Info.

The cadmium atom is coordinated by seven oxygen atoms from which three belong to coordinated dimethylformamide and four oxygen atoms are part of two different carboxylate groups of the $L1^{2-}$ ligand. Each carboxylate group coordinates in a bidentate chelating mode so that the ligand bridges between two Cd atoms. The coordination sphere for the central cadmium atom is pentagonal bipyramidal (Figure 7b). The lengths of the cadmium-oxygen bonds are in the range between 2.297 Å and 2.425 Å and the angles in the range between 83.7° and 97.3° for the angles between the atoms in the axial and equatorial positions. The O-Cd-O angles between the cis-positioned O atoms in the equatorial plane are 54.9° and 55.2° for carboxylate chelate rings and 82.4° and 86.4° for the DMF O-atom to the carboxylate groups (Table S4).

The ligand and the cadmium atom form one-dimensional, linear chains where the distance between two cadmium atoms is 17.93 Å. The angle between two aryl rings from the ligand is 31.40° (Figure 8). Parallel chains are arranged in double layers running either parallel to the ab axis or to the $(-a)b$ axis (Figure 8a). Chains running parallel to the different axes cross at an acute angle of 60°. Crossing chains are connected by N-H $\cdots$ O bonds (Figure 8b, Table S5).

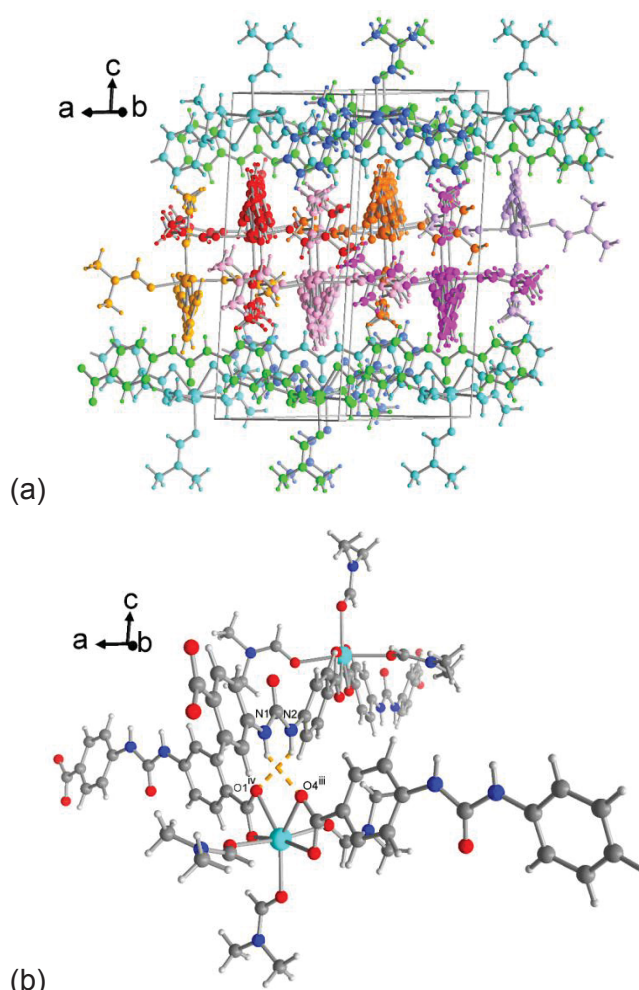


Figure 8. (a) Section of the packing diagram in **2** with the different chains indicated by different color. Yellow-red-pink colors indicate chains running along the *ab* axis. Blue-green colors indicate chains running along the $(-a)b$ direction. (b) Connection of crossing chains by N-H $\cdots$ O bonds (orange dashed lines) (details in Table S5, Supp. Info.).

2.2.4 Crystal structures of compounds $3D-[Cd_2(L2)_2(DMF)_3]$ (**3**), $3D-[Zn_2(L2)_2(DMF)_3]$ (**4**) and $3D-[Mn_2(L2)_2(DMF)_3]$ (**5**)

Compounds **3**, **4** and **5** are isorecticular albeit not fully isotypic or isostructural as the space group of the room-temperature structure **3** (orthorhombic $Pna2_1$) is different to the space group of the structure **4** and **5** (monoclinic $P2_1/n$). However, the asymmetric unit, secondary building unit and network topology including the fourfold interpenetration of all three structures is identical (see below). Hence, we present and discuss here the structure of **3** as the example to the structures of **3-5**.

The asymmetric unit of **3** (Figure 9) consists of two crystallographically different urea ligands $L2^{2-}$ and two cadmium atoms as well three dimethylformamide molecules coordinated to Cd1. From these three DMF ligands only the oxygen donor atoms

(O11, O12 and O13) could be found and refined. The remaining -CH-N(CH₃)₂ part of the DMF ligand was strongly disordered and, hence, was included together with the non-coordinated solvent molecules in the recovered number of electrons in the void using the SQUEEZE routine in PLATON [18]. There are four formula units in the unit cell ($Z = 4$).

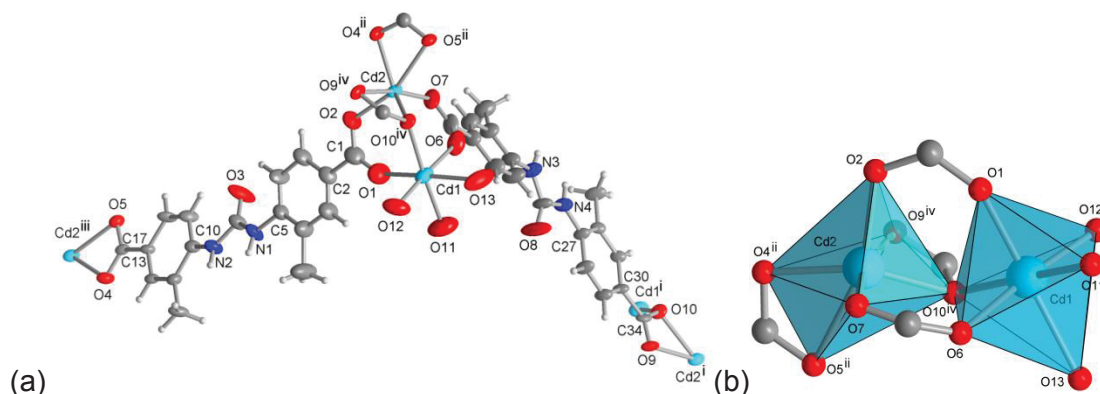


Figure 9. (a) Extended asymmetric unit of compound **3** (30% thermal ellipsoids, room temperature structure). (b) Coordination polyhedra of the cadmium atoms. Oxygen atoms O11, O12, O13 are the donor atoms of three strongly disordered (hence 'squeezed') DMF ligands. Symmetry transformations: i = $3/2-x, 1/2+y, 1/2+z$; ii = $1/2-x, -1/2+y, 1/2+z$; iii = $1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$; iv = $3/2-x, -1/2+y, -1/2+z$. Selected geometric parameters in Table S6, Supp. Info. See Figures S5 and S6 for the corresponding asymmetric units of compounds **4** and **5**, respectively.

Both cadmium atoms Cd1 and Cd2 are coordinated by six oxygen atoms, each. The coordination sphere of Cd1 still appears as a rather regular octahedron in O-Cd-O bond angles (deviation less than 5.5° from 90°) but has different terms of Cd-O bond distances (range 2.172–2.414 Å) (Table S6). The coordination sphere of Cd2 is distorted due to two chelating carboxylate groups with distances between 2.139 Å (Cd2-O2) to 2.627 Å (Cd2-O9) and angles between 52.6° (O9-Cd2-O10) and 168.4° (O7-Cd2-O9), giving a more trigonal-prismatic coordination polyhedron [20,21,22] (Table S6, Figure 9b). Both cadmium atoms are bridged by three carboxylate groups, with two of them bridging bis-monodentate ($\kappa O:O'$) and one is chelating and bridging ($\kappa O,O':O'$) (Figure 12b). In addition, Cd1 is coordinated by three DMF solvent ligands, Cd2 is coordinated by a chelating bidentate carboxylate group from a bridging L2²⁻ ligand. The secondary building unit in **3** can be ascribed as {Cd₂(O₂C-) ₄} with the four carboxylate carbon atoms at the vertices of a flattened and distorted tetrahedron with near C_{2v} symmetry (Figure 10a). Overall, the L2²⁻ ligand with the carboxylate oxygen atoms O1–O5 bridges between three cadmium atoms, the ligand with O6–O10 bridges between four cadmium atoms.

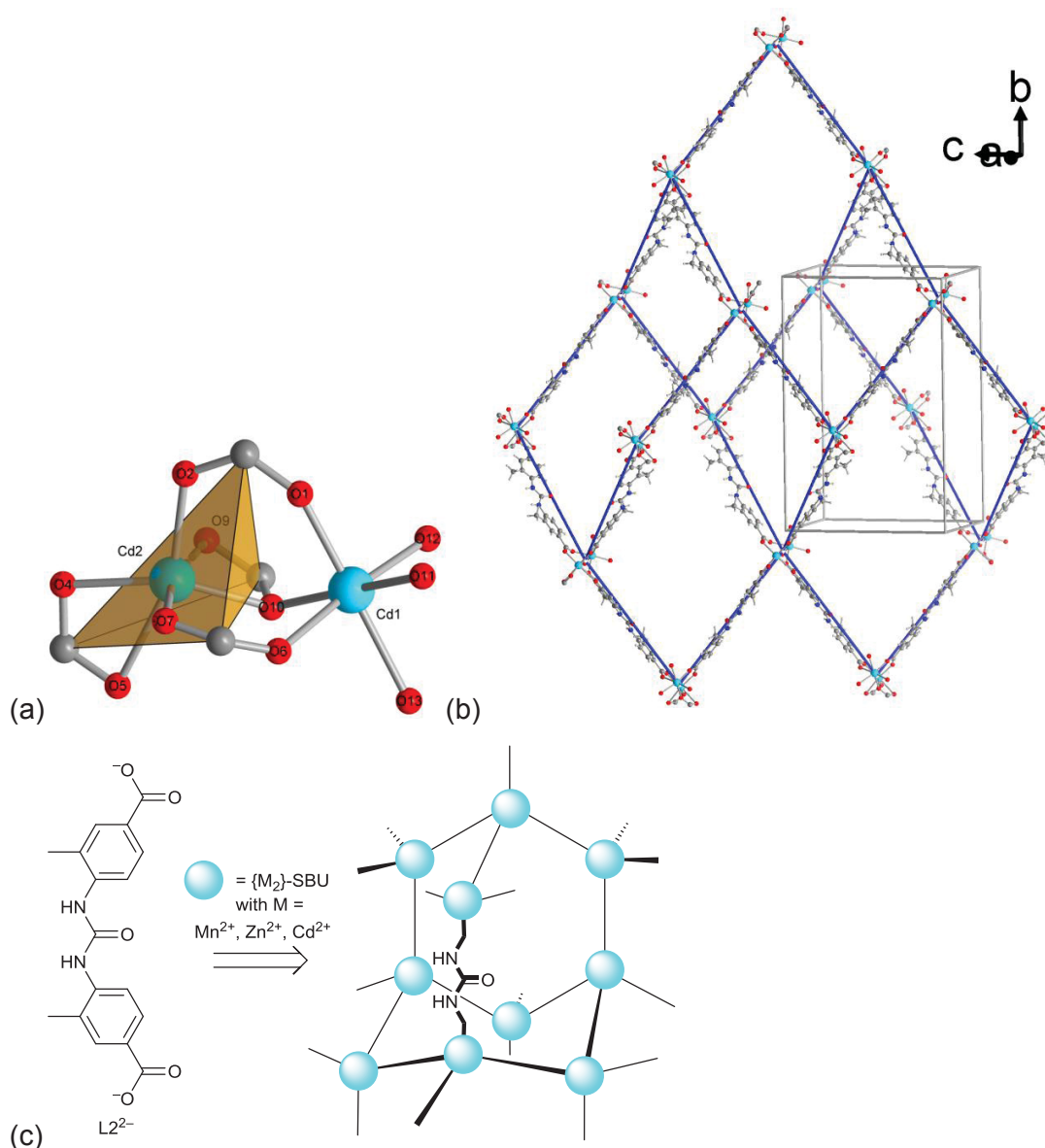


Figure 10. (a) Secondary building unit (SBU) $\{Cd_2(O_2C^-)_4\}$ showing the four carboxylate carbon atoms as the vertices of a flattened and distorted tetrahedron from which (b) the 3D network of diamondoid (**dia**) topology originates. Three adamantane cages of the **dia** network are depicted in (b) together with the SBU centroid connections as dark blue lines and the unit cell outline of **3** (identical in **4** and **5**). (c) Schematic representation of the diamondoid network with the ligand L^{2-} .

Thereby, the Cd atoms and the ligand form a three-dimensional network of diamondoid (6,6), **dia**-topology [23] topology (Figure 10b). The 3D network has large openings as channels in different directions. The node separation between the $\{Cd_2(O_2C^-)_4\}$ SBUs of 17.6 Å and 19.7 Å gives rise to large voids in a single 3D network (Figure 10b). Thus, four symmetry-related nets interpenetrate (Figure 14) [24,25]. The individual networks in this four-fold interpenetrated structure are

organized via H-bonds in the $C(4)[R^1_2(6)]$ motif [19] from the urea group to the carboxylate oxygen atoms O5 or O9 (Figure 12, Table 2). Oxygen atoms O5 and O9 are the weakly coordinated donor atoms of the chelating carboxylate groups to Cd²⁺, that is, have the longest Cd²⁺-O bond distance (Table S7). Examples of porous MOF structures with four-fold interpenetration appear rare: 3D- $[Cu(I)_3(4,4'\text{-bipy})_5]_2[H_2SiW_{11}O_{39}] \cdot 5H_2O$ (4,4'-bipy = bipyridine) [26], the diamondoid network $[Co(pybz)_2] \cdot 2 DMF$ (pybz⁻ = 4-(4-pyridyl)benzoate anion) in which the DMF crystal solvent can be removed from the channels to give a potentially porous framework that however shows no N₂-uptake [27]; the diamondoid MOF $\{[Ni_4(44pba)_8] \cdot sol\}_n$, (44pba = 4-(4-pyridyl)benzoate), which was investigated for the adsorption of a wide range of solvents like methanol, ethanol, benzene or dimethylformamide [28] and the diamondoid network $[Zn_4O\{Cu(L)_2\}_2]$ (L = bis(N-heterocyclic) complex) [29]. Thus, a four-fold interpenetration seems to correlate closely with dia network topology.

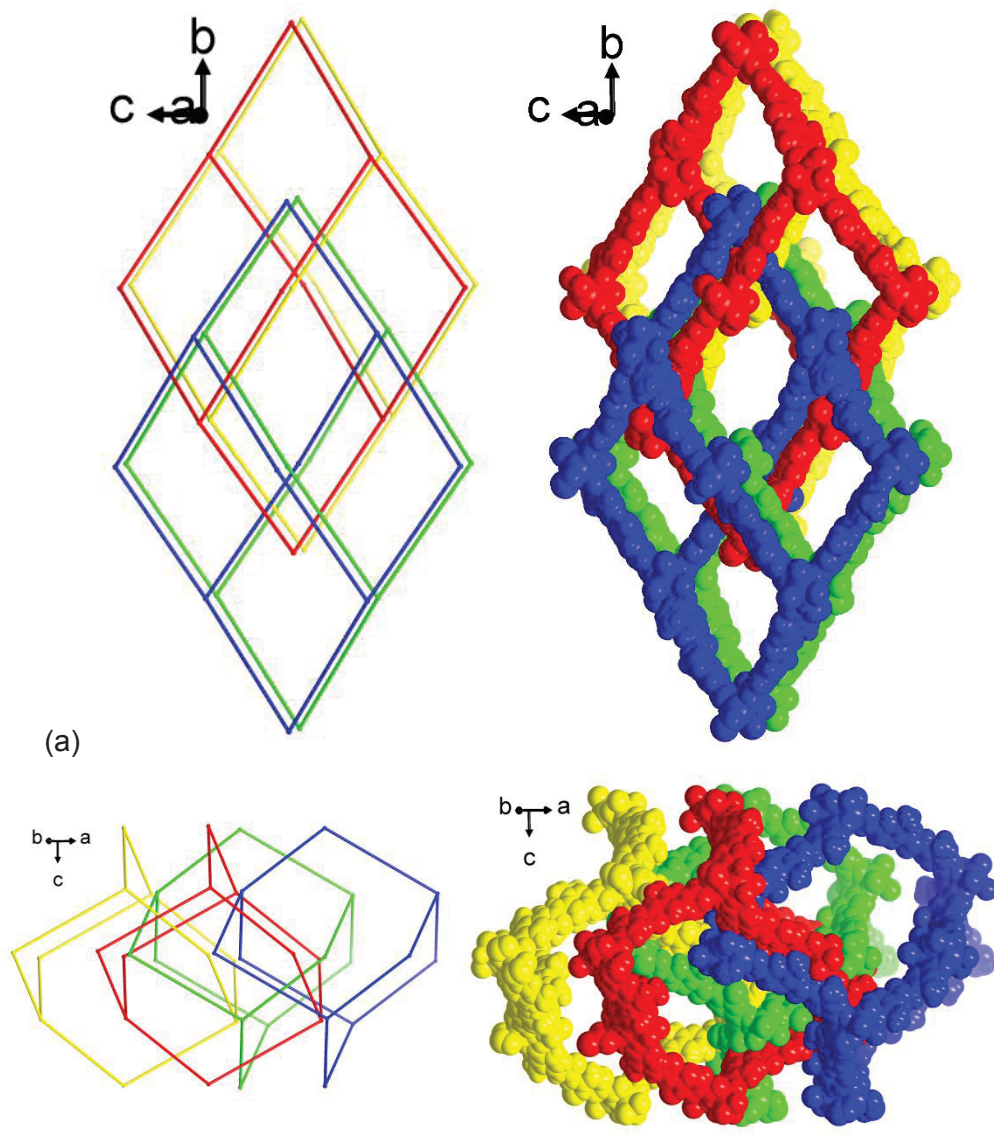


Figure 11. Section of the fourfold interpenetrated symmetry-related networks in compound **3** (identical in **4** and **5**) with each network represented by a single adamantane cage in different color. The space-filling mode illustrates that despite the interpenetration a potential porosity (~50% solvent-filled void space of unit-cell volume) is retained in **3-5**. View approximately along (a) *a* axis, (b) *ab* axis.

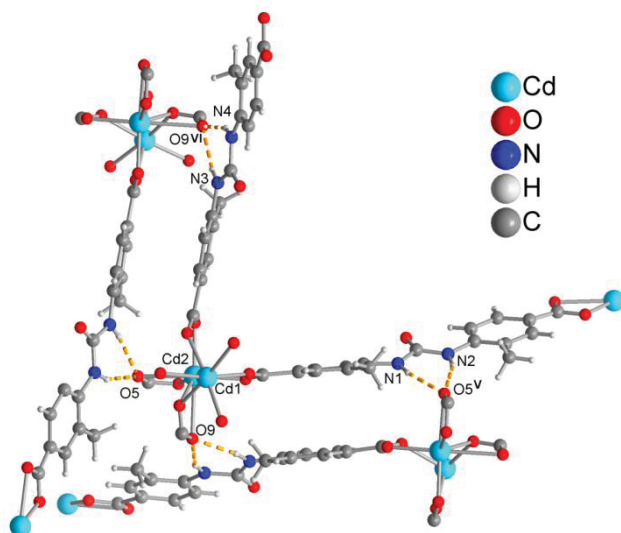


Figure 12. Connection of symmetry related networks by N-H $\cdots$ O bonds (orange dashed lines) in compound **3** (identical in **4** and **5**) (details in Table S7, S9 and S12, respectively, Supp. Info.).

The four-fold interpenetrated networks in **3-5** still have open channels, primarily in the *a*-direction. The channels provide a solvent accessible volume of about 50% of the total unit cell volume (cf. Table 1). The electron density coming from disordered DMF solvent in these voids was recovered by the SQUEEZE option in PLATON [18].

To the best of our knowledge, compounds **1** and **3-5** are the first three-dimensional networks with an urea group in the main chain of the ligand and without an additional co-linker like 4,4'-bipyridin [30]. Although other groups have also attempted to get crystal structures with the ligand H₂L1 no single-ligand network structure is known in the literature with this ligand [13].

Powder X-ray diffractometry (PXRD) confirmed the reproducible synthesis (Fig. S11, Supp. Info.), phase purity and representative nature of the single crystals. For the representative nature and phase purity it is crucial to be aware that the simulated diffractograms were derived from crystal data where the considerable amount of solvent-derived electron density in the voids had been removed by the SQUEEZE option in PLATON [18]. In structure **1** and **3-5** also part of the coordinated DMF ligands were included in SQUEEZE because of unrefinable disorder. Even if the DMF crystal solvent in the voids is disordered its electron density still contributes to diffraction. Hence, the experimental diffractograms on the as-synthesized samples differ in their intensities (Fig. S9 and S10, Supp. Info.). In the case of sample **4** a single-crystal data set before SQUEEZE was refined to the stage where most of the

solvent electron density was assigned to individual atoms. Consequently, the simulated diffractogram now gave a better match to the PXRD of the as-synthesized sample (Fig. S10, Supp. Info.).

Powder X-ray diffractometry also showed that the crystallinity of the samples started to get lost when kept in ambient air for 24 h (Fig. S9) and when the DMF solvent was tried to exchange against ethanol or chloroform or when the samples were dried under vacuum as part of the activation procedure before gas sorption studies (Fig. S12 in Supp. Info.).

For the measurement of the N₂-adsorption isotherm at 77 K, the as-synthesized sample of **4** was degassed for 12 h at 120 °C under continuous vacuum. After the activation, loss of crystallinity possibly with a change in the structure of the compound was observed by PXRD (Fig. S12). For the activated sample of **4**, no nitrogen uptake was seen; hence no BET-surface area could be determined.

3. Experimental section

3.1 Materials and methods

The chemicals used were obtained from commercial sources and no further purification has been carried out. For aqueous solutions doubly de-ionized water was used. Organic solvents were of reagent grade and dried over molar sieve. The ligands were synthesized starting from the aminobenzoic acids in a one-step-synthesis. CHN analysis was performed with a Perkin Elmer CHN 2400. Fourier-transform infrared (FT-IR)-spectra were recorded on a Bruker Tensor 37 IR spectrometer as KBr pellet or with attenuated total reflection (ATR) unit (Platinum ATR-QL, Diamond). The intensity of absorption is indicated as strong (s), medium (m), weak (w) and broad (br). Thermogravimetric analysis (TGA) was done with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the range from 20 to 600 °C, equipped with Al-crucible and applying a heating rate of 3 K·min⁻¹ under inert atmosphere (N₂). Prior to measurement, the MOF sample was exposed to a continuous stream of nitrogen in an open Schlenk tube for one hour to remove any outer-surface solvent molecules. Powder X-ray diffractograms (PXRDs) were measured on a Bruker D2 Phaser with a flat silicon, low background sample holder, at 30 kV, 10 mA, a scan speed of 0.2 s/step and a step size of 0.02° (2θ) with Cu-K_α radiation (λ = 1.5418 Å). In all diffractograms, the most intensive reflection was normalized to 1. NMR spectra were measured with a Bruker Avance DRX-600 spectrometer. Electron-spray ionization mass spectra (ESI-MS) were collected with a UHR-QTOF maXis 4G from Bruker Daltonics.

3.2 Syntheses

3.2.1 Synthesis of 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid ($C_{15}H_{12}N_2O_5$, H₂L1)

H₂L1 has been described in the literature with a multistep synthesis [17]. Here H₂L1 has been synthesized different to the known literature procedure with the reagent triphosgene, which is highly selective for amide formation from amino groups. Therefore no additional protection of the carboxylic acid was needed for the following synthesis [31].

4-Aminobenzoic acid ($C_7H_7NO_2$, 1.65 g, 12.0 mmol), boric acid (H_3BO_3 , 43.2 mmol, 2.67 g) and sodium hydroxide (NaOH, 33.6 mmol, 1.32 g) were dissolved in water (150 mL) to obtain a buffer solution with a pH of ~9. To this, a solution of triphosgene ($C_3Cl_6O_3$, 3.00 mmol, 0.89 g) in THF (20 mL) was added over a period of 30 minutes. The solution was stirred for 10 additional minutes and conc. HCl (2 mL) was added. The white precipitate was filtered off (pore 4 filter) and washed with water (2×50 mL) and once with THF (50 mL). The white solid was dried under vacuum for 4 h at 120 °C. Yield: 1.26 g (4.19 mmol, 70 % based on 4-aminobenzoic acid).

Crystals of H₂L1 were obtained by suspending H₂L1 in water and dissolving it by adding a few drops of aqueous ammonia solution. By slow evaporation of the ammonia, single crystals were obtained after about 3 weeks.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3321 (m), 3185 (w), 3074 (w), 2983 (w), 2831 (w), 2669 (w), 2554 (w), 2362 (w), 1666 (s), 1596 (m), 1539 (s), 1420 (m), 1305 (s), 1224 (m), 1176 (m), 1120 (w), 935 (w), 864 (w), 760 (m), 651 (w), 608 (w), 547 (w), 510 (w).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ = 12.63 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 7.88 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 167.35, 152.31, 144.00, 130.91, 124.37, 117.81.

MS (ESI[+]): m/z = 301.1 [$M + H$]⁺ (calc.: 301.1).

Elemental analysis ($C_{15}H_{12}N_2O_5$, 300.27): calc. C 60.00, H 4.03, N 9.33 %; found C 59.82, H 4.08, N 9.14 %.

3.2.2 Synthesis of 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoic acid) ($C_{17}H_{16}N_2O_5$, H₂L2)

4-Amino-3-methylbenzoic acid ($C_8H_9NO_2$, 1.81 g, 12.00 mmol), boric acid (H_3BO_3 , 43.20 mmol, 2.67 g) and sodium hydroxide (NaOH, 33.00 mmol, 1.32 g) were dissolved in water (150 mL) as a buffer system with a pH of ~9. To this a solution of triphosgene ($C_3Cl_6O_3$, 3.00 mmol, 0.89 g) in THF (20 mL) was added over a period of 30 minutes. The solution was stirred for 10 additional minutes and conc. HCl (2 mL) was added. The white precipitate was filtered off (pore 4 filter) and washed two times

with water (2×50 mL) and once with THF (50 mL). The white solid was dried for 18 h at 80 °C. Yield: 1.38 g (4.19 mmol, 70 % based on 4-amino-3-methylbenzoic acid). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3281(m), 2971 (m), 1696 (s), 1637 (s), 1587 (m), 1547 (s), 1429 (m), 1308 (m), 1271 (m), 1184 (m), 1127 (w), 937 (w), 977 (w), 837 (w), 764 (m), 656 (w), 563 (w).

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ = 12.61 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.09 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.84 – 7.67 (m, 2H), 2.34 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ = 167.15, 152.23, 141.68, 131.52, 127.86, 126.57, 124.29, 119.62, 18.13.

MS (ESI[+]): m/z = 329.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (calc.: 329.3).

Elemental analysis ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$, 328.32): calc. C 62.19, H 4.91, N 8.53 %; found C 62.09, H 4.84, N 8.25 %.

3.2.3 Synthesis of $[\text{Mn}_2(\text{L1})_2(\text{DMF})] \cdot 2 \text{ DMF}$ (**1**)

In a DURAN glass vial, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.0 mg, 20 μmol) and $\text{H}_2\text{L1}$ (6.0 mg, 20 μmol) were dissolved in DMF (2.5 mL). The vial was sealed, sonicated in an ultrasound bath for 10 min and the crystals were allowed to grow at a temperature of 105 °C for 24 days. After this time, a small amount of colorless crystals had formed (yield ~1.2 mg, 7 %) together with a brownish precipitate of MnO_2 . An attempted scale-up of this procedure resulted only in a white powder but no crystals anymore.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3344 (w), 3301 (w), 1712 (w), 1647 (m), 1599 (m), 1571 (m), 1526 (m), 1385 (s), 1307 (m), 1233 (m), 1200 (m), 1172 (s), 1102 (m), 1061 (w), 1013 (w), 900 (w), 860 (m), 782 (m), 701 (w), 664 (m), 635 (w), 618 (m), 567 (w).

3.2.4 Synthesis of $[\text{Cd}(\text{L1})(\text{DMF})_3]$ (**2**)

In a DURAN glass vial, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.1 mg, 20 μmol) and **H₂L1** (6.0 mg, 20 μmol) were dissolved in DMF (2.5 mL). The vial was sealed, sonicated in an ultrasound bath for 10 min and the crystals were allowed to grow at a temperature of 105 °C for 14 days. After this time, colorless crystals had formed (yield ~1.5 mg, 24 %).

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3284 (w), 2931 (w), 1705 (w), 1638 (s), 1598 (s), 1557 (m), 1507 (m), 1436 (w), 1391 (s), 1304 (s), 1238 (m), 1210 (m), 1171 (s), 1141 (w), 1103 (m), 1061 (w), 1035 (w), 900 (w), 860 (m), 832 (w), 783 (s), 750 (w), 702 (w), 672 (m), 621 (m).

3.2.5 Synthesis of $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3]$ (**3**)

In a DURAN glass vial, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (18.4 mg, 60 μmol) and $\text{H}_2\text{L2}$ (6.6 mg, 20 μmol) were dissolved in DMF (5.0 mL). The vial was sealed, sonicated in an ultrasound bath for 10 min and the crystals were allowed to grow at a temperature of 80 °C for 5 days. After this time, colorless cubic crystals were collected (Figure S3), (yield ~1.4 mg, 8 %).

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3281 (m), 1641 (m), 1594 (m), 1559 (m), 1517 (s), 1492 (m), 1406 (s), 1391 (s), 1308 (m), 1278 (m), 1258 (m), 1224 (w), 1192 (m), 1139 (m), 1112 (m), 1051 (w), 1036 (w), 1005 (w), 924 (w), 918 (w), 886 (w), 856 (w), 843 (w), 823 (m), 777 (s), 747 (m), 714 (w), 672 (m), 633 (m), 568 (w).

3.2.6 Synthesis of $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3]$ (**4**)

In a DURAN glass vial, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.0 mg, 20 μmol) and $\text{H}_2\text{L2}$ (6.6 mg, 20 μmol) were dissolved in DMF (2.5 mL). The vial was sealed, sonicated in an ultrasound bath for 10 min and the crystals were allowed to grow at a temperature of 50 °C for 14 days. After several days, colorless cubic crystals were collected (yield ~8.0 mg, 42 %) (Figure S4). In contrast to the synthesis at 50 °C, the synthesis at 105 °C gives crystals of compound **4** after three days.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3346 (m), 2924 (w), 1656 (s), 1623 (s), 1592 (s), 1526 (s), 1418 (s), 1382 (s), 1308 (m), 1269 (m), 1247 (m), 1205 (m), 1181 (m), 1136 (m), 1100 (m), 810 (s), 782 (m), 661 (w), 636 (w).

3.2.7 Synthesis of $[\text{Mn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3]$ (**5**)

In a DURAN glass vial, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.0 mg, 20 μmol) and $\text{H}_2\text{L2}$ (6.6 mg, 20 μmol) were dissolved in DMF (2.5 mL). The vial was sealed, sonicated in an ultrasound bath for 10 min and the crystals were allowed to grow at a temperature of 105 °C for 11 days. After this time, a small amount of colorless crystals had formed (yield ~1.4 mg, 8 %) together with a brownish precipitate of MnO_2 . Only a low amount of small crystals were obtained. Due to the low yield, no powder diffractogram could be recorded.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3345 (w), 3294 (w), 1700 (w), 1647 (m), 1616 (w), 1593 (m), 1518 (m), 1416 (m), 1379 (s), 1310 (m), 1273 (m), 1249 (m), 1209 (w), 1184 (m), 1141 (w), 1106 (m), 1004 (w), 940 (w), 910 (w), 808 (m), 779 (m), 664 (m), 634 (m).

3.2.8 Single Crystal X-ray structures

Suitable crystals for measurement were carefully selected under a polarizing microscope, covered with protective oil and mounted on a glass loop. Unit cell

parameters were determined by a least-squares fit of 2 θ values and intensity data were measured on a Bruker Kappa DUO with APEX II CCD area detector equipped with microfocus sealed tube, Mo-K α radiation (λ = 0.71073 Å) and multilayer mirror monochromator. Data collection by ω - and ϕ -scans with APEX II [32], cell refinement with SMART, data reduction with SAINT [33]. The intensities were corrected for empirical absorption based on multi-scan technique using the SADABS program [34]. *Structure analysis and refinement:* The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares fitting on F^2 by SHELX 97 [35]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters, except in the structure of **5** which was only refined isotropically due to low number of data. Hydrogen atoms were positioned geometrically and refined using riding models [AFIX 43 for aromatic CH with C-H = 0.95 Å, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$, AFIX 137 for CH₃ with C-H = 0.98 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$]. The hydrogen atoms on the urea nitrogen atoms were positioned geometrically (N-H = 0.88 Å) and refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$. In the structure of the ligand H₂L1 the N-H and carboxyl O-H atoms have been found and refined with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{N},\text{O})$.

Crystallographic data are summarized in Table 1. For the X-ray structure analyses of the metal compounds **1-5** we picked the largest crystals we could locate in the compounds. Even these were mostly 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 [36]. Some of the checkcif alerts are due to the small crystal size, e.g., poor data/parameter ratio. For each compound **1-5** two to three crystals each were mounted on the diffractometer and data sets were collected, giving the same cell constants and upon structure solution and refinement the same structure. The refinement of the best data set is reported here. Some atomic displacement parameters in compound **1** indicate prolate thermal ellipsoids which can be traced to motion perpendicular to the plane through the atoms, as indicated by the larger temperature factors in this (perpendicular) direction. In compound **1** only the O and C atom of the manganese-coordinated DMF solvent could be found and refined. The remaining N(CH₃)₂ part of the molecule is included in the recovered number of electrons in the void using the SQUEEZE routine in PLATON [18]. Compound **2** crystallized in the centrosymmetric space group $P2_1/n$ but was refined as a 2-component twin, based on the two-fold rotation axis (0 0 1) [1 0 5] (in reciprocal space) [in direct space] using the twin law -1 0 0 0 -1 0 0 0 1 with HKLF 5 and a HKL-file generated from PLATON graphical menu through 'twinrotmat' yielding BASF 0.16. In the structures of **3-5** the value of $\sin(\theta_{\text{max}})/\lambda$ is less than 0.550. The porous MOF structures contain solvent-filled voids of comprising

more than 50% of the unit cell volumes. Like in many other porous MOFs, also here the crystals did not diffract above θ 20°. Crystals of **5** did even diffract only to 2θ angles of 13°. In compound **3** and **4** RIGU restraints were applied with RIGU s1[0.004] s2[0.004] for all non-hydrogen atoms as enhanced rigid bond restraints with esds s1 for 1,2-distances and s2 for 1,3 [37]. Also, in **3** the single oxygen atoms O11, O12 and O13 on Cd1 are the donor atoms of coordinated DMF ligand molecules, which could not be refined due to disorder. Therefore the related electron density was removed with further residual electron density in the pores using the SQUEEZE routine in PLATON [18]. In compound **3-5** the flexible linker will assume slightly different conformations leading to disorder as indicated by different U_{eq} values of neighboring atoms, longer C-C bond lengths etc. Yet, the topology of the 3D metal-ligand network in **3-5** could be unequivocally determined.

Graphics were drawn with DIAMOND [38]. The crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC-numbers 1559378-1559382 for H₂L1 **2**, **4**, **1** and **3**, respectively). These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. For the structure of **5** refinement details are only reported here without structure deposition at CCDC due to low structure quality. See Supporting Information for further details of structure **5**.

Table 1: Crystal data and structure refinement for compounds H₂L1 and 1-5.

Compound	H ₂ L1	1	2
Chemical formula	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₅	C ₃₁ H ₂₀ Mn ₂ N ₄ O ₁₁ · 2(C ₃ H ₇ NO) ^e	C ₂₄ H ₃₁ CdN ₅ O ₈ ^f
M/g·mol ⁻¹	300.27	880.58	629.94
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	Triclinic, $P\bar{1}$	Monoclinic, $P2_1/n$
Temperature/K	140	150	100
<i>a</i> /Å	13.5100(11)	9.6545(6)	9.2718(7)
<i>b</i> /Å	4.7129(3)	17.2717(10)	15.3481(11)
<i>c</i> /Å	19.8387(16)	17.326(1)	19.9685(15)
α /°	90	66.504(3)	90.00
β /°	91.425(5)	77.105(4)	94.808(4)
γ /°	90	83.163(3)	90.00
<i>V</i> /Å ³	1262.76(17)	2581.3(3)	2831.6(4)
<i>Z</i>	4	2	4
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.579	1.133	1.478
μ (mm ⁻¹)	0.121	0.54	0.82
Crystal size (mm)	0.16 × 0.10 × 0.04	0.11 × 0.10 × 0.08	0.10 × 0.10 × 0.01
<i>F</i> (000)	624	904	1288
absorpt. correct. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.666, 0.753	0.669, 0.745	0.669, 0.745
Reflections collected, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	20524, 2848, 2266	30330, 8159, 6118	9963, 5601, 4583
<i>R</i> _{int}	0.043	0.049	0.058
Data/parameters/restraints	2848/107/0	8159/527/0	5601/350/0
(sin θ /λ) _{max} (Å ⁻¹)	--	0.58	0.619
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.519, -0.402	0.63, -0.75	3.55, -2.58
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^b	0.0390/0.1123	0.0497/1380	0.0705/0.1492
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0521/0.1221	0.705/0.1505	0.0889/0.1553
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.050	1.050	1.130
Void electron count/e ^d	--	351	--
Void, solvent accessible volume/Å ³ (% unit cell volume) ^d	--	826 (32%)	--

^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 Recovered number of electrons in the void, solvent accessible volume; both found by using the SQUEEZE routine in PLATON (probe radius 1.2 Å) [18]. The unit cell void electron count can be tried to match to potential solvent molecules according to $Z \times \sum_i(\text{solvent molecule } i \text{ electron count} \times \text{number of solvent molecules } i \text{ in formula unit})$. Electron count for solvent molecules *i*: DMF (C₃H₇NO) 40 e.^e Only the O and C atom of this coordinated DMF solvent could be found and refined. The remaining N(CH₃)₂ part of the molecule was not found and is included in the recovered number of electrons in the void using the SQUEEZE routine in PLATON [18].

^f refined as a 2-component twin, see text in section 3.2.8.

Table 2. Crystal data and structure refinement for compounds H₂L1 and **1-5** (contd.).

3	4	5
C ₃₄ H ₂₈ Cd ₂ N ₄ O ₁₃ ^g	C ₄₀ H ₄₂ N ₆ O ₁₃ Zn ₂ ^h	C ₄₀ H ₄₂ Mn ₂ N ₆ O ₁₃ ⁱ
925.4	945.53	924.67
Orthorhombic, <i>Pna</i> 2 ₁ ^g	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
293	100	100
14.730(3)	14.232(5)	14.571(5)
28.473(7)	20.366(7)	18.145(6)
18.577(5)	26.441(9)	28.255(9)
90.00	90.00	90.00
90.00	90.884(13)	91.663(7)
90.00	90.00	90.00
7791(3)	7663(5)	7467(4)
4	4	4
0.789	0.820	0.822
0.58	0.67	0.38
0.30 × 0.30 × 0.08	0.08 × 0.08 × 0.06	0.06 × 0.03 × 0.02
1840	1952	1908
0.590, 0.745	0.636, 0.744	--
71896, 7554, 6842	30835, 5698, 4501	9868, 2091, 1533
0.096	0.068	0.081
7554/483/427	5698/558/480	2091/252/0
0.493	0.450	0.324
2.00, -0.77	0.60, -0.66	0.44, -0.75
0.0487/0.1210	0.0983/0.2541	0.1201/0.3435
0.0547/0.1261	0.1177/0.2787	0.1473/0.3657
1.056	1.071	1.593
1113	1076	734
4798 (62%)	4245 (55%)	3921 (52%)

^g In an attempted low-temperature data set different ligand conformations were frozen which lead to increased disorder so that the quality of refinement became even lower. Further, the structure of **3** in the non-centrosymmetric space group *Pna*2₁ was refined as an inversion twin with a Flack parameter of 0.48(4) [39]. From the three coordinated DMF molecules only the O donor atoms were found and refined.

^h The atoms of two of the three metal-coordinated DMF ligands were found and refined. For the third coordinated DMF only the O donor atom was found and refined.

ⁱ Despite the low data quality the topology of the 3D metal-ligand network in **5** could be unequivocally determined, including the atoms of two of the three metal-coordinated DMF ligands. For the third coordinated DMF only the O donor atom was found and refined.

4. Conclusions

A ditopic dicarboxylate linker with an urea group built in gives rise to coordination polymeric and metal-organic framework structures. For the linker $L^{2-} = 4,4'$ -(carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoate) isostructural or isorecticular MOF structures are obtained for the different metal atoms Mn^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} , indicating the exerted structure control by the linker. The dimensions of the linker create large voids in diamondoid, **dia** networks. Despite the resulting four-fold interpenetration, which is rare in MOF-structures, about 50% of solvent accessible volume remains. In order to obtain permanently porous structures with urea-functionality in the linker the framework stability needs to be increased, however. At present, the inherent linker flexibility around the urea group gives rise to loss of crystallinity and void volume upon activation through solvent exchange and drying. We will now tackle this problem through judicious linker modification with rigidification.

Acknowledgements

The work was supported by the German Science Foundation (DFG) through grant Ja-466/29-1.

5. References

- [1] (a) G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3104-3107.
- (b) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3108-3133.
- (c) K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, S.B. Jonnalagadda, Inorg. Chim. Acta 446 (2016) 61-74.
- (d) S. Quaresma, V. Andre, A. Fernandes, M.T. Duarte, Inorg. Chim. Acta 455 (2017) 309-318.
- [2] (a) K. Adil, Y. Belmabkhout, R.S. Pillai, A. Cadiau, P.M. Bhatt, A.H. Assen, G. Maurin, M. Eddaoudi, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3402-3430.
- (b) W.P. Lustig, S. Mukherjee, N.D. Rudd, A.V. Desai, J. Li, S.K. Ghosh, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3242-3285.
- (c) A. Herbst, C. Janiak, CrystEngComm 19 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1039/C6CE01782G>
- [3] (a) J. Dechnik, J. Gascon, C.J. Doonan, C. Janiak, C.J. Sumby, Angew. Chem. Int. Ed. 56 (2017) <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201701109>; Angew. Chem. 129 (2017) <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201701109>.

- (b) S. Singha, S.K. Maity, S. Biswas, R. Saha, S. Kumar, *Inorg. Chim. Acta* 453 (2016) 321-329.
- (c) J. Dechnik, A. Nuhnen, C. Janiak, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00595>
- (d) L.F. Marques, H.P. Santos, C.C. Correa, J.A.L.C. Resende, R.R. da Silva, S.J.L. Ribeiro, F.C. Machado, *Inorg. Chim. Acta* 451 (2016) 41-51.
- (e) N. Goel, *Inorg. Chim. Acta* 450 (2016) 330-336.
- (f) S. Nießing, C. Czekelius, C. Janiak, *Catalysis Commun.* 95 (2017) 12-15.
- [4] (a) F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S.K. Henninger, *New J. Chem.* 38 (2014) 1846-1852.
- (b) C. Janiak, S.K. Henninger, *Chimia* 670 (2013) 419-424;
- (c) C. Janiak, S.K. Henninger, *Nachr. Chemie* 61 (2013) 520-523;
- (d) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2625-2634.
- (e) D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P.D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M.A. van der Veen, D.E. De Vos, N. Stock, G.K. Papadopoulos, S.K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 11859-11869.
- (f) F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S.K. Henninger, *RSC Advances* 4 (2014) 24073-24082;
- [5] P.W. Siu, Z.J. Brown, O.K. Farha, J.T. Hupp, K.A. Scheidt, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10920-10922.
- [6] C. Volkringer, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4644-4648.
- [7] X.W. Dong, T. Liu, Y.Z. Hu, X.Y. Liu, C.M. Che, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7681-7683.
- [8] A.A. Tehrani, L. Esrafil, S. Abedi, A. Morsali, L. Carlucci, D.M. Proserpio, J. Wang, P.C. Junk, T. Liu, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1446-1454.
- [9] X.-J. Wang, J. Li, Q.-Y. Li, P.-Z. Li, H. Lu, Q. Lao, R. Ni, Y. Shi, Y. Zhao, *CrystEngComm* 17 (2015) 4632-4636.
- [10] Q.-Y Li, Y. Quan, W. Wei, J. Li, H. Lu, R. Ni, X.-J. Wang, *Polyhedron* 99 (2015) 1-6.
- [11] J.M. Roberts, B.M. Fini, A.A. Sarjeant, O.K. Farha, J.T. Hupp, K.A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3334-3337.
- [12] A.A. Tehrani, S. Abedi, A. Morsali, J. Wang, P.C. Junk, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20408-20415.
- [13] R.S. Forgan, R.J. Marshall, M. Struckmann, A.B. Bleine, D.-L. Long, M.C. Berninib, D. Fairen-Jimenez, *CrystEngComm.* 17 (2015) 299-306.

- [14] C.A. Fernandez, P.K. Thallapally, R.K. Motkuri, S.K. Nune, J.C. Sumrak, J. Tian, J. Liu, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010), 1037-1039.
- [15] T.-F. Liu, J. Lu, R. Cao, *CrystEngComm* 12 (2010) 660-670.
- [16] F.C. Pigge, *CrystEngComm* 13 (2011) 1733-1748.
- [17] W.C. Drewe, R. Nanjunda, M. Gunaratnam, M. Beltran, G.N. Parkinson, A.P. Reszka, D.W. Wilson, S. Neidle, *J. Med. Chem.* 51 (2008) 7751-7767.
- [18] A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Section D* 65 (2009) 148-155; PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek (2008); Windows implementation: L.J. Farrugia, University of Glasgow, Scotland, Version 40608, (2008).
- [19] M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 120-126; M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. B* 46 (1990) 256-262; M.C. Etter, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4601-4610.
- [20] E.I. Stiefel, G.F. Brown, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 434-436.
- [21] S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P.-G. Lassahn, C. Janiak, *Polyhedron* 24 (2005) 593-599.
- [22] C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhoulfi, S. Lüdeke, C. Janiak, *CrystEngComm* 18 (2016) 5209-5223.
- [23] The three letter symbols, proposed by M. O’Keeffe, can be retrieved with examples and further information from the Reticular Chemistry Structure Resource database, <http://rcsr.anu.edu.au/>
- [24] (a) L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, T.G. Mitina, V.A. Blatov, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7557-7580; (b) V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *CrystEngComm* 6 (2004) 377-395; (c) L. Carlucci, G. Ciani, D. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 247-289.
- [25] (a) D.M. Proserpio, *Nature Chem.* 2 (2010) 435-436; (b) L. Fang, M.A. Olson, D. Benítez, E. Tkatchouk, W.A. Goddard III, J.F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 17-29; (c) V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *CrystEngComm* 6 (2004) 377-395; (d) B. Xu, Z. Lin, L. Han, R. Cao, *CrystEngComm* 13 (2011) 440-443; (e) K.A. Brown, D.P. Martin, R.L. LaDuca, *CrystEngComm* 10 (2008) 846-855; (f) F. Luo, Y.-T. Yang, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, *CrystEngComm* 10 (2008) 981-982; (g) H.-P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* (1998), 2637-2638.
- [26] S.-T. Zhenga, G.-Y. Yang, *Dalton Trans.* 39 (2010) 700–703.
- [27] M.-H. Zeng, Y.-X. Tan, Y.-P. He, Z. Yin, Q. Chen, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 2353–2360.

- [28] G. Mehlana, G. Ramon, S.A. Bourne, *Microporous Mesoporous Mater.* 231 (2016) 21-30.
- [29] A. Burgun, R.S. Crees, M.L. Cole, C.J. Doonana, C.J. Sumby, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11760-11763.
- [30] R.T. Lum, M. Cheng, C.P. Cristobal, I.D. Goldfine, J.L. Evans, J.G. Keck, R.W. Macsata, V.P. Manchem, Y. Matsumoto, S.J. Park, S.S. Rao, L. Robinson, S. Shi, W.R. Spevak, S.R. Schow, *J. Med. Chem.* 51 (2008) 6173-6187.
- [31] H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem.* 99 (1987) 922-923.
- [32] APEXII: Data collection program for the APEXII CCD area-detector system, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 2010.
- [33] SMART: Data Collection Program for the CCD Area-Detector System; SAINT: Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System. Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 1997.
- [34] G.M. Sheldrick, SADABS; University of Gottingen: Gottingen, Germany, (1996).
- [35] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112-122.
- [36] J. Newman, *Acta Crystallogr. D* 62 (2006) 27-31.
- [37] A. Thorn, B. Dittrich, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 68 (2012) 448-451.
- [38] K. Brandenburg, DIAMOND (Version 4.4.0), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz Gbr: Bonn, Germany, 2009-2017.
- [39] H.D. Flack, M. Sadki, A.L. Thompson, D.J. Watkin, *Acta Crystallogr. A* 67 (2011) 21-34; H.D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* 20 (2008) 681-690; H.D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr. A* 55 (1999) 908-915; H. Flack, *Acta Crystallogr. A* 39 (1983) 876-881; S. Parsons, H.D. Flack, T. Wagner, *Acta Crystallogr. B* 69 (2009) 249-259.

Supporting Information

Urea-based flexible dicarboxylate linkers for three-dimensional metal-organic frameworks

Sebastian Glomb, Gamall Makhloufi, Irina Gruber, Christoph Janiak*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Emails:

sebastian.glomb@hhu.de; gamall.makhloufi@hhu.de; irina.gruber@hhu.de;
janiak@uni-duesseldorf.de

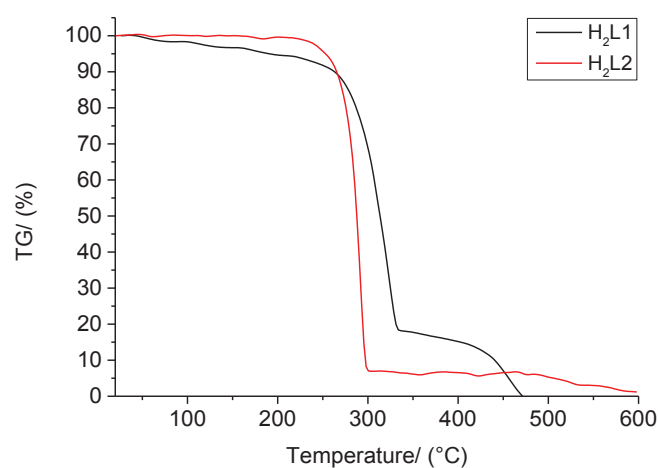


Figure S1: Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the ligand H₂L1 (black) and H₂L2 (red) with a heating rate of 5 °C/min and a flow rate of 10 mL(N₂)/min.

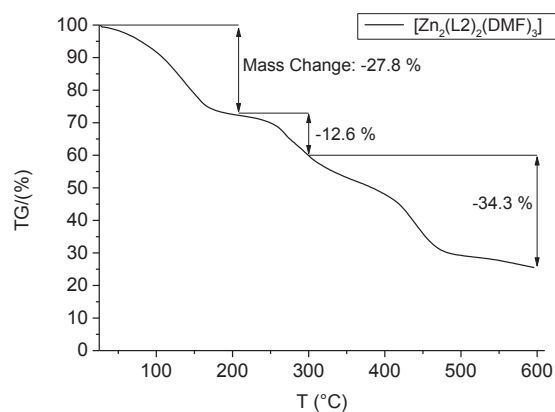


Figure S2: TGA of compound **4** in the range between 20 °C and 600 °C with a heating rate of 5 °C/min and a flow rate of 10 mL(N₂)/min.

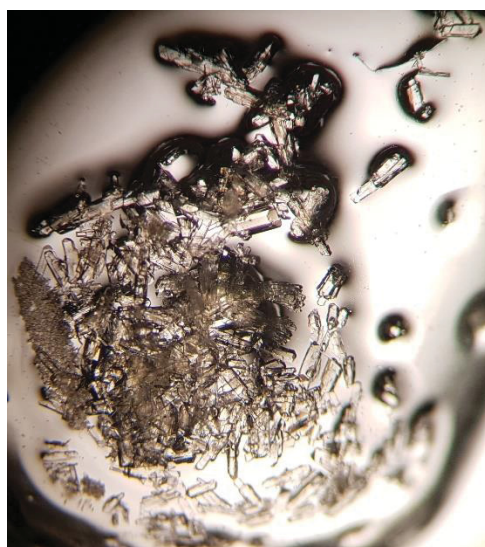


Figure S3: Light microscope image of the crystals of compound $3\text{D}-[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3]$, **3** under the microscope.

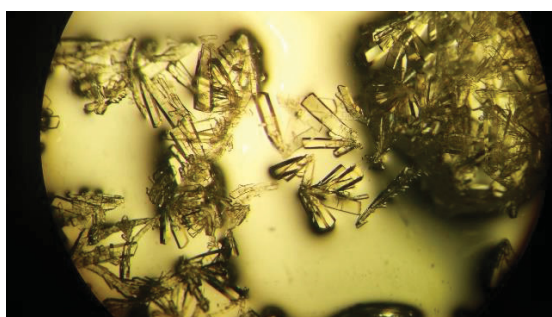


Figure S4: Light microscope image of the crystals of compound $3\text{D}-[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})_3]$, **4** under the microscope.

Tables of selected bond lengths and angles for H2L1 and 1-5

Table S1: Details of hydrogen bonds in compound H₂L1.

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
O1—H1 $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.906 (16)	1.709 (17)	2.6087 (9)	171.5 (16)
N—H $\cdots$ O3 ⁱⁱⁱ	0.898 (15)	2.107 (14)	2.9501 (10)	155.9 (12)

Symmetry codes: (ii) -x+1, -y, -z+2; (iii) x, y+1, z; (iv) x-1/2, y-1/2, z.

Table S2: Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound 1.

Mn1—O9i	2.134 (2)	Mn2—O10i	2.100 (3)
Mn1—O6	2.141 (2)	Mn2—O7iv	2.154 (3)
Mn1—O4ii	2.152 (2)	Mn2—O2	2.158 (2)
Mn1—O1	2.161 (2)	Mn2—O13	2.170 (3)
Mn1—O1iii	2.183 (2)	Mn2—O5ii	2.202 (2)
		Mn2—O5v	2.223 (2)
O9i—Mn1—O6	171.64 (10)	O10i—Mn2—O7iv	99.32 (10)
O9i—Mn1—O4ii	83.25 (10)	O10i—Mn2—O2	93.58 (10)
O6—Mn1—O4ii	90.43 (10)	O7iv—Mn2—O2	166.18 (10)
O9i—Mn1—O1	95.63 (9)	O10i—Mn2—O13	93.53 (12)
O6—Mn1—O1	91.68 (9)	O7iv—Mn2—O13	89.25 (11)
O4ii—Mn1—O1	168.03 (9)	O2—Mn2—O13	84.99 (12)
O9i—Mn1—O1iii	87.47 (9)	O10i—Mn2—O5ii	90.11 (10)
O6—Mn1—O1iii	90.03 (9)	O7iv—Mn2—O5ii	88.02 (9)
O4ii—Mn1—O1iii	113.34 (9)	O2—Mn2—O5ii	96.94 (9)
O1—Mn1—O1iii	78.44 (10)	O13—Mn2—O5ii	175.76 (11)
		O10i—Mn2—O5v	170.08 (10)
		O7iv—Mn2—O5v	85.11 (9)
		O2—Mn2—O5v	82.94 (9)
		O13—Mn2—O5v	95.41 (11)
		O5ii—Mn2—O5v	81.12 (9)

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

Table S3: Details of hydrogen bonds in compound 1.

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
N1—H1 $\cdots$ O11	0.88	2.01	2.844 (5)	157
N2—H2 $\cdots$ O11	0.88	1.99	2.823 (5)	158
N3—H3 $\cdots$ O12	0.88	1.93	2.772 (5)	160
N4—H4 $\cdots$ O12	0.88	2.10	2.917 (6)	154

Table S4: Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound **2**.

Cd—O6	2.292 (6)	Cd—O1i	2.353 (5)
Cd—O8	2.311 (5)	Cd—O2i	2.391 (5)
Cd—O7	2.316 (5)	Cd—O4	2.428 (5)
Cd—O5	2.335 (5)		
O6—Cd—O8	171.4 (2)	O8—Cd—O2i	93.97 (19)
O6—Cd—O7	97.3 (2)	O7—Cd—O2i	82.37 (18)
O8—Cd—O7	91.0 (2)	O5—Cd—O2i	168.38 (17)
O6—Cd—O5	89.4 (2)	O1i—Cd—O2i	55.20 (17)
O8—Cd—O5	88.96 (19)	O6—Cd—O4	83.6 (2)
O7—Cd—O5	86.35 (18)	O8—Cd—O4	88.5 (2)
O6—Cd—O1i	87.9 (2)	O7—Cd—O4	141.28 (18)
O8—Cd—O1i	87.5 (2)	O5—Cd—O4	54.93 (16)
O7—Cd—O1i	137.26 (18)	O1i—Cd—O4	81.40 (16)
O5—Cd—O1i	136.27 (17)	O2i—Cd—O4	136.29 (17)
O6—Cd—O2i	89.3 (2)		

Symmetry codes: (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x+1, y+1, z$.**Table S5:** Details of hydrogen bonds in compound **2**.

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
N1—H1 $\cdots$ O4 ⁱⁱⁱ	0.88	2.02	2.791 (8)	145
N2—H2 $\cdots$ O1 ^{iv}	0.88	2.19	2.858 (8)	133

Symmetry codes: (iii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$.

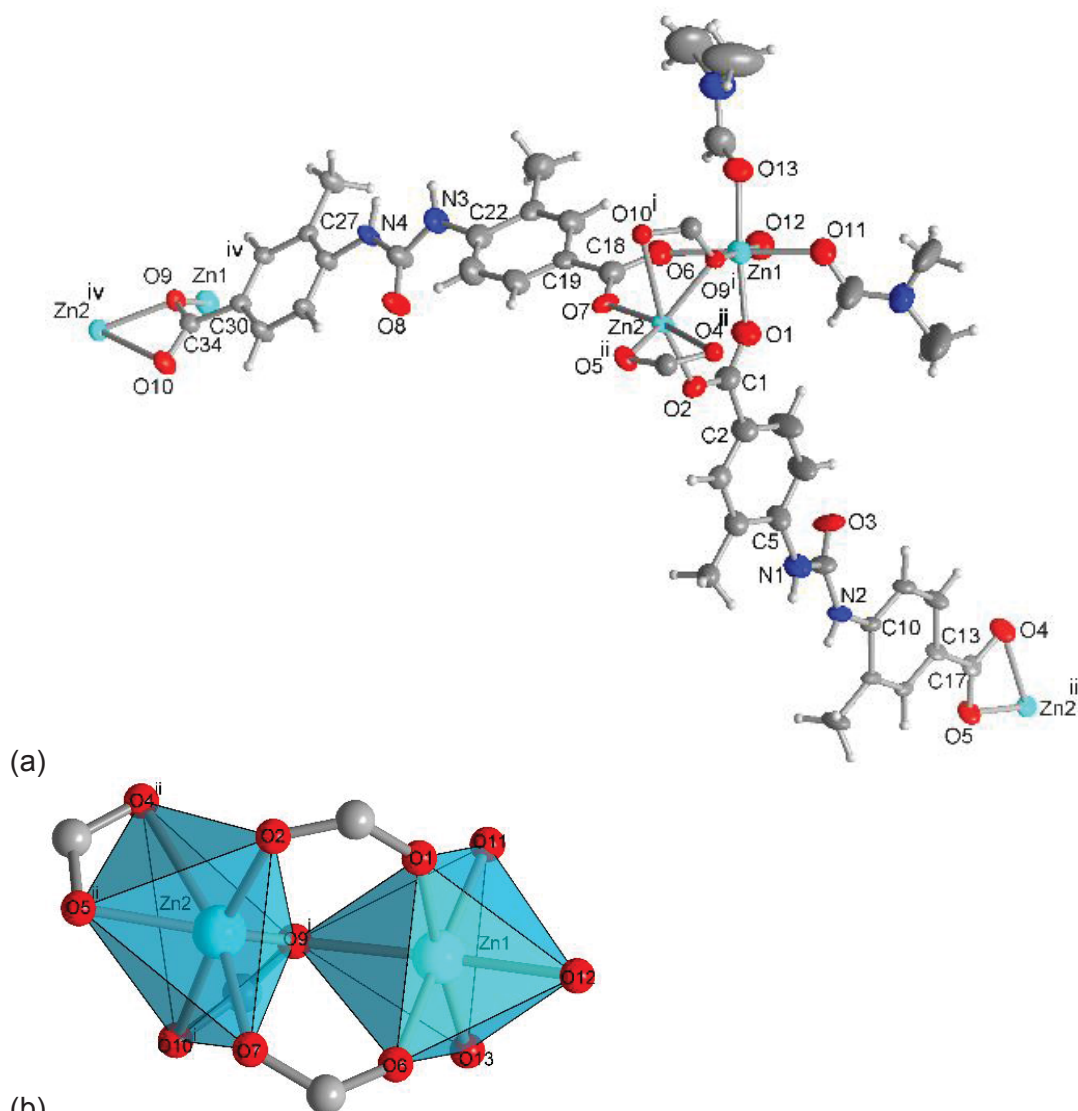
Table S6: Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound **3**.

Cd1—O1	2.172 (10)	Cd2—O2	2.139 (8)
Cd1—O12	2.200 (11)	Cd2—O7	2.243 (8)
Cd1—O6	2.228 (10)	Cd2—O4ii	2.247 (6)
Cd1—O10i	2.319 (6)	Cd2—O10i	2.271 (6)
Cd1—O11	2.378 (11)	Cd2—O5ii	2.467 (6)
Cd1—O13	2.414 (11)	Cd2—O9i	2.627 (7)
O1—Cd1—O12	95.2 (4)	O2—Cd2—O7	93.4 (3)
O1—Cd1—O6	89.8 (4)	O2—Cd2—O4ii	104.7 (3)
O12—Cd1—O6	174.9 (4)	O7—Cd2—O4ii	105.7 (3)
O1—Cd1—O10i	91.4 (3)	O2—Cd2—O10i	105.6 (3)
O12—Cd1—O10i	93.2 (3)	O7—Cd2—O10i	115.9 (3)
O6—Cd1—O10i	86.2 (3)	O4ii—Cd2—O10i	125.9 (2)
O1—Cd1—O11	86.4 (5)	O2—Cd2—O5ii	160.2 (3)
O12—Cd1—O11	93.6 (5)	O7—Cd2—O5ii	93.0 (3)
O6—Cd1—O11	87.2 (5)	O4ii—Cd2—O5ii	55.6 (2)
O10i—Cd1—O11	173.0 (4)	O10i—Cd2—O5ii	88.3 (2)
O1—Cd1—O13	171.9 (4)	O2—Cd2—O9i	88.5 (3)
O12—Cd1—O13	90.4 (5)	O7—Cd2—O9i	168.4 (3)
O6—Cd1—O13	84.6 (4)	O4ii—Cd2—O9i	84.8 (2)
O10i—Cd1—O13	94.1 (3)	O10i—Cd2—O9i	52.6 (2)
O11—Cd1—O13	87.4 (4)	O5ii—Cd2—O9i	89.0 (2)

Symmetry codes: (i) $-x+3/2, y-1/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$.**Table S7:** Details of hydrogen bonds in compound **3**.

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
N1—H1...O5v	0.86	2.07	2.893 (11)	160
N2—H2...O5v	0.86	2.16	2.967 (10)	157
N3—H3...O9vi	0.86	2.10	2.928 (11)	161
N4—H4...O9vi	0.86	2.22	3.019 (11)	155

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



(b)
Figure S5: (a) Extended asymmetric unit of compound **4** (30% thermal ellipsoids). (b) Coordination polyhedra of the zinc atoms. Oxygen atoms O11, O12, O13 are the donor atoms of three strongly disordered (hence 'squeezed') DMF ligand. Symmetry transformations: i = $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; ii = $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; iii = $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; iv = $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$. Selected geometric parameters in Table S9, Supp. Info.

The coordination sphere of Zn1 is a rather regular octahedron in terms of Zn-O bond distances (range 2.180-2.059 Å) and O-Zn-O bond angles (deviation less than 4° from 90°). The six-fold coordination sphere of Zn2 is distorted due to two chelating carboxylate groups with distances between 1.989 Å (Zn2-O2) and 2.531 Å (Zn2-O10) and angles between 56.2° and 167.9° (see Table S8 below).

Table S8: Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound **4**.

Zn1—O1	2.022 (12)	Zn2—O2	1.989 (9)
Zn1—O13	2.041 (11)	Zn2—O7	2.000 (9)
Zn1—O6	2.059 (11)	Zn2—O5ii	2.032 (9)
Zn1—O12	2.112 (11)	Zn2—O9i	2.053 (8)
Zn1—O11	2.139 (11)	Zn2—O4ii	2.445 (9)
Zn1—O9i	2.180 (9)	Zn2—O10i	2.532 (9)
O1—Zn1—O13	175.7 (5)	O2—Zn2—O7	99.7 (4)
O1—Zn1—O6	92.8 (4)	O2—Zn2—O5ii	102.0 (4)
O13—Zn1—O6	90.7 (4)	O7—Zn2—O5ii	107.8 (4)
O1—Zn1—O12	88.4 (4)	O2—Zn2—O9i	111.8 (4)
O13—Zn1—O12	89.4 (4)	O7—Zn2—O9i	105.4 (4)
O6—Zn1—O12	88.5 (4)	O5ii—Zn2—O9i	126.9 (3)
O1—Zn1—O11	86.6 (4)	O2—Zn2—O4ii	86.9 (3)
O13—Zn1—O11	89.8 (4)	O7—Zn2—O4ii	165.8 (4)
O6—Zn1—O11	178.6 (4)	O5ii—Zn2—O4ii	58.3 (3)
O12—Zn1—O11	90.2 (4)	O9i—Zn2—O4ii	83.4 (3)
O1—Zn1—O9i	91.4 (4)	O2—Zn2—O10i	167.9 (4)
O13—Zn1—O9i	91.0 (4)	O4ii—Zn2—O10i	89.8 (3)
O6—Zn1—O9i	89.1 (4)	O5ii—Zn2—O10i	86.1 (3)
O12—Zn1—O9i	177.6 (4)	O7—Zn2—O10i	86.2 (3)
O11—Zn1—O9i	92.2 (3)	O9i—Zn2—O10i	56.2 (3)

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

Table S9: Details of hydrogen bonds in compound **4**.

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
N1—H1...O10v	0.88	2.03	2.851 (16)	154
N2—H2...O10v	0.88	2.08	2.897 (14)	155
N3—H3...O4vi	0.88	2.07	2.850 (16)	147
N4—H4...O4vi	0.88	2.11	2.929 (14)	154

Symmetry codes: (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$.

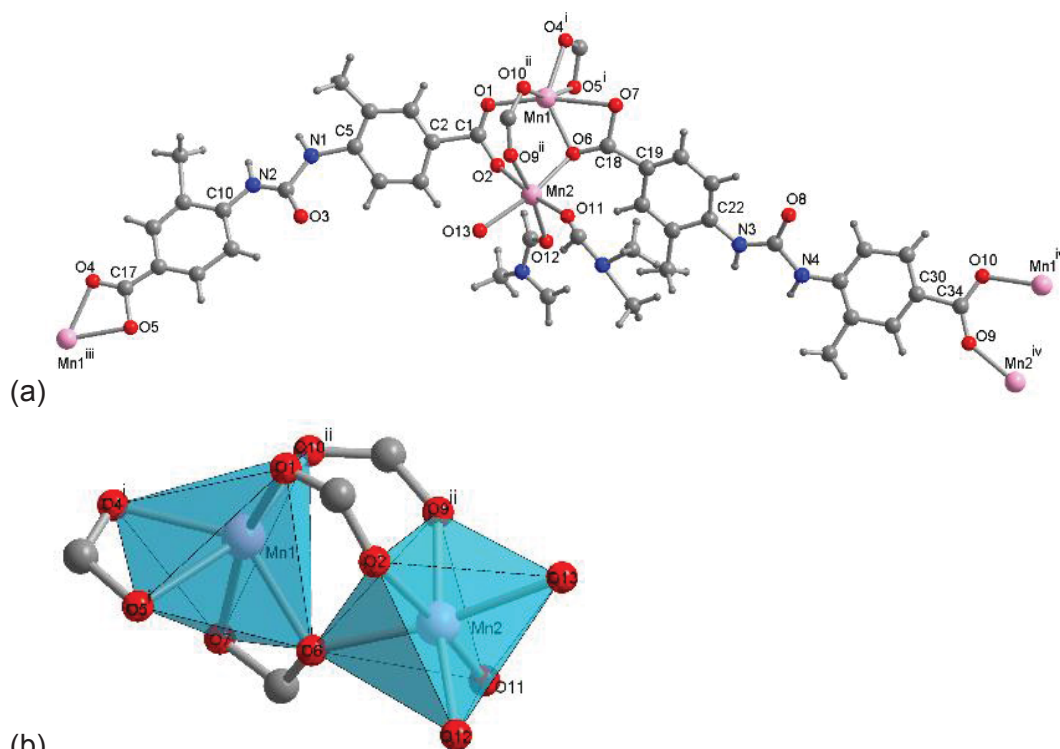


Figure S6: (a) Extended asymmetric unit of compound **5**. (b) Coordination polyhedra of the manganese atoms. Oxygen atoms O11, O12, O13 are the donor atoms of three strongly disordered (hence 'squeezed') DMF ligand. Symmetry transformations: $i = x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; $ii = x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; $iii = x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; $iv = x-1/2, -y+1/2, z-1/2$. Selected geometric parameters in Table S11, Supp. Info.

Crystal data and structure refinement for compound **5**

Crystal data

$C_{40}H_{42}Mn_2N_6O_{13}$, compound 5 in manuscript	$Z = 4$
$M_r = 924.67$	$F(000) = 1908$
Monoclinic, $P2_1/n$	$D_x = 0.822 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 14.571 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 18.145 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 0.38 \text{ mm}^{-1}$
$c = 28.255 (9) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$\beta = 91.663 (7)^\circ$	$0.06 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$
$V = 7467 (4) \text{ \AA}^3$	

Data collection

9868 measured reflections	$\theta_{\max} = 13.3^\circ$, $\theta_{\min} = 1.8^\circ$
2091 independent reflections	$h = -9 \rightarrow 9$
1533 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -11 \rightarrow 11$
$R_{\text{int}} = 0.081$	$l = -18 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.120$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.366$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.59$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
2091 reflections	$\Delta_{\max} = 0.43 \text{ e \AA}^{-3}$
252 parameters	$\Delta_{\min} = -0.76 \text{ e \AA}^{-3}$

Table S10: Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) for **5**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0.7605 (3)	0.5036 (2)	0.64967 (17)	0.080 (3)*
Mn2	0.5383 (3)	0.4761 (3)	0.68093 (19)	0.108 (3)*
N1	0.6546 (17)	0.7862 (14)	0.8799 (9)	0.102 (9)*
H1	0.6999	0.8171	0.8861	0.123*
N2	0.5943 (17)	0.8404 (14)	0.9420 (10)	0.085 (9)*
H2	0.6460	0.8651	0.9397	0.102*
N3	0.3927 (17)	0.3385 (14)	0.4479 (10)	0.087 (9)*
H3	0.3430	0.3660	0.4469	0.105*
N4	0.3138 (16)	0.2798 (13)	0.3837 (9)	0.086 (9)*
H4	0.2708	0.3123	0.3894	0.104*
O1	0.7513 (17)	0.5840 (12)	0.7029 (7)	0.108 (9)*
O2	0.609 (2)	0.5794 (15)	0.6946 (9)	0.172 (11)*
O3	0.5160 (15)	0.7459 (12)	0.9081 (7)	0.110 (8)*
O4	0.3912 (13)	0.9809 (11)	1.1171 (8)	0.083 (8)*
O5	0.2793 (13)	0.9159 (9)	1.0883 (6)	0.075 (7)*
O6	0.6269 (12)	0.4799 (11)	0.6230 (7)	0.079 (7)*
C1	0.682 (4)	0.602 (2)	0.7123 (14)	0.120 (15)*
C2	0.672 (2)	0.6511 (16)	0.7590 (11)	0.072 (10)*
C3	0.581 (2)	0.6642 (17)	0.7718 (12)	0.110 (12)*
H3A	0.5264	0.6470	0.7560	0.132*
C4	0.587 (2)	0.7086 (17)	0.8136 (12)	0.113 (13)*
H4A	0.5305	0.7212	0.8278	0.135*
N5	0.366 (3)	0.333 (2)	0.6319 (14)	0.187 (16)*
C5	0.670 (3)	0.7361 (17)	0.8365 (12)	0.087 (11)*
N6	0.357 (3)	0.650 (3)	0.6456 (16)	0.233 (18)*
C6	0.752 (3)	0.718 (2)	0.8209 (17)	0.148 (16)*
O7	0.7350 (12)	0.4046 (9)	0.5871 (6)	0.077 (7)*
C7	0.748 (3)	0.6750 (19)	0.7786 (13)	0.124 (14)*
H7	0.8038	0.6633	0.7640	0.148*
O8	0.4567 (14)	0.2386 (11)	0.4110 (7)	0.099 (7)*
C8	0.822 (2)	0.7482 (15)	0.8493 (10)	0.099 (11)*
H8A	0.8797	0.7235	0.8428	0.148*
H8B	0.8073	0.7416	0.8827	0.148*
H8C	0.8272	0.8010	0.8424	0.148*
O9	0.1342 (18)	0.0801 (12)	0.2241 (8)	0.130 (9)*
C9	0.579 (3)	0.792 (3)	0.9127 (16)	0.138 (16)*
O10	0.2889 (14)	0.0793 (10)	0.2034 (7)	0.100 (8)*

C10	0.539 (2)	0.8590 (18)	0.9775 (13)	0.088 (11)*
O11	0.484 (3)	0.376 (2)	0.6633 (12)	0.21 (2)*
C11	0.448 (2)	0.8266 (17)	0.9777 (11)	0.101 (12)*
H11	0.4269	0.7909	0.9554	0.121*
O12	0.4253 (15)	0.5386 (15)	0.6449 (8)	0.141 (9)*
C12	0.3945 (19)	0.8551 (16)	1.0160 (11)	0.076 (11)*
H12	0.3346	0.8349	1.0178	0.091*
O13	0.4619 (16)	0.4884 (13)	0.7479 (9)	0.159 (10)*
C13	0.4167 (19)	0.9078 (15)	1.0509 (10)	0.036 (9)*
C14	0.5077 (18)	0.9305 (13)	1.0499 (9)	0.035 (8)*
H14	0.5310	0.9630	1.0737	0.042*
C15	0.5630 (19)	0.9072 (16)	1.0160 (12)	0.066 (10)*
C16	0.6714 (17)	0.9386 (14)	1.0090 (9)	0.090 (11)*
H16A	0.6804	0.9499	0.9756	0.135*
H16B	0.7155	0.9008	1.0195	0.135*
H16C	0.6810	0.9834	1.0280	0.135*
C17	0.371 (2)	0.9402 (19)	1.0869 (13)	0.075 (11)*
C18	0.641 (3)	0.430 (2)	0.5913 (14)	0.116 (14)*
C19	0.585 (2)	0.3929 (17)	0.5514 (11)	0.058 (10)*
C20	0.6066 (19)	0.3393 (16)	0.5218 (10)	0.068 (10)*
H20	0.6640	0.3147	0.5243	0.082*
C21	0.541 (2)	0.3212 (17)	0.4873 (11)	0.087 (11)*
H21	0.5538	0.2809	0.4670	0.104*
C22	0.456 (2)	0.3598 (17)	0.4804 (12)	0.075 (10)*
C23	0.4349 (18)	0.4104 (15)	0.5153 (10)	0.041 (9)*
C24	0.4990 (17)	0.4306 (13)	0.5483 (9)	0.036 (8)*
H24	0.4868	0.4699	0.5694	0.043*
C25	0.3439 (17)	0.4476 (14)	0.5126 (9)	0.069 (10)*
H25A	0.3345	0.4699	0.4812	0.104*
H25B	0.3418	0.4860	0.5369	0.104*
H25C	0.2954	0.4113	0.5179	0.104*
C26	0.391 (3)	0.283 (2)	0.4170 (12)	0.090 (12)*
C27	0.294 (3)	0.237 (2)	0.3461 (14)	0.110 (13)*
C28	0.366 (2)	0.2050 (15)	0.3217 (11)	0.075 (10)*
H28	0.4271	0.2131	0.3325	0.091*
C29	0.348 (2)	0.1585 (16)	0.2793 (11)	0.101 (12)*
H29	0.3948	0.1391	0.2600	0.121*
C30	0.255 (3)	0.1471 (19)	0.2712 (13)	0.115 (13)*
C31	0.185 (2)	0.1804 (19)	0.2947 (13)	0.120 (13)*
H31	0.1231	0.1724	0.2852	0.144*
C32	0.209 (3)	0.2290 (17)	0.3349 (11)	0.079 (11)*

C33	0.128 (2)	0.2590 (17)	0.3568 (11)	0.127 (13)*
H33A	0.1184	0.3102	0.3467	0.191*
H33B	0.1356	0.2572	0.3914	0.191*
H33C	0.0737	0.2296	0.3471	0.191*
C34	0.221 (3)	0.093 (2)	0.2294 (15)	0.132 (15)*
C35	0.434 (4)	0.369 (3)	0.6527 (19)	0.19 (3)*
H35	0.4047	0.4143	0.6591	0.228*
C36	0.400 (3)	0.268 (2)	0.6116 (14)	0.202 (19)*
H36A	0.4026	0.2290	0.6355	0.303*
H36B	0.4616	0.2772	0.6000	0.303*
H36C	0.3590	0.2532	0.5852	0.303*
C37	0.269 (4)	0.299 (3)	0.604 (2)	0.36 (3)*
H37A	0.2809	0.2485	0.5930	0.543*
H37B	0.2524	0.3301	0.5770	0.543*
H37C	0.2189	0.2980	0.6263	0.543*
C38	0.432 (3)	0.605 (3)	0.6457 (13)	0.150 (16)*
H38	0.4912	0.6272	0.6465	0.179*
C39	0.294 (5)	0.608 (4)	0.623 (2)	0.38 (4)*
H39A	0.3014	0.6126	0.5889	0.573*
H39B	0.2325	0.6244	0.6314	0.573*
H39C	0.3030	0.5567	0.6327	0.573*
C40	0.347 (3)	0.728 (3)	0.6505 (15)	0.206 (19)*
H40A	0.4060	0.7523	0.6457	0.309*
H40B	0.3256	0.7398	0.6823	0.309*
H40C	0.3016	0.7465	0.6269	0.309*

Table S11: Geometric parameters (Å, °) for **5**.

Mn1—O1	2.10 (2)	C10—C11	1.44 (3)
Mn1—O6	2.110 (18)	O11—C35	0.80 (7)
Mn1—O4 ⁱ	2.16 (2)	C11—C12	1.45 (3)
Mn1—O10 ⁱⁱ	2.17 (2)	C11—H11	0.9500
Mn1—O5 ⁱ	2.290 (18)	O12—C38	1.22 (4)
Mn2—O11	2.03 (4)	C12—C13	1.40 (3)
Mn2—O9 ⁱⁱ	2.09 (3)	C12—H12	0.9500
Mn2—O6	2.11 (2)	C13—C17	1.36 (3)
Mn2—O2	2.17 (3)	C13—C14	1.39 (2)
Mn2—O12	2.22 (2)	C14—C15	1.34 (3)
Mn2—O13	2.23 (2)	C14—H14	0.9500
Mn2—C35	2.58 (7)	C15—C16	1.70 (3)
N1—C9	1.47 (4)	C16—H16A	0.9800

N1—C5	1.55 (3)	C16—H16B	0.9800
N1—H1	0.8800	C16—H16C	0.9800
N2—C9	1.22 (4)	C18—C19	1.53 (4)
N2—C10	1.35 (3)	C19—C20	1.32 (3)
N2—H2	0.8800	C19—C24	1.43 (3)
N3—C26	1.33 (3)	C20—C21	1.38 (3)
N3—C22	1.34 (3)	C20—H20	0.9500
N3—H3	0.8800	C21—C22	1.44 (3)
N4—C27	1.34 (3)	C21—H21	0.9500
N4—C26	1.45 (3)	C22—C23	1.39 (3)
N4—H4	0.8800	C23—C24	1.35 (3)
O1—C1	1.10 (4)	C23—C25	1.49 (3)
O2—C1	1.24 (4)	C24—H24	0.9500
O3—C9	1.24 (5)	C25—H25A	0.9800
O4—C17	1.16 (3)	C25—H25B	0.9800
O4—Mn1 ⁱⁱⁱ	2.16 (2)	C25—H25C	0.9800
O5—C17	1.41 (3)	C27—C32	1.28 (3)
O5—Mn1 ⁱⁱⁱ	2.290 (18)	C27—C28	1.39 (4)
O6—C18	1.29 (4)	C28—C29	1.48 (3)
C1—C2	1.60 (4)	C28—H28	0.9500
C2—C7	1.30 (3)	C29—C30	1.39 (3)
C2—C3	1.41 (3)	C29—H29	0.9500
C3—C4	1.43 (3)	C30—C31	1.36 (4)
C3—H3A	0.9500	C30—C34	1.60 (4)
C4—C5	1.45 (3)	C31—C32	1.47 (3)
C4—H4A	0.9500	C31—H31	0.9500
N5—C35	1.30 (6)	C32—C33	1.46 (3)
N5—C36	1.40 (4)	C33—H33A	0.9800
N5—C37	1.72 (6)	C33—H33B	0.9800
C5—C6	1.32 (4)	C33—H33C	0.9800
N6—C39	1.33 (6)	C35—H35	0.9500
N6—C38	1.36 (5)	C36—C37	1.99 (7)
N6—C40	1.43 (5)	C36—H36A	0.9800
C6—C8	1.39 (4)	C36—H36B	0.9800
C6—C7	1.43 (4)	C36—H36C	0.9800
O7—C18	1.46 (3)	C37—H37A	0.9800
C7—H7	0.9500	C37—H37B	0.9800
O8—C26	1.27 (3)	C37—H37C	0.9800
C8—H8A	0.9800	C38—H38	0.9500
C8—H8B	0.9800	C39—H39A	0.9800
C8—H8C	0.9800	C39—H39B	0.9800

O9—C34	1.30 (4)	C39—H39C	0.9800
O9—Mn2 ^{iv}	2.09 (2)	C40—H40A	0.9800
O10—C34	1.27 (4)	C40—H40B	0.9800
O10—Mn1 ^{iv}	2.17 (2)	C40—H40C	0.9800
C10—C15	1.43 (3)		
O1—Mn1—O6	108.6 (9)	C15—C16—H16A	109.5
O1—Mn1—O4 ⁱ	106.9 (8)	C15—C16—H16B	109.5
O6—Mn1—O4 ⁱ	133.7 (8)	H16A—C16—H16B	109.5
O1—Mn1—O10 ⁱⁱ	89.8 (8)	C15—C16—H16C	109.5
O6—Mn1—O10 ⁱⁱ	105.3 (7)	H16A—C16—H16C	109.5
O4 ⁱ —Mn1—O10 ⁱⁱ	103.7 (9)	H16B—C16—H16C	109.5
O1—Mn1—O5 ⁱ	96.4 (7)	O4—C17—C13	135 (4)
O6—Mn1—O5 ⁱ	89.4 (7)	O4—C17—O5	113 (4)
O4 ⁱ —Mn1—O5 ⁱ	57.8 (7)	C13—C17—O5	112 (4)
O10 ⁱⁱ —Mn1—O5 ⁱ	161.4 (8)	O6—C18—O7	117 (3)
O11—Mn2—O9 ⁱⁱ	87.5 (12)	O6—C18—C19	137 (4)
O11—Mn2—O6	94.7 (12)	O7—C18—C19	106 (3)
O9 ⁱⁱ —Mn2—O6	93.1 (8)	C20—C19—C24	122 (3)
O11—Mn2—O2	173.6 (13)	C20—C19—C18	131 (4)
O9 ⁱⁱ —Mn2—O2	90.7 (9)	C24—C19—C18	106 (3)
O6—Mn2—O2	79.2 (9)	C19—C20—C21	117 (3)
O11—Mn2—O12	93.7 (13)	C19—C20—H20	121.6
O9 ⁱⁱ —Mn2—O12	171.5 (9)	C21—C20—H20	121.6
O6—Mn2—O12	95.2 (8)	C20—C21—C22	124 (4)
O2—Mn2—O12	88.9 (10)	C20—C21—H21	118.2
O11—Mn2—O13	95.6 (12)	C22—C21—H21	118.2
O9 ⁱⁱ —Mn2—O13	84.0 (9)	N3—C22—C23	121 (4)
O6—Mn2—O13	169.2 (8)	N3—C22—C21	122 (4)
O2—Mn2—O13	90.4 (9)	C23—C22—C21	116 (4)
O12—Mn2—O13	87.5 (9)	C24—C23—C22	120 (3)
O11—Mn2—C35	14.3 (17)	C24—C23—C25	121 (3)
O9 ⁱⁱ —Mn2—C35	101.0 (14)	C22—C23—C25	119 (3)
O6—Mn2—C35	98.8 (12)	C23—C24—C19	120 (3)
O2—Mn2—C35	168.2 (14)	C23—C24—H24	120.0
O12—Mn2—C35	79.7 (14)	C19—C24—H24	120.0
O13—Mn2—C35	91.9 (12)	C23—C25—H25A	109.5
C9—N1—C5	133 (3)	C23—C25—H25B	109.5
C9—N1—H1	113.7	H25A—C25—H25B	109.5
C5—N1—H1	113.7	C23—C25—H25C	109.5
C9—N2—C10	125 (4)	H25A—C25—H25C	109.5

C9—N2—H2	117.3	H25B—C25—H25C	109.5
C10—N2—H2	117.3	O8—C26—N3	125 (4)
C26—N3—C22	132 (4)	O8—C26—N4	117 (4)
C26—N3—H3	114.2	N3—C26—N4	117 (4)
C22—N3—H3	114.2	C32—C27—N4	116 (5)
C27—N4—C26	133 (4)	C32—C27—C28	124 (5)
C27—N4—H4	113.5	N4—C27—C28	120 (4)
C26—N4—H4	113.5	C27—C28—C29	122 (4)
C1—O1—Mn1	117 (3)	C27—C28—H28	119.1
C1—O2—Mn2	139 (3)	C29—C28—H28	119.1
C17—O4—Mn1 ⁱⁱⁱ	101 (2)	C30—C29—C28	111 (3)
C17—O5—Mn1 ⁱⁱⁱ	88 (2)	C30—C29—H29	124.4
C18—O6—Mn1	103 (2)	C28—C29—H29	124.4
C18—O6—Mn2	129 (2)	C31—C30—C29	126 (4)
Mn1—O6—Mn2	108.0 (9)	C31—C30—C34	115 (4)
O1—C1—O2	126 (5)	C29—C30—C34	119 (4)
O1—C1—C2	118 (5)	C30—C31—C32	119 (4)
O2—C1—C2	115 (4)	C30—C31—H31	120.7
C7—C2—C3	129 (4)	C32—C31—H31	120.7
C7—C2—C1	116 (4)	C27—C32—C33	130 (4)
C3—C2—C1	115 (4)	C27—C32—C31	118 (4)
C2—C3—C4	106 (3)	C33—C32—C31	112 (4)
C2—C3—H3A	127.1	C32—C33—H33A	109.5
C4—C3—H3A	127.1	C32—C33—H33B	109.5
C3—C4—C5	126 (4)	H33A—C33—H33B	109.5
C3—C4—H4A	116.9	C32—C33—H33C	109.5
C5—C4—H4A	116.9	H33A—C33—H33C	109.5
C35—N5—C36	110 (4)	H33B—C33—H33C	109.5
C35—N5—C37	171 (5)	O10—C34—O9	132 (4)
C36—N5—C37	79 (4)	O10—C34—C30	109 (4)
C6—C5—C4	121 (5)	O9—C34—C30	118 (4)
C6—C5—N1	125 (4)	O11—C35—N5	159 (9)
C4—C5—N1	114 (3)	O11—C35—Mn2	39 (5)
C39—N6—C38	101 (6)	N5—C35—Mn2	161 (4)
C39—N6—C40	123 (6)	O11—C35—H35	100.7
C38—N6—C40	132 (5)	N5—C35—H35	100.7
C5—C6—C8	111 (5)	Mn2—C35—H35	63.0
C5—C6—C7	114 (5)	N5—C36—C37	58 (3)
C8—C6—C7	135 (5)	N5—C36—H36A	109.5
C2—C7—C6	124 (4)	C37—C36—H36A	107.1
C2—C7—H7	118.2	N5—C36—H36B	109.5

C6—C7—H7	118.2	C37—C36—H36B	143.4
C6—C8—H8A	109.5	H36A—C36—H36B	109.5
C6—C8—H8B	109.5	N5—C36—H36C	109.5
H8A—C8—H8B	109.5	C37—C36—H36C	55.7
C6—C8—H8C	109.5	H36A—C36—H36C	109.5
H8A—C8—H8C	109.5	H36B—C36—H36C	109.5
H8B—C8—H8C	109.5	N5—C37—C36	44 (2)
C34—O9—Mn2 ^{iv}	142 (3)	N5—C37—H37A	109.5
N2—C9—O3	133 (5)	C36—C37—H37A	66.5
N2—C9—N1	111 (5)	N5—C37—H37B	109.5
O3—C9—N1	117 (4)	C36—C37—H37B	117.6
C34—O10—Mn1 ^{iv}	114 (3)	H37A—C37—H37B	109.5
N2—C10—C15	125 (4)	N5—C37—H37C	109.5
N2—C10—C11	118 (4)	C36—C37—H37C	131.3
C15—C10—C11	117 (4)	H37A—C37—H37C	109.5
C35—O11—Mn2	127 (7)	H37B—C37—H37C	109.5
C10—C11—C12	112 (3)	O12—C38—N6	122 (5)
C10—C11—H11	124.1	O12—C38—H38	118.9
C12—C11—H11	124.1	N6—C38—H38	118.9
C38—O12—Mn2	116 (3)	N6—C39—H39A	109.5
C13—C12—C11	130 (3)	N6—C39—H39B	109.5
C13—C12—H12	114.8	H39A—C39—H39B	109.5
C11—C12—H12	114.8	N6—C39—H39C	109.5
C17—C13—C14	112 (3)	H39A—C39—H39C	109.5
C17—C13—C12	135 (4)	H39B—C39—H39C	109.5
C14—C13—C12	113 (3)	N6—C40—H40A	109.5
C15—C14—C13	121 (3)	N6—C40—H40B	109.5
C15—C14—H14	119.4	H40A—C40—H40B	109.5
C13—C14—H14	119.4	N6—C40—H40C	109.5
C14—C15—C10	127 (3)	H40A—C40—H40C	109.5
C14—C15—C16	124 (3)	H40B—C40—H40C	109.5
C10—C15—C16	109 (3)		

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

Table S12: Details of hydrogen bonds in compound **5**.

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
N1—H1 $\cdots$ O7 ^v	0.88	1.99	2.83 (3)	159
N2—H2 $\cdots$ O7 ^v	0.88	2.04	2.89 (3)	161

N3—H3...O5 ^{vi}	0.88	2.21	3.03 (3)	154
N4—H4...O5 ^{vi}	0.88	2.12	2.94 (3)	155

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

Powder X-ray diffractometry (PXRD)

Note: Powder X-ray diffractograms (PXRDs) were measured on a Bruker D2 Phaser with a *flat silicon*, low background sample holder. With this sample holder at $2\theta < \sim 10^\circ$ the X-ray beam spot is strongly broadened so that only a fraction of the reflected radiation reaches the detector, hence lower relative intensities are measured in this range. Further, texture effects due to preferred orientations of needle- or plate-shaped crystals on the flat sample will result in different relative intensities compared to the simulated diffractogram.

- PXRD of ligand H₂L1

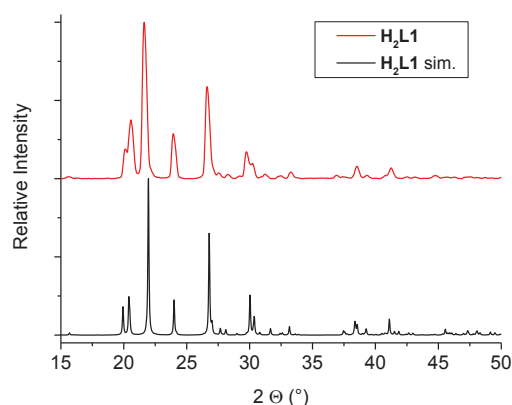


Figure S7: Experimental PXRD of compound H₂L1 (red) and the simulated diffractogram from the single crystal structure (black).

- PXRD of 1D-[Cd(L1)(DMF)₃] (**2**)

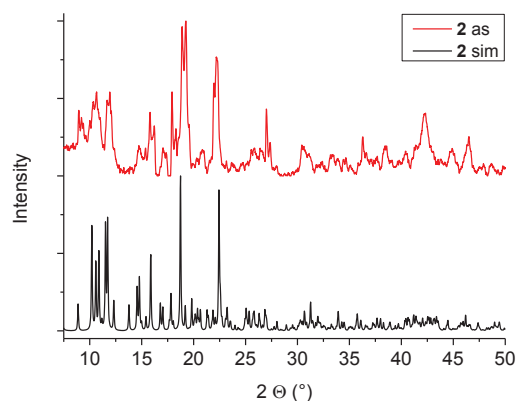


Figure S8: PXRDs of compound **2**. The simulated diffractogram is shown in black, a 1h-measurement of the as-synthesized sample without further purification is shown in red (**2 as**).

- PXRD of 3D-[Cd₂(L2)₂(DMF)₃] (**3**)

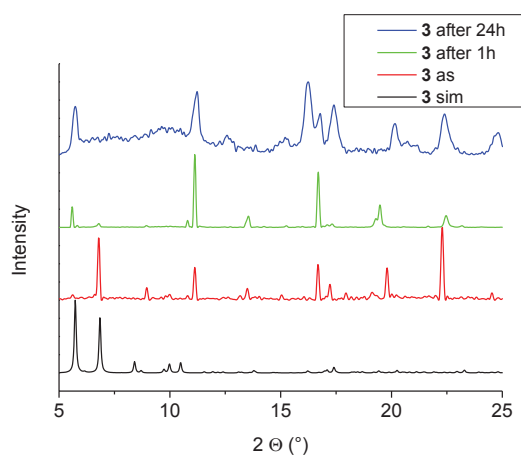


Figure S9: PXRDs of compound **3**. The simulated diffractogram is shown in black, a five-minute fast-measurement of the as-synthesized sample without further purification is shown in red (**3 as**), the same sample after a one hour diffraction measurement under ambient air is shown in green (**3 after 1h**) and the same sample measured after another 24 hours in air in blue (**3 after 24h**). For the difference in relative intensities between experimental and simulated PXRD see the note at the beginning of this section.

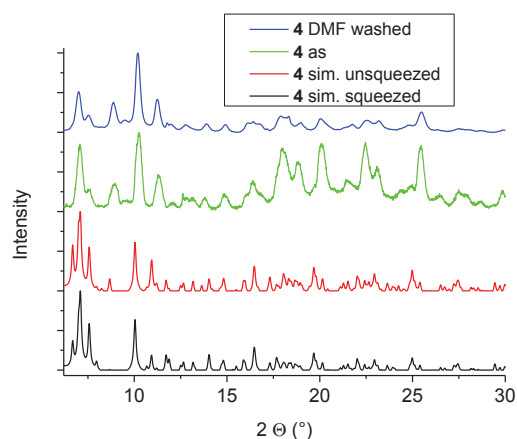


Figure S10: PXRDs of compound **4**. The simulated diffractogram based on SQUEEZE-treated and refined data set is shown in black, with the data set before SQUEEZE in red. The pre-SQUEEZE or "unsqueezed" data set had the DMF solvent electron density assigned as individual and partially occupied nitrogen (N) atoms. N atoms were chosen because of their in-between electron density between C and O in the $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ molecule. The diffractogram of the as-synthesized sample is shown in green (as) and the same sample after washed with DMF (DMF washed) in blue.

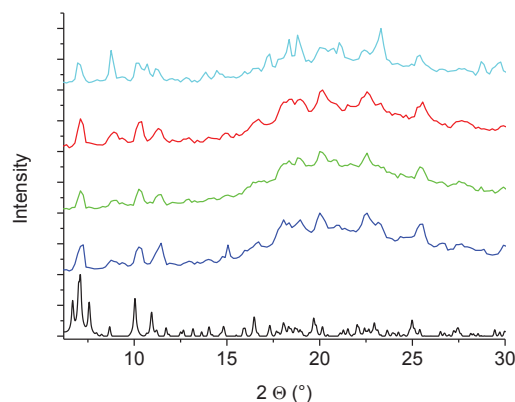


Figure S11: PXRDs from different synthesis batches of compound **4**. The simulated diffractogram is shown in black. Different batches of compound **4** are shown in blue, green, red and turquoise.

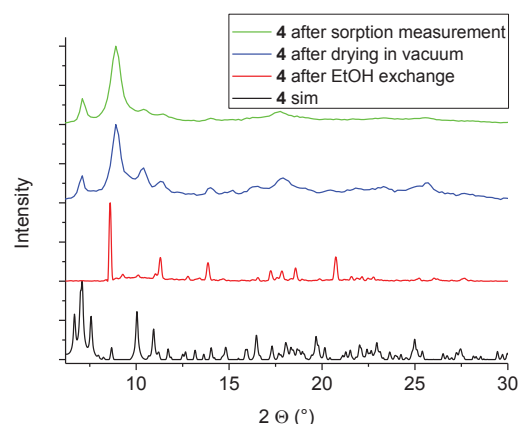


Figure S12: PXRDs of compound **4**. The simulated diffractogram is shown in black (**4** sim), a diffractogram of the sample after exchange of the solvent against ethanol over a time period of 5 days in red (**4** after EtOH exchange), a diffractogram of another sample after drying in vacuum at 120 °C for 12 h in blue (**4** after drying in vacuum) and PXRD of the same sample after the N₂-sorption measurement in green (**4** after sorption measurement).

3.2 Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption

Sebastian Glomb, Dennis Woschko, Gamall Makhoulfi, Christoph Janiak

Eingereicht bei ACS Applied Materials & Interfaces (Impact Faktor 2016: 7.5) am 24.07.2017.

Die Einführung einer Harnstoff R-NH-CO-NH-R-Gruppe als siebengliedriger Diazepinring im Zentrum von Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure führt zu einem Harnstoff-funktionalisierten Dicarboxylat-Linker (L1²⁻). Auf Basis des Linkers konnten vier neue Metall-organische Gerüstverbindungen dargestellt werden. Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel können Strukturen mit unterschiedlicher SBU erhalten werden. Verbindung **1** wird aus Dimethylformamid (DMF) synthetisiert und weist eine {Zn₄(μ₄-O)(O₂C-)₆}-SBU mit IRMOF-9 Topologie ([Zn₄(μ₄-O)(L1)₃]) auf, wohingegen durch die Synthese in Diethylformamid (DEF) ein 2D-Netzwerk mit einer {Zn₂(O₂C-)₄}-Schaufelrad-SBU ([Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF], Verbindung **2**) erhalten wird. Die Quervernetzung des 2D-Netzwerkes von **2** mit 4,4'-Bipyridin (bipy) oder 4,4'-Dipyridylethan (bpe) ergibt 3D-Netzwerke mit verzerrt-rhomboedrischer **pcu-a**-Topologie ([Zn₂(L1)₂(bipy)], **3** und [Zn₂(L1)₂(bpe)], **4**). Die 3D-Netzwerke **1**, **3** und **4** sind zweifach-interpenetriert mit ~50% Lösungsmittel gefülltem Leervolumen, wenn auch von scheinbar dynamisch-porösem Charakter. Das Harnstoff-funktionalisierte MOF **3** weist mit einer Aufnahme von 10.9 mmol·g⁻¹ (41 wt%) an SO₂ bei 293 K und 1 bar den bisher höchsten, beobachteten Wert für die SO₂-Aufnahme in MOFs auf. Die Verbindungen **3** und **4** adsorbieren 14.3 mmol·g⁻¹ (20 wt%) und 17.8 mmol·g⁻¹ (23 wt%) NH₃. Die Werte liegen ebenfalls in der Spitze der veröffentlichten Werte für die Aufnahme von Ammoniak in MOFs. Die Gasaufnahmekapazitäten folgen der spezifischen Porosität der Gerüstverbindungen in Kombination mit der Porenöffnungsgröße und den Affinitätskonstanten aus Anpassungen der Adsorptionsisothermen.

Anteile an der Veröffentlichung:

- Das Konzept, die experimentellen Arbeiten, die Analytik, mit Ausnahme der Einkristallstrukturmessungen sowie der NH_3 -Sorptionsisothermen, und das Aufarbeiten der Ergebnisse.
- Schreiben des Manuskripts und Erstellen der Abbildungen und Tabellen. Korrekturen erfolgten durch Herrn Prof. Christoph Janiak.
- Die Berechnungen zu den Porenvolumen erfolgten durch Herrn Prof. Christoph Janiak.
- Die Einkristallstrukturmessungen und Strukturlösungen wurden von Herrn Gamall Makhloufi durchgeführt.
- Die NH_3 -Sorptionsisothermen wurden von Herrn Dr. Christian Reichenbach bei der QUANTACHROME GmbH & Co. KG Niederlassung in Leipzig durchgeführt.
- Herr Dennis Woschko hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit am Projekt zeitweise mitgewirkt

Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption

Sebastian Glomb, Dennis Woschko, Gamall Makhoulfi, Christoph Janiak*

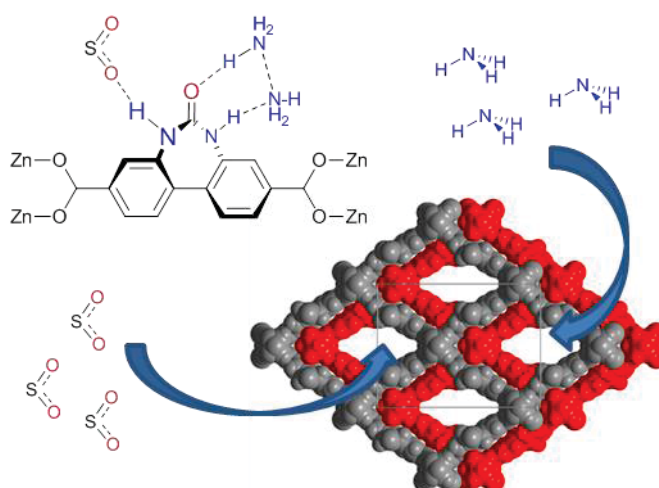
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author:

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

Abstract

Introduction of a urea R-NH-CO-NH-R group as a seven-membered diazepine ring at the center of 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid leads to a urea-functionalized dicarboxylate linker (L¹²⁻) from which four zinc metal-organic frameworks (MOFs) could be obtained, having a {Zn₄(μ₄-O)(O₂C-)



} SBU and IRMOF-9 topology (compound [Zn₄(μ₄-O)(L1)₃], **1**, from dimethylformamide, DMF) or a {Zn₂(O₂C-)₄} paddle-wheel SBU in a 2D-network (compound [Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF], **2**, from diethylformamide, DEF). Pillaring of the 2D-network of **2** with 4,4'-bipyridine (bipy) or 4,4'-dipyridylethane (bpe) gives 3D frameworks with rhombohedrally distorted **pcu-a** topologies ([Zn₂(L1)₂(bipy)], **3** and [Zn₂(L1)₂(bpe)], **4**, respectively). The 3D-frameworks **1**, **3** and **4** are 2-fold interpenetrated with ~50% solvent accessible volume, albeit of apparently dynamic porous character, such that that N₂ adsorption at 77 K does not occur, while H₂ at 77 K (up to ~1 wt%) and CO₂ at 293 K (~5 wt%) are adsorbed with large hystereses in these flexible MOFs. The urea-functionalized MOF **3** exhibits an uptake of 10.9 mmol·g⁻¹ (41 wt%) of SO₂ at 293 K, 1 bar, which appears to be the highest value observed, so far. Compound **3** and **4** adsorb 14.3 mmol·g⁻¹ (20 wt%) and 17.8 mmol·g⁻¹ (23 wt%) NH₃, respectively, which is at the top of reported values. These

high uptake values are traced to the urea functionality and its hydrogen-bonding interactions to the adsorbents. The gas uptake capacities follow the specific porosity of the frameworks, in combination with pore aperture size and affinity constants from fits of the adsorption isotherms.

Keywords: MOFs, metal-organic frameworks; urea-functionalized linker; sulfur dioxide sorption; ammonia sorption; interpenetration; hydrogen bonding; gas sorption.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are potentially porous, crystalline and extended organic-inorganic hybrid compounds build from metal nodes and bridging organic linkers.¹ MOFs have attracted widespread research interest because of their high surface area, tailorable porosity and tunable composition. They promise, among others, applications in small molecule adsorption, storage and separation,^{2,3,4,5,6} catalysis,^{7,8} sensing,^{9,10} drug delivery¹¹ and heat transformation.¹²

Flexible or soft porous networks belong to the so called third-generation of porous coordination polymers (PCPs). They have gained much attention because of their interesting flexible and dynamic behavior.^{13,14,15} Third generation PCPs show a reversible dynamic response dependent on external stimuli, such as changes in pressure¹⁶ or temperature¹⁷ or even in the presence/absence of specific guest molecules. As a result of these properties, potential applications for flexible MOFs are in the selective gas adsorption/ separation or chemical sensing.¹⁰ Consequently, it is of significant importance to judiciously functionalize the pore surface of MOFs¹⁸ with selective functional groups for enhanced gas selectivity.¹⁹

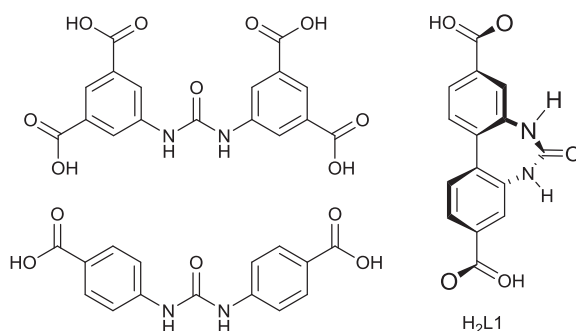
Of interest would be the separation of harmful gases, such as SO₂, NH₃, H₂S which are, for example, <1% impurities in biogas by a continuous membrane process. Some MOFs, albeit largely unfunctionalized, have been investigated for their selectivity in the gas and liquid separations of compounds considered harmful, such as alcohols, benzothiophene or naphthalene.^{20,21,22} Many such harmful compounds have H-bond donor and/or acceptor functions.

Studies for the use of MOFs in the separation of harmful gases, especially sulfur dioxide (SO₂), are relatively rare in the literature. In 2008, Britt et al. investigated the performance of MOF-5, IRMOF-3, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-62 with respect to the dynamic adsorption capacity for eight harmful gases like sulfur dioxide, ammonia, carbon monoxide etc.²³ In 2009, Fernandez et al. described the adsorption capacity of a flexible fluorinated metal-organic framework (FMOF) for the gases SO₂, H₂S and CO₂. It was found, that the maximal adsorption capacity for SO₂ at 1 bar is 2.5 mmol/g (13.8 wt %).²⁴ Glover et al. investigated the dynamic adsorption capacity for

NH₃, SO₂ and NCCl with M-MOF-74 (M = Zn, Co, Ni, Mg) in 2011.²⁵ In 2012, Yang et al. studied the mechanism of CO₂ and SO₂ adsorption in the hydroxyl-group containing framework NOTT-300 by powder x-ray diffraction and inelastic neutron scattering. Although NOTT-300 shows no significant uptake for H₂ and N₂ at 77 K or Ar at 87 K, the maximum capacity for SO₂ at 273 K and 1.0 bar is 8.1 mmol/g (34.1 wt%).²⁶

In 2013, the selective adsorption of SO₂ into two microporous frameworks [M(bdc)(ted)_{0.5}] (M = Ni, Zn; bdc = 1,4-benzenedicarboxylate; ted = triethylenediamine) was studied by a combination of volumetric adsorption and DFT-calculations. The uptake of SO₂ was to be found to be 9.97 mmol/g (39.0 wt%) at a pressure of 1.13 bar.²⁷ Furthermore, the stability of the MOFs MIL-125 and MIL-125-NH₂ was investigated by exposure to SO₂ under dry, humid and aqueous environments, together with the SO₂ coordination mode and the influence of exposure to SO₂ on the sorption properties for CO₂ and N₂.^{22,28,29}

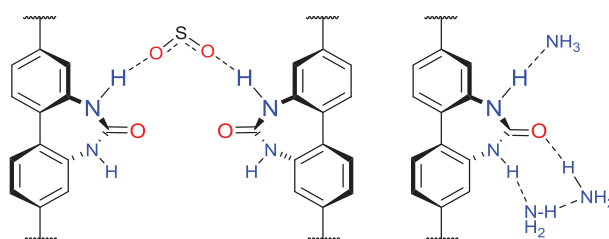
Recently, urea-functionalized ligands such as 5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalic acid and 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoic acid (Scheme 1) have been employed in the synthesis of nanoporous MOFs NU-601³⁰ and TMU-18, -19 and -31, respectively.³¹ The combination of a symmetrical urea tetracarboxylate strut (Scheme 1), 4,4'-bipyridine and Zn(NO₃)₂·6H₂O under solvothermal conditions afforded the microporous MOF NU-601 which acts as effective hydrogen-bond-donor catalyst for Friedel-Crafts reactions between pyrroles and nitroalkenes, whereas a homogeneous urea was much less active.³⁰



Scheme 1. Urea-functionalized linkers used in MOF synthesis and the linker 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylic acid (H₂L1) used in this work.

The deprotonated form of the ligand 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylic acid (H₂L1) is a urea-functionalized variant of the well-known ligand biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, which is often used in MOF-syntheses.³² To the best of our knowledge, the linker H₂L1 has not been synthesized, therefore could not have

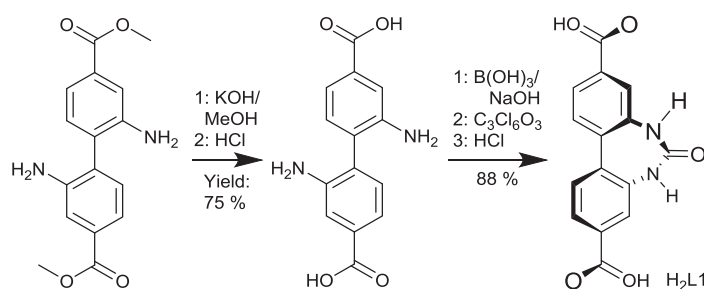
been used in MOF chemistry until now. The rigid H₂L1 linker avoids the often disadvantageous flexibility of the other urea-functionalized linkers depicted in Scheme 1. Here we show in a proof-of-concept study the use of the new rigid urea-functionalized the dibenzo-diazepine-dicarboxylate ligand L¹²⁻ for the construction of porous MOFs either as single-ligand or in mixed-ligand networks with the dipyridyl ligands 4,4'-bipyridine (bipy) or 4,4'-dipyridylethane (bpe) as well as the utilization of these urea-MOFs for the high uptake of gaseous sulfur dioxide and ammonia. The urea functionality should be well suited for the interaction with SO₂, NH₃ and related molecules. Such interaction could take place between two diazepine units in the voids of a MOF (Scheme 2).



Scheme 2. Schematic representation of the envisioned o H-bonding interaction of SO₂ or NH₃ for the choice of urea-functionalized linkers.

2. Results and Discussion

The ligand H₂L1 was synthesized from 2,2'-diamino-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dicarboxylic acid³³ and triphosgene in a buffer system of boric acid and sodium hydroxide in water/THF in good yields (Scheme 3).

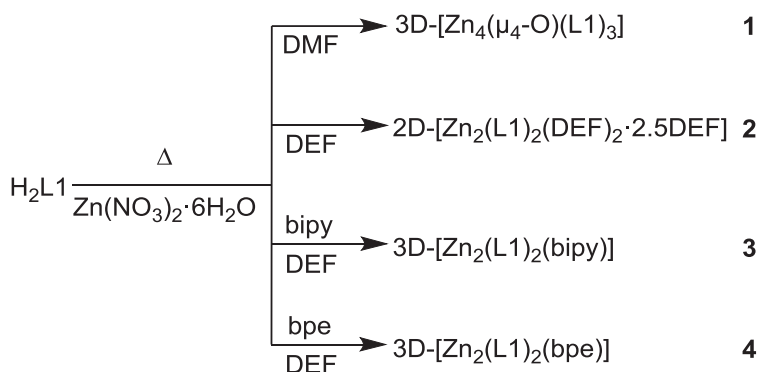


Scheme 3. Syntheses scheme of the ligand 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylic acid (H₂L1).

The zinc-ligand framework compounds **1-4** could be crystallized from the solvothermal reaction of the linker H₂L1 in dimethyl- or diethylformamide, (DMF or DEF) with zinc nitrate hexahydrate, either as homoleptic-linker networks (**1**, **2**) or in the presence of 4,4'-bipyridine (bipy) and 4,4'-dipyridylethane (bpe) as heteroleptic-linker networks

(**3**, **4**) (Scheme 4). The solvothermal reaction of equimolar amounts of H₂L1 with Zn(NO₃)₂·6 H₂O in dimethylformamide (DMF) resulted in visually identical colorless-yellowish cubic crystals of composition 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] (**1**) (Figure S11, Supp. Info.). When the reaction was carried out in diethylformamide (DEF) colorless-yellowish cubic crystals with the composition of 2D-[Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF] (**2**) were obtained (Fig. S12, Supp. Info.).

The reaction in DEF with the addition of 4,4'-bipyridine (bipy) and 4,4'-dipyridylethane (bpe) resulted in colorless-yellow crystals (Fig. S16 and S17, Supp. Info.) with the composition [Zn₂(L1)₂(bipy)] (**3**) and [Zn₂(L1)₂(bpe)] (**4**). The reproducibility of the syntheses of **1**, **3** and **4** was ensured by repeated preparations also on different scales and with different stoichiometric ratios. From the tested various stoichiometric ratios the highest yield and the most uniform crystals were found with a slight excess of the metal salt and a high excess of the co-ligand (molar ratio 4 : 2 : 16; Zn(NO₃)₂·6 H₂O : H₂L1 : bipy/bpe) in case of **3** and **4**.



Scheme 4. Overview on the syntheses and formulae of compounds **1-4** from the reactions of H₂L1 with Zn(NO₃)₂·6 H₂O. Only the found and refined solvent molecules are given in the formulae. All four frameworks possess solvent accessible voids. The electron density contribution of additional solvent of crystallization was included in the recovered number of electrons in the voids by the SQUEEZE routine in PLATON (cf. Table).³⁴

The infrared spectra of the synthesized MOFs and their corresponding linkers are shown in Fig. S7 in the Supp. Info. The shifts of the signals for the C=O vibrations at 1420 cm⁻¹ and 1377 cm⁻¹ to lower wave number indicate the complete deprotonation of the H₂L1 linker to the dicarboxylate, L1²⁻ form and the carboxylate coordination to the zinc atoms.

The thermal stability of the metal-ligand compounds was analyzed by thermogravimetric analysis in the range between 75 °C and 600 °C (Figure S8). In the range up to 200 °C, the solvent of crystallization is evaporated. Then, following a short plateau,

after 320-350 °C the linker decomposition occurs and the diazepine-urea-functionalized frameworks have a thermal stability similar to the amide-functionalized MOFs of Keceli et al.³³

Crystal structure of 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] (**1**)

The reaction of H₂L1 with Zn(NO₃)₂·6 H₂O (eq. 1:4) in dimethylformamide resulted in yellow cubic crystals of composition 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃]. Compound **1** crystallizes in the trigonal crystal system with the space group R⁻3c. The structure of 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] corresponds to the structure of doubly-interpenetrated IRMOF-9 where the {Zn₄(μ₄-O)} clusters or secondary building units (SBUs) are connected with the 4,4'-biphenyl-dicarboxylate linker.³⁵ Due to the different space group of IRMOF-9 in orthorhombic *Pnnm* the two structures are not isomorphous but isorecticular. The asymmetric unit of compound **1** consists of two crystallographically different ligands L1²⁻ (as in IRMOF-9) and four zinc atoms as well as two oxido oxygen atoms (Figure 1a). The latter four Zn and two O²⁻ atoms form two crystallographically different {Zn₄(μ₄-O)} clusters, both lying on the three-fold rotoinversion axis, passing through the Zn1-O and the Zn4-O axis.

The tetranuclear {Zn₄(μ₄-O)(O₂C-) ₆} SBU is as seen in MOF-5 (IRMOF-1) and the other IRMOF-*n* structures.^{35,36} Four zinc atoms surround a central μ₄-oxido oxygen atom in tetrahedral fashion (Figure 1b), that is, the four zinc atoms form the vertices of a tetrahedron with a μ₄-O atom at its center. The six edges of the Zn₄(μ₄-O)-tetrahedron are spanned by the carboxylate groups of the linker so that the -CO₂ carbon atoms form the vertices of an octahedron. There are two crystallographically different linkers L1²⁻ in **1**.

The {Zn₄(μ₄-O)} clusters are situated at the vertices of a cube and bridged by the linker molecules along the edges (Figure 1c). The extended bridging action yields a three-dimensional **pcu-a** network, albeit with small potential voids due to interpenetration (Figure 2).

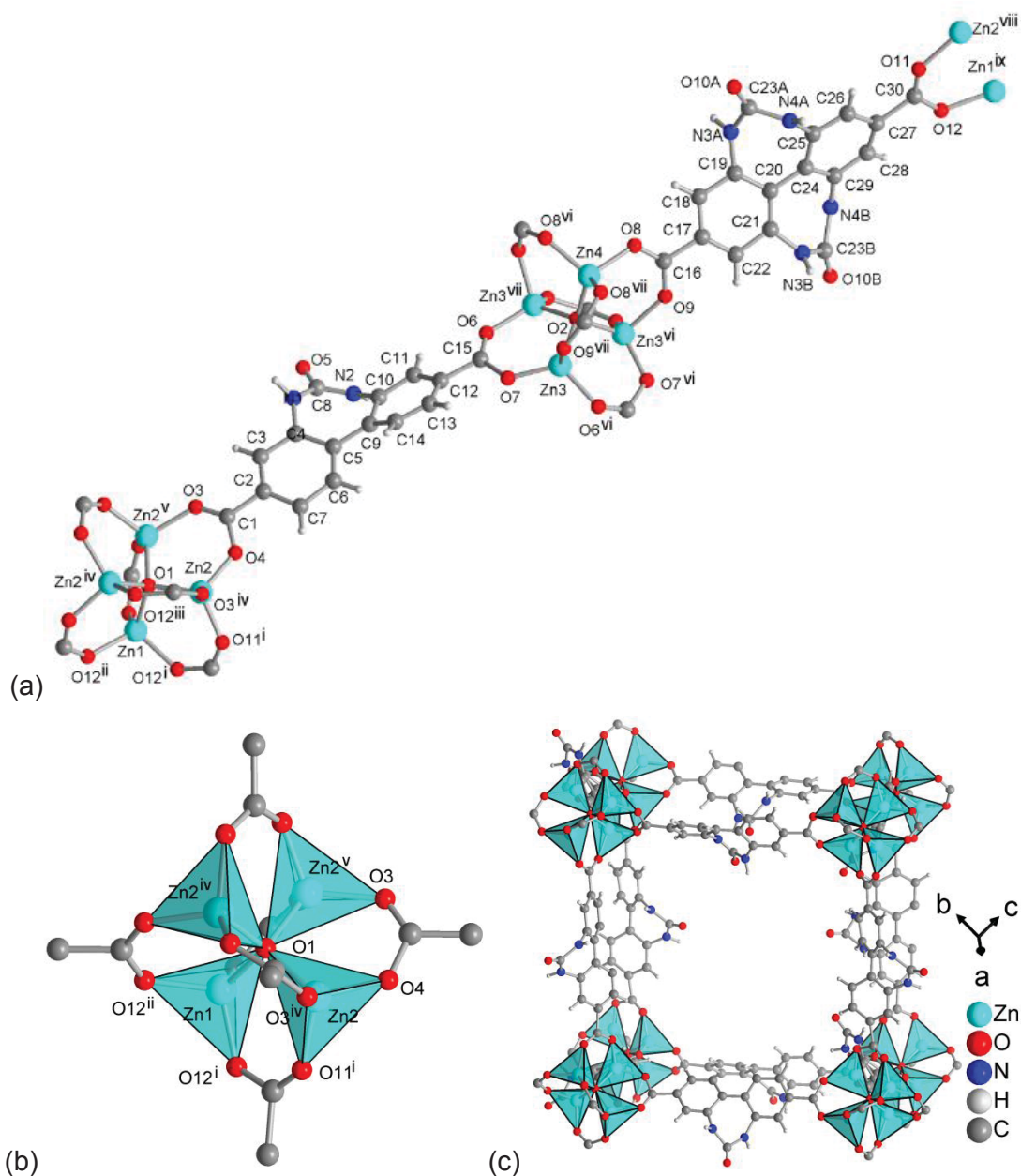


Figure 1. (a) Extended asymmetric unit of compound 1; (b) One of the crystallographic unique $\{Zn_4(\mu_4-O)(O_2C-)_6\}$ SBU in 1; (c) Cubic arrangement of metal clusters and linker in compound 1 (the orientation disorder of linker 2 has been removed for clarity). For selected bond lengths and angles as well as symmetry transformations see Table S1 in Supp. Info. For a note on the inherent linker disorder see Section 3 in Supp. Info.

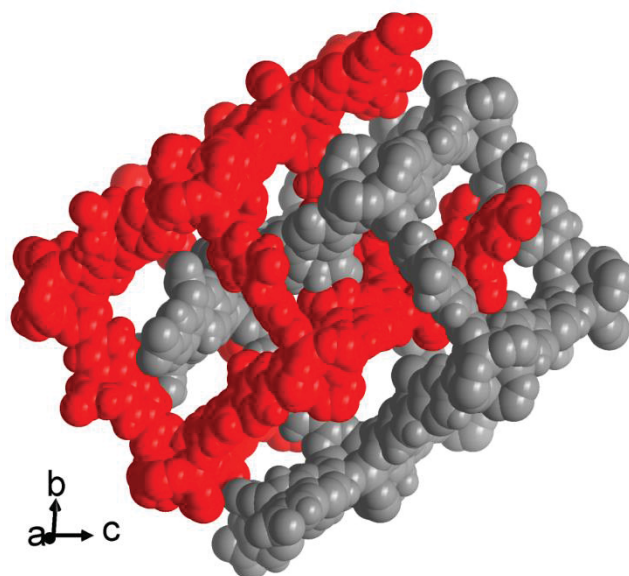


Figure 2. Interpenetration in **1**. For clarity, the interpenetrated networks (in space-filling mode) are presented in different color (red and grey).

The 3D-network of **1** is two-fold interpenetrated (Figure 2), akin to the structure of IRMOF-9, but in **1** both networks are connected to each other through complementary N-H $\cdots$ O hydrogen bonds between two amide moieties in the well-known head-to-tail or $R_2^2(8)$ motif in the Etter-notation (Figure 3, Table S2 in Supp. Info).³⁷ From the simple space-filling representation of the interpenetrated network as in Fig. 2 one may get the impression of a porous 3D system with straight, albeit narrow channels along the *a* and *b* and the diagonal directions. A closer inspection, which takes into account the solvent accessible surface, reveals a curved worm-hole like channel structure (see below).

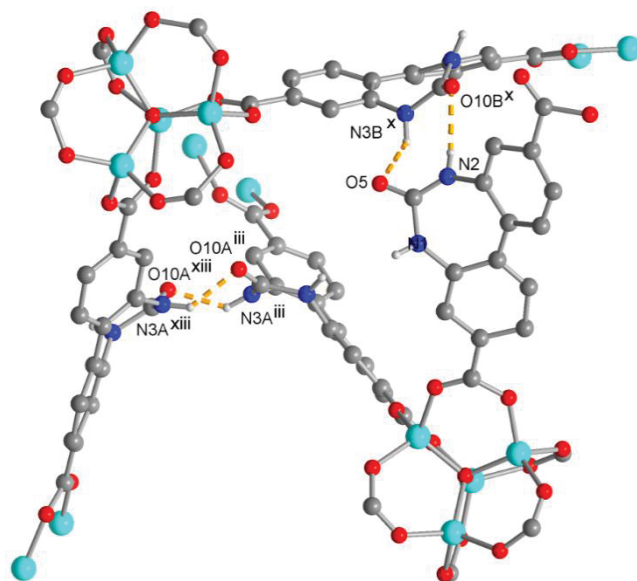


Figure 3. H-bonds between amide moieties from the urea groups of the interpenetrating networks in **1**. See Table S2 in Supp. Info. for details. Symmetry transformations (iii) $-y+4/3, -x+2/3, z+1/6$; (x) $x-y+1, x, -z+1$; (xiii) $1-x, 1-y, 1-z$.

The powder X-ray diffractogram (PXRD) of the as-synthesized bulk material of **1** is in good agreement with the diffractogram simulated from the single crystal structure and the structure retained after the supercritical drying and the following sorption measurements with nitrogen and carbon dioxide (Figure 4). For the representative nature and phase purity it is crucial to be aware that the simulated diffractograms were derived from crystal data where the considerable amount of solvent-derived electron density in the voids had been removed by the SQUEEZE option in PLATON (cf. Table 1; see Section 8 in Supp. Info.).³⁴

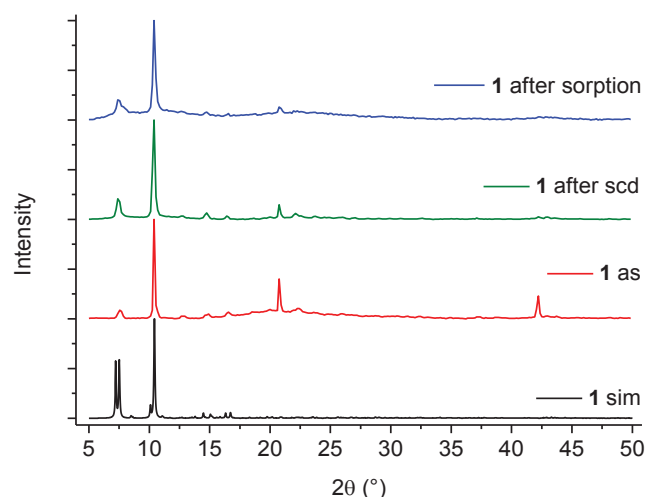


Figure 4. PXRDs of compound **1**. The simulated diffractogram (black) matches the peak positions of the PXRD of the as-synthesized (as) sample (red), after supercritical drying (scd, green) and after the N₂-, H₂- and finally CO₂-sorption measurements (blue).

2.3 Crystal structure of compound [Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF] (**2**)

The exchange of the reaction solvent from dimethylformamide to diethylformamide (DEF) can be a possibility to obtain the non-interpenetrated framework of compound **1** as described in the literature for IRMOFs.³⁸

The reaction of H₂L1 with Zn(NO₃)₂·6 H₂O in diethylformamide results in yellowish, cubic crystals (Fig. S11) of composition [Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF]. Compound **2** crystallizes in the monoclinic crystal system with the non-centrosymmetric space group P2₁. The asymmetric unit of **2** (Figure 5a) consists of two independent formula units each with two ligands L1²⁻, two zinc atoms as well as two diethylformamide ligands. As part of the asymmetric unit also five DMF crystal solvent molecules could be found (Fig. S13). The SBU in compound **2** possesses a paddle-wheel structure where each {Zn(O₂C-)₄} SBU is surrounded by four bridging ligands in square-planar fashion to form a two-dimensional square-planar **sql** network (Figure 5b). The coordination sphere on each Zn²⁺-ion is completed by a coordinated DEF molecule to a square-pyramidal coordination (Figure 5c). A paddle-wheel SBU with Zn is also found for Zn frameworks with the shorter terephthalate ligand in 2D-[Zn₂(bdc)₂(H₂O)₂] (Figure S14 in Supp. Info.),³⁹ in 2D-[Zn₂(bdc)₂(dabco)]⁴⁰ and in 2D-[Zn(bpdC)(DMSO)].⁴¹

Along the *a* direction in the **sql** net the urea groups are all oriented to same side of the net plane, in the *b* direction the orientation is then to the opposite side, that is, down along *a*, up along *b* with respect to the drawing in Figure 5c.

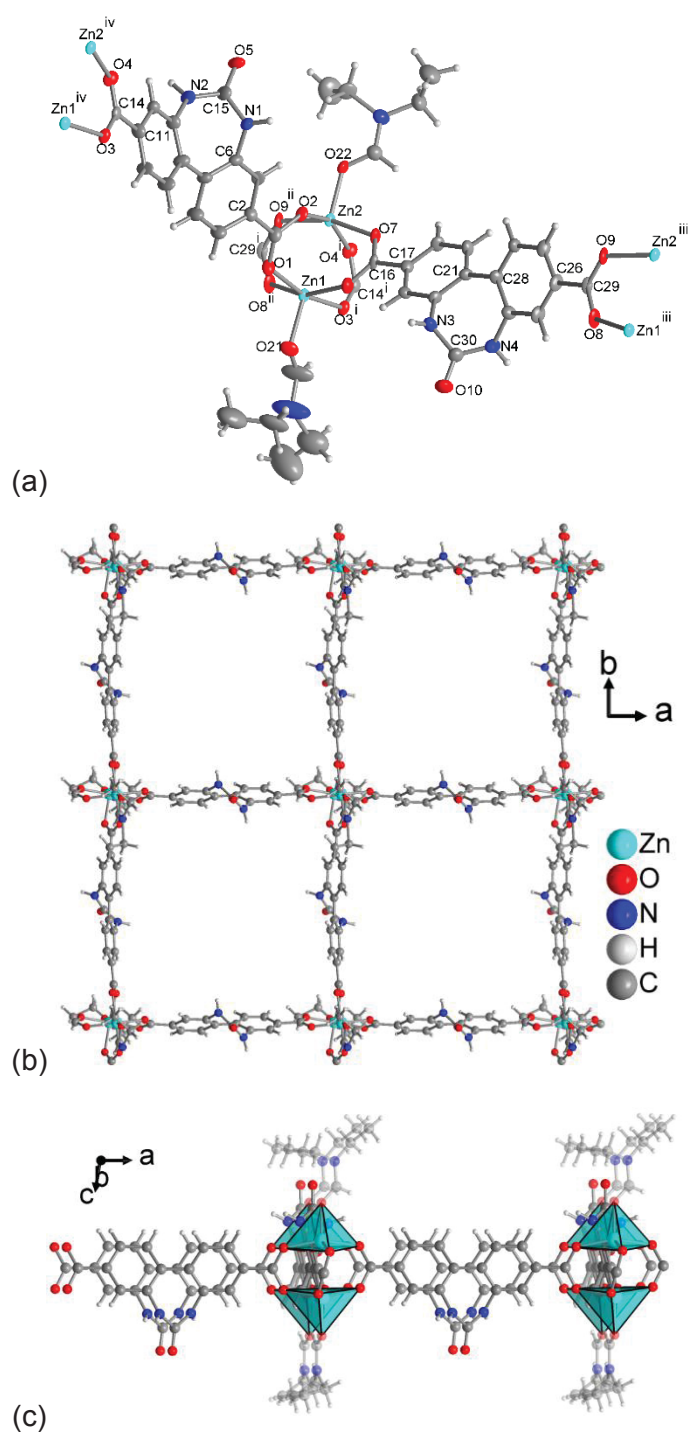


Figure 5. (a) Thermal ellipsoid plot (50%) of one of the independent formula units in the asymmetric unit in $2D\text{-}[\text{Zn}_2(\text{L1})_2 \cdot 2.5 \text{ DEF}]$, **2** (symmetry transformations: i = x, -1+y, z; ii = -1+x, y, z; iii = 1+x, y, z; iv = x, 1+y, z). For selected bond lengths and angles see Table S3 in Supp. Info. (b) Top view of a single two-dimensional **sqI** network in compound **2**. Edge lengths are 15.2 Å and diagonals are 21.4 Å between centers of {Zn₂} nodes. (c) Side view of the fully planar **sqI** network with the coordination around Zn depicted as square-pyramidal polyhedron (DMF ligands are shown semi-transparent).

Each crystallographically independent formula unit gives rise to its own **sql** net. Two nets from the same formula unit are related by a two-fold rotoinversion axis and stacked to a 2-net A-A' slab (Figure 6a). A-A' and B-B' Slabs from the two different formula units (A, B) are packed along the *c* axis in an A-A' B-B' sequence (Figure 6b). The arrangement of all adjacent 2D nets along the *c* direction is staggered so that the zinc paddle wheel clusters are located above and below the voids of the next layer with the DEF ligands point into these voids (Figure 6a). This relative net orientation is akin to a 'tongue-and-groove' motif (Figure 6b).⁴²

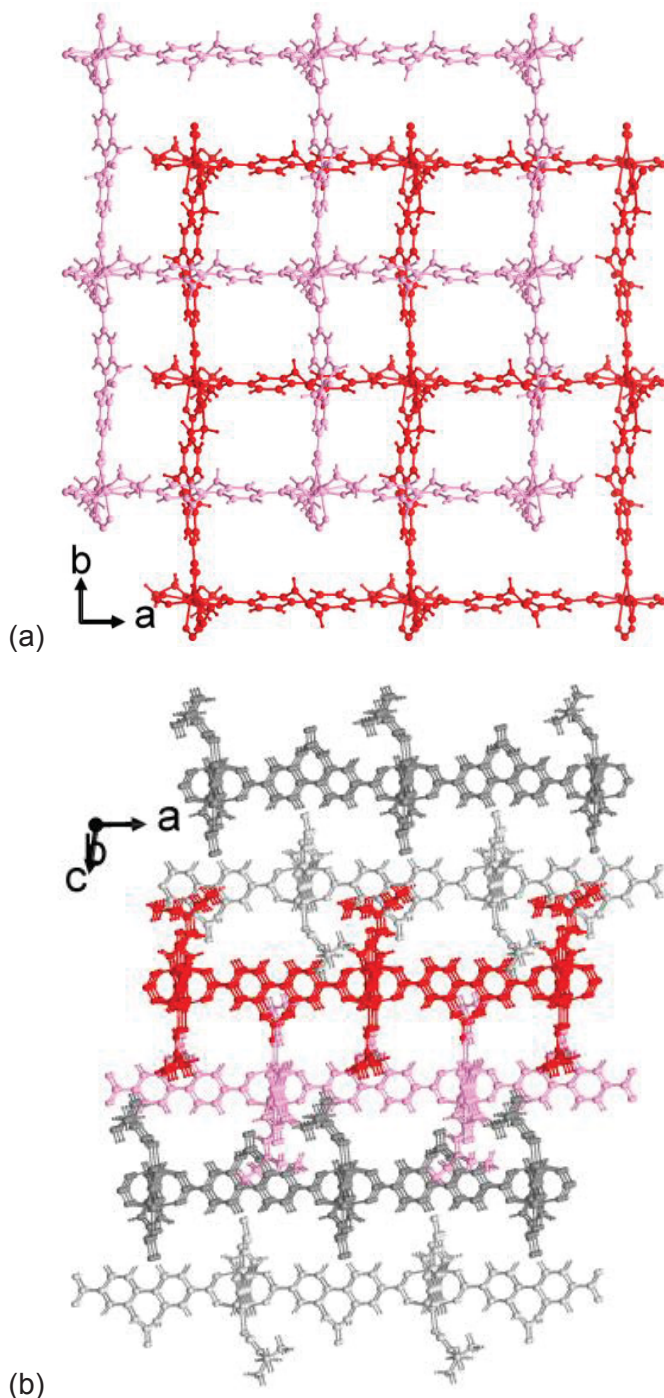


Figure 6. (a) Stacking of two adjacent and symmetry-related 2D nets from the same formula unit in **2** to a 2-net A-A' slab (colored in red and pink). (b) A-A' B-B' sequence

of slabs from the two different formula units (differentiated by reddish and greyish coloring) along the *c* direction. The found DMF solvent of crystallization in the voids is not shown.

Adjacent stacked nets are oriented by complimentary hydrogen bonds between the amide moieties with the $R_2^2(8)$ motif³⁷ (Figure 7). In the structure of **2** all linkers are of *P* configuration in the investigated crystal. We suggest that the case of spontaneous resolution is induced by these amide-amide hydrogen bonds. The remaining voids in **2** are filled with DEF molecules. The five different DEF molecules which have been found and refined are mostly N-H $\cdots$ O hydrogen bonded to the $L1^{2-}$ ligands (Figure S15, Supp. Info.).

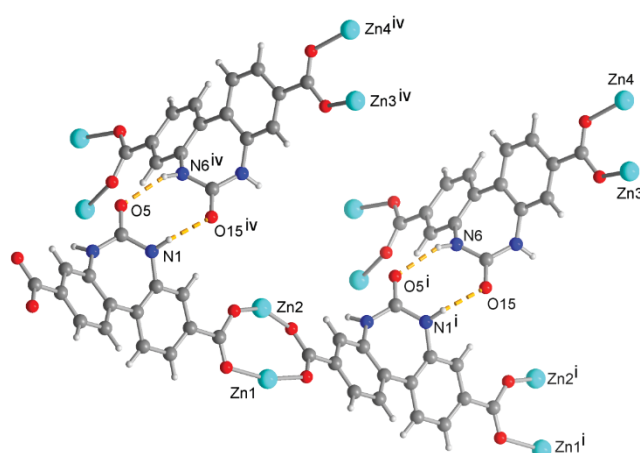


Figure 7. Inter-net hydrogen bonds in $[Zn_2(L1)_2(DEF)_2 \cdot 2.5 DEF]$, **2**. See Table S4 in Supp. Info for details. The Zn-coordinated DEF molecules have been omitted for clarity.

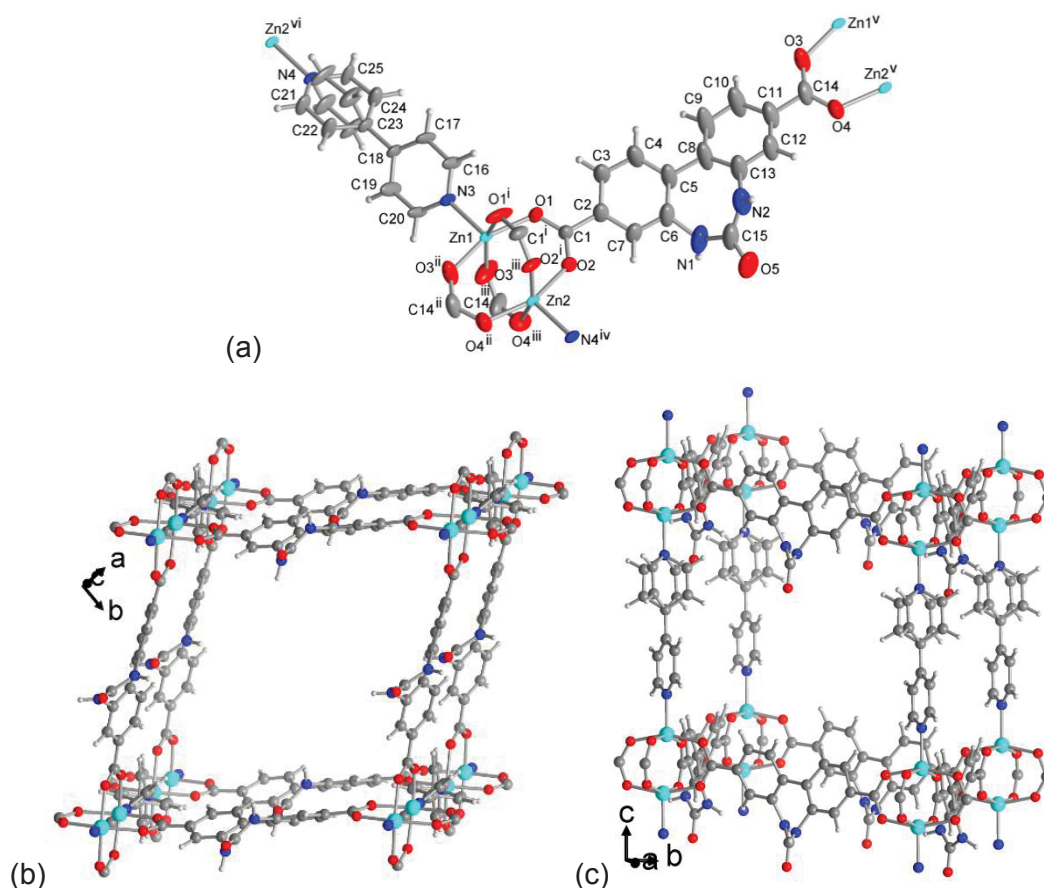
The powder X-ray diffractogram (PXRD) for the as-synthesized sample is in good agreement with the pattern from the simulated structure (Figure S20).

2.4 Crystal structure of compound $[Zn_2(L1)_2(bipy)]$ (**3**)

To construct a three-dimensional network from the 2D structure of compound **2**, the two dimethylformamide molecules at the axial positions of the zinc paddle-wheel cluster need to be formally replaced with bridging ligands, such as 4,4'-bipyridine (bipy) or 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe). The reaction of H_2L1 with $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ and 4,4'-bipyridine in a 1:4:2 molar ratio in diethylformamide gives yellowish, cubic crystals (Fig. S16) of composition $[Zn_2(L1)_2(bipy)]$. It was also tried to use 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco, triethylenediamine) as bridging ligand but due the low solubility of dabco in DEF no clear solution could be achieved, not even at elevated temperatures at 120 °C, and no crystal growth from the reaction mixture has been detected.

The connection or pillaring of neutral 2D Zn-biphenyl-4,4'-dicarboxylate- $[\text{Zn}(\text{bpdc})]$ networks with neutral di-pyridyl or other di-nitrogen donor ligands has been seen before, e.g., in $[\text{Zn}_2(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{dib})]_n$ (L = dibenzothiophene-5,5'-dioxide-3,7-dicarboxylate, dib = 1,4-di(1H-imidazol-1-yl)-butane); $[\text{Zn}_2(\text{bpdc}(\text{NO}_2))_2(\text{dabco})]_n$ ($\text{bpdc}(\text{NO}_2)$ = 2-nitro-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dicarboxylate; dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane), $\{[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{azpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ and $\{[\text{Zn}_3(\text{bpdc})_3(\text{azpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DEF}\}_n$ (azpy = 4,4'-azobipyridine).^{43,44,45,46} Dau et al. investigated the formation of the three-dimensional MOF structure 3D- $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bipy})]$ (BMOF-1-bpdc) constructed from a zinc paddle-wheel unit having used dimethylformamide as solvent for the syntheses of these networks.⁴⁶

Compound **3** crystallizes in the monoclinic crystal system with the space group C2/m . The asymmetric unit (Figure 8a) consists of one urea ligands L1^{2-} , two half occupied zinc atoms and one half occupied 4,4'-bipyridine molecule. Compound **3** possesses the same zinc paddle-wheel SBU which forms a 2D **sql** substructure with the bridging L1^{2-} ligand as in compound **2**. Bridging 4,4'-bipyridine ligands in the axial positions of the $\{\text{Zn}_2\}$ handles then lead to a pillaring, that is, connect the $\{\text{Zn}_2(\text{L1})_2\}$ subnet to a 3D network of rhombohedrally distorted **pcu-a** topology (Figure 8b). The coordination environment of each Zn^{2+} -ion is again a square-pyramid.



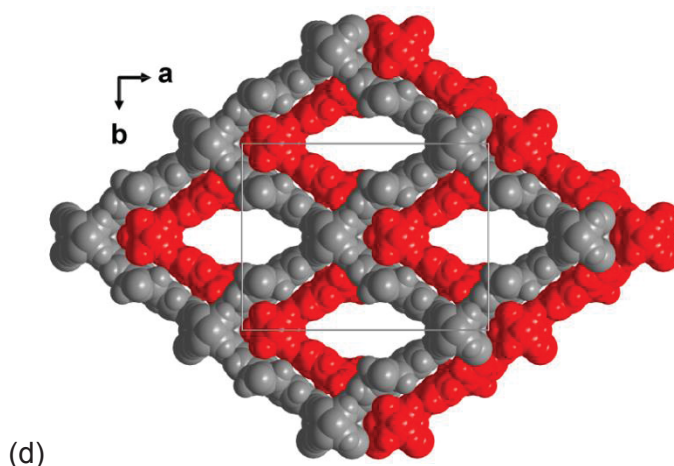


Figure 8. (a) Thermal ellipsoid plot (50%) of the extended asymmetric unit of compound **3** (symmetry transformations: i = x, -y+1, z; ii = -1/2+x, -1/2+y, z; iii = -1/2+x, 3/2-y, z; iv = x, y, -1+z; v = 1/2+x, 1/2+y, z; vi = x, y, z+1.). The two zinc atoms Zn1 and Zn2 sit on special positions of a mirror plane with occupation factors of 0.5. One of the pyridyl rings is crystallographically disordered by this dissecting mirror plane, while the other pyridyl lies in the mirror plane. For a note on the inherent L1 linker disorder see Supp. Info. For selected bond lengths and angles see Table S5 in Supp. Info. (b,c) Section of three-dimensional, rhombohedrally distorted **pcu-a** type network of compound **3**, viewed along two directions: (b) in accordance to the space-filling view in (d), (c) to illustrate the bipy pillaring. Distances between Zn atoms are 15.0 Å along the L1-edges and 11.0 Å along the bipy-edges. (d) Interpenetration in **3** with the two networks (in space-filling mode) colored red and grey (cell-edges superimposed).

Due to the large cavities, two-fold interpenetration of the three-dimensional network takes place. From this interpenetration only channels along the c-axis of elliptical cross-sections with diagonals of $5 \times 12 \text{ Å}^2$ (estimated from the van-der-Waals surface) are left (Figure 8c), while the openings in the other directions are blocked.

As before the inter-network orientation or interpenetration is again organized through complementary H-bonds between amide groups in the $R_2^2(8)$ -motif (Figure 9).³⁷

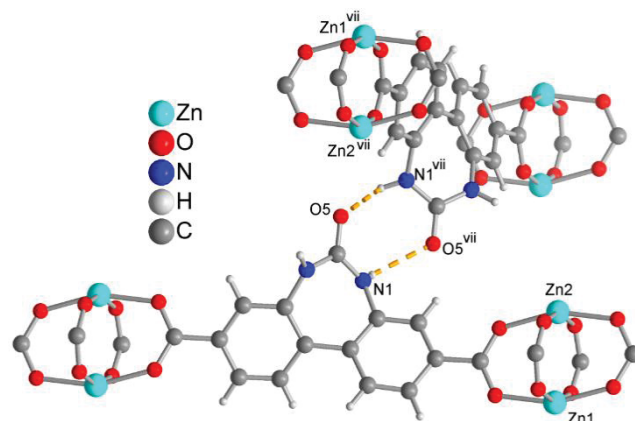


Figure 9. View of the H-bonds in **3** for the inter-network organization or interpenetration. See Table S6 in Supp. Info. for details and symmetry transformation.

The agreement of the experimental PXRDs of compound **3** with the simulated diffractogram is weak even when considering the absence and presence of crystal solvent on peak intensities and positions (Figure 10). The reflexes of the different experimental diffractograms are strongly broadened and shifted. The behavior can be traced to the flexibility of the network leading to a loss in crystallinity in a dynamic porous framework,¹³ also termed by Kitagawa 3rd generation of microporous coordination polymers with recoverable collapsing, guest-induced transformation or guest-induced reformation.⁴⁷ The phenomenon of dynamic porous frameworks has been described for example for Zn-MOFs such as DUT-30(Zn) ($[\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})]$; adb = 9,10-anthracene dibenzoate) and NJU-Bai2 ($[\text{Zn}_4\text{OL}_3(\text{DMF})_2]$; L = 4,4'-(carbonylimino)dibenzoic acid).^{48,49}

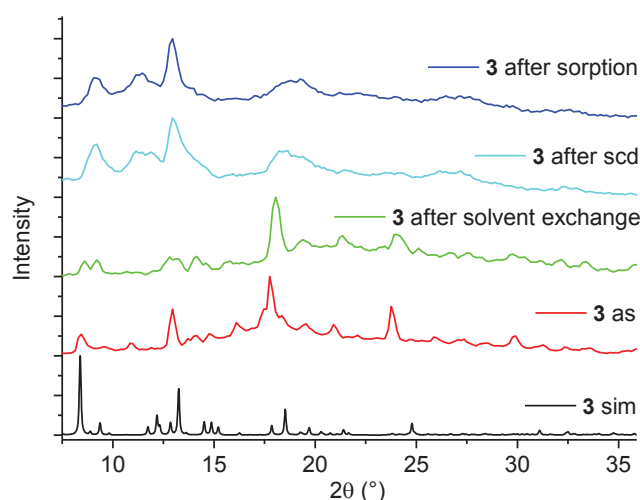


Figure 10. PXRDs of compound **3**. The simulated diffractogram (black) differs in intensity and shifted peak positions to the PXRDs of the as-synthesized (as) sample (red) and after washing with DMF (green). After drying with supercritical carbon dioxide (turquoise) and after nitrogen, hydrogen and carbon dioxide sorption measurements (after sorption, blue) additional peak broadening occurred (see also note in Section 8 in Supp. Info.).

2.5 Crystal structure of compound $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (**4**)

In addition to 4,4'-bipyridine as a co-linker, crystals with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) were prepared the same way, yielding a compound of composition $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (**4**). Compound **4** crystallizes in the triclinic crystal system with the space group $P\bar{1}$. The

asymmetric unit (Figure 11a) consists of one deprotonated urea ligand $L1^{2-}$, two zinc atoms and one molecule of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. Compound **4** possesses the same zinc paddle-wheel SBU as in **2** and **3** which subsequently forms a 2D **sql** substructure with the bridging $L1^{2-}$ ligand. Pillaring 1,2-bis(4-pyridyl)ethane ligands in the axial positions of the $\{Zn_2\}$ handles then connect the $\{Zn_2(L1)_2\}$ subnet to a 3D network of rhombohedrally distorted **pcu-a** topology (Figure 11b). The distortion is due to the kinked nature of the bpe ligand. The coordination environment of each Zn^{2+} -ion is again a square-pyramid.

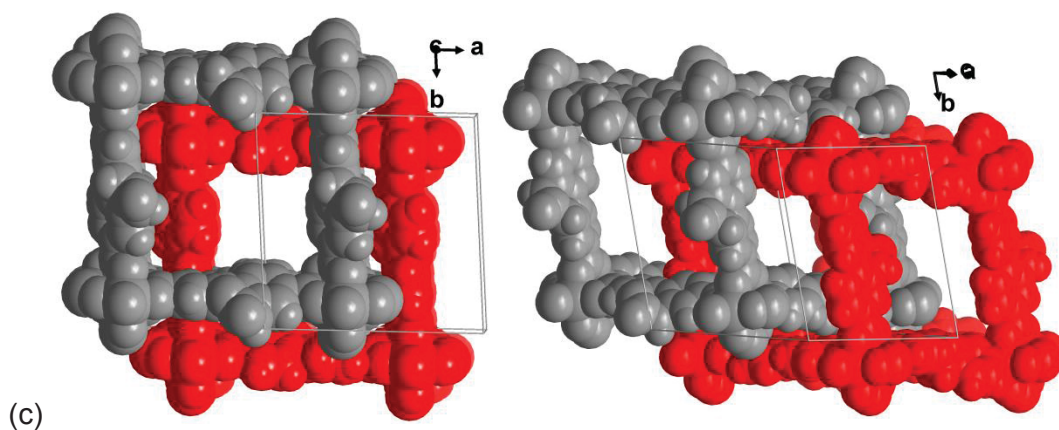
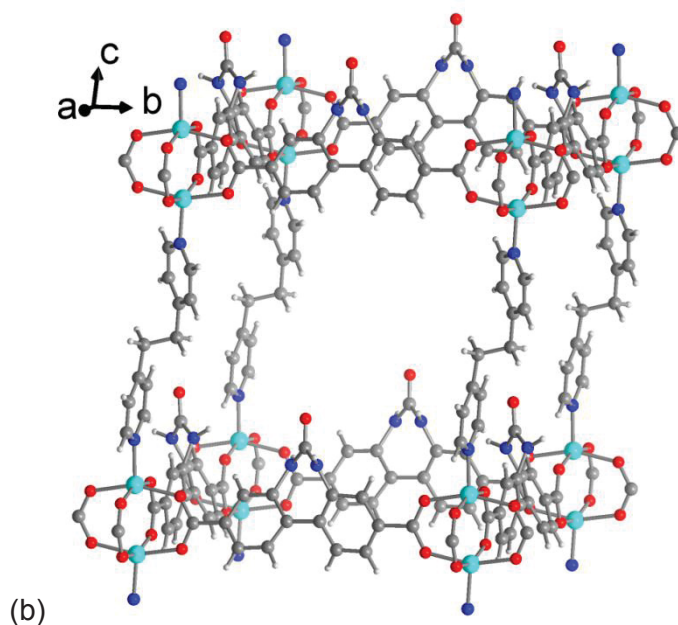
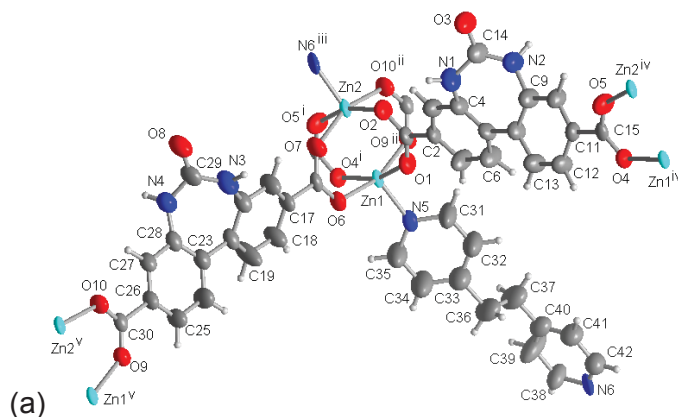


Figure 11. (a) Thermal ellipsoid plot (50% probability) of the extended asymmetric unit of compound **4**. For selected bond lengths, angles and symmetry transformations see Table S7 in Supp. Info. For a note on the linker mobility due to inherent L1 linker disorder see Supp. Info. (b) Section of three-dimensional, rhombohedrally distorted **pcu-a** type network of compound **4**. Distances between Zn atoms are 15.2 Å along the L1-edges and 13.2 Å along the bipy-edges. (c) Two views of the interpenetration in **4** with the two networks (in space-filling mode) differentiation by red and grey colors (cell-edges superimposed).

As in compound **3**, the $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ network is also two-fold interpenetrated (Figure 11c), albeit leaving channels along two directions, along the *c*-axis and along the *ac* diagonal, of cross-sections with edge lengths of $6 \times 6 \text{ Å}^2$ and $4.6 \times 4.6 \text{ Å}^2$, respectively (estimated from the van-der-Waals surface) (Figure 11c), while the openings in the other directions are blocked. As in the two previous structures, a complementary $R_2^2(8)$ -hydrogen-bonding motif exists between the two networks. In contrast to **3**, the ligands connected via hydrogen bonds are not orthogonal to each other, but in a parallel arrangement (Figure 12).

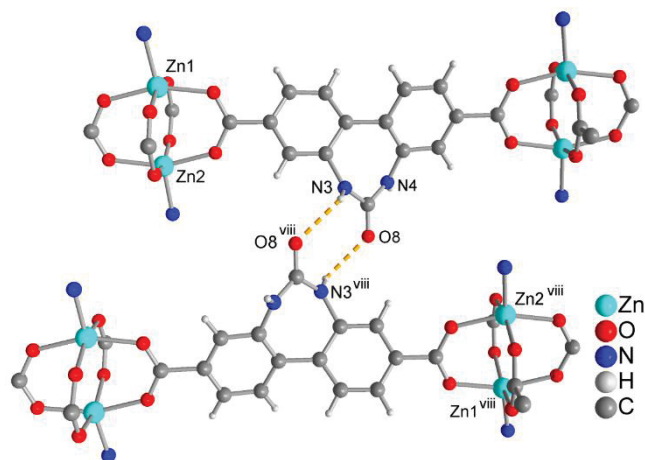


Figure 12. Hydrogen bonds between two urea-bpdc ligands of two interpenetrating networks in $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (**4**). See Table S8 in Supp. Info. for details and symmetry transformation.

The agreement of the experimental and simulated PXRD of compound **4** is similar to the one seen for compound **3**. The agreement is again weak due to the absence (in simulation) and presence (in the as-synthesized sample) of crystal solvent with its influence on peak intensities and positions (Figure 13, see also note in Section 8 in Supp. Info.). The changes in the PXRD during sample workup and activation can be traced

to the flexibility of the network leading to a loss in crystallinity and potential porosity (vide infra).

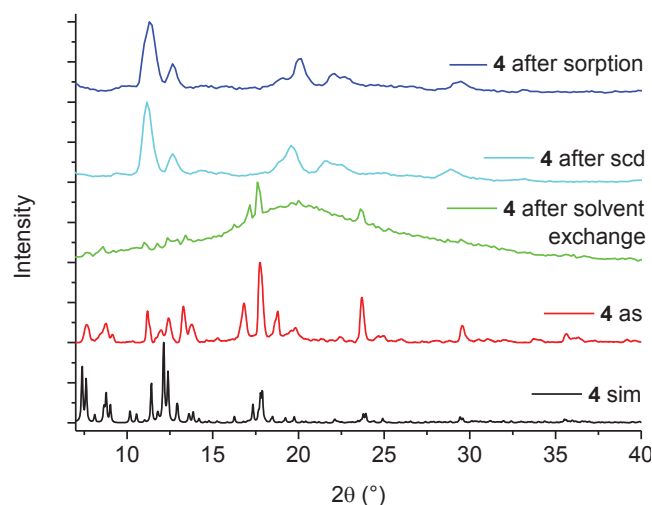


Figure 13. PXRD's of compound **4**. The simulated diffractogram (black) differs in intensity and shifted peak positions to the PXRDs of the as-synthesized (as) sample (red) and after washing with DMF (green). After drying with supercritical carbon dioxide (scd, turquoise) and after nitrogen, hydrogen and carbon dioxide sorption measurements (after sorption, blue) additional peak broadening and shifting occurred (see also note in Section 8 in Supp. Info.).

Gas adsorption studies:

For the measurement of the adsorption isotherms, the reaction solvent was first exchanged against fresh DMF over a period of five days and after that exchanged against ethanol over a period of five days. The samples were dried with supercritical carbon dioxide. N_2 - and CO_2 -isotherms for the activated compounds were measured at 77 K and at 273 K, respectively (Figure 14 and Figure 15). The estimated Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area for compound **1** is $60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, for compound **3** it is $47 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. From the low estimated BET surface area, it can be concluded that N_2 is largely adsorbed at the outer surface only. Although both surfaces are low, the isotherms show the typical flat H4-hysteresis which closes at a relative pressure of 0.45 and is associated with the filling of mesopores.⁵⁰ The surface for compound **4** could not be determined, due to low N_2 uptake. Apparently, the activation process with solvent removal and drying was accompanied by a change in the structure. Activation by solvent exchange against dichloromethane (instead of ethanol and supercritical CO_2) was unsuccessful and resulted in an amorphous, unidentified product.

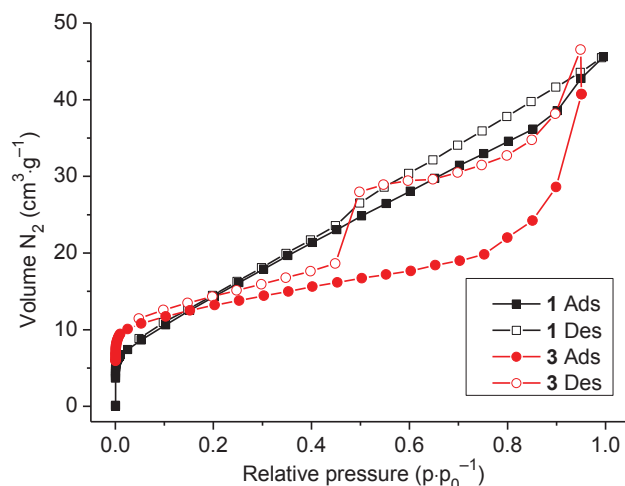


Figure 14. N₂-adsorption (closed) and desorption (open symbols) isotherms for compounds **1** (black squares) and **3** (red circles) measured at 77 K.

Although no N₂-uptake of compound **4** at 77 K could be measured, and the N₂ uptake and BET surface area of **1** and **3** were low, all compounds exhibited a significant CO₂ adsorption at 273 K and 760 Torr (Table 1, Figure 15). Compound **4** shows the highest CO₂-uptake, followed by **1** and **3** close together. The CO₂ uptake values put these urea-functionalized MOFs in an average region for the low-pressure CO₂ adsorption capacities of MOFs.¹⁵ In view of the inaccessible micropores for N₂ this CO₂ uptake is, however, remarkable.

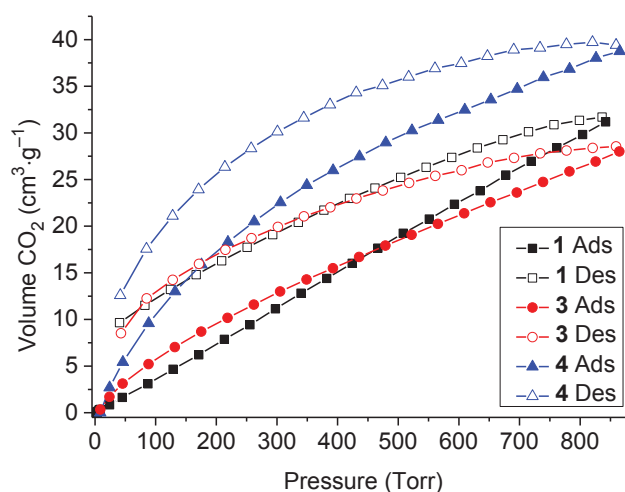


Figure 15. CO₂-adsorption (closed symbols) and desorption (open) isotherms for compound **1** (black squares), **3** (red circles) and **4** (blue triangles) measured at 273 K.

From the CO₂ adsorption isotherms (Figure 15), the total pore volume at maximum uptake can be obtained. In addition a surface area, pore volume and pore size distribution was derived by using NLDFT with a "CO₂ on carbon" based model (Table 2). Here the three 3D frameworks give very similar pore size distributions for pores below 15 Å which are centered between 4.5–6.5 Å and around 8 Å (Figure 16). These values

agree with the cross-section and pore size ranges determined from surfaces given by the Mercury 'void' calculations (see below).

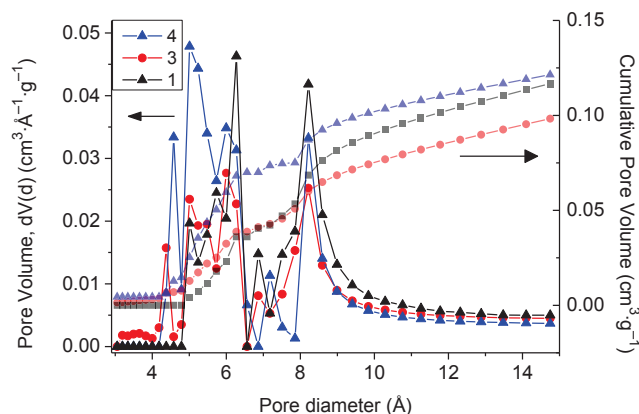


Figure 16. NLDFT pore size distribution curves of the 3D frameworks from CO₂ adsorption isotherms (at 273 K).

Another option to probe for small pores at 77 K is by H₂ sorption (Table 1, Figure 17). Although compound **3** and **4** show little to no N₂-adsorption at 77 K and atmospheric pressure, both show a relatively high adsorption of hydrogen under the same conditions with a wide hysteresis, which is still not fully closed at 40 Torr. The H₂ uptake is highest for compound **4** and smallest for compound **1**. Noteworthy and best visible for compound **4** the uptake starts only at the elevated pressure of around 100 Torr, which suggests a re-opening phenomenon of the channels.

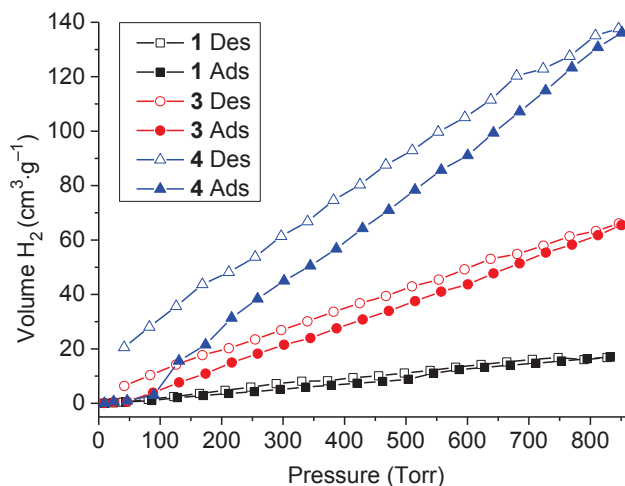


Figure 17. H₂-adsorption (closed) and desorption (open symbols) isotherms for compound **1** (black squares), **3** (red circles) and **4** (blue triangles) measured at 77 K.

Table 1. Gas sorption data at 1 bar for compounds **1**, **3** and **4**.

Compound	H ₂ ^a /cm ³ ·g ⁻¹ /mmol·g ⁻¹ /wt%	CO ₂ ^b /cm ³ ·g ⁻¹ /mmol·g ⁻¹ /wt%	SO ₂ ^c /cm ³ ·g ⁻¹ /mmol·g ⁻¹ /wt%	NH ₃ ^d /cm ³ ·g ⁻¹ /mmol·g ⁻¹ /wt%
1	15 0.068 0.1	28 1.23 5.2	50 2.2 12	n.a.
3	58 2.56 0.5	26 1.15 4.8	248 10.9 41	325 14.3 20
4	123 5.41 1.1	36 1.59 6.5	146 6.4 29	404 17.8 23
gas kinetic diameter /Å ^e	2.89	3.30	3.60	2.60

^a Uptake at 77 K; ^b uptake at 273 K; ^c uptake at 293 K; ^d uptake at 273 K; ^e values from ref. 52.

Table 2. Porosity analysis from CO₂ sorption data for compounds **1**, **3** and **4**.

Compound	Total pore volume ^a /cm ³ ·g ⁻¹	DFT V _{micro} (CO ₂) ^{e b} /cm ³ ·g ⁻¹	DFT surface area ^c /m ² ·g ⁻¹
1	0.047	0.117	299
3	0.059	0.098	275
4	0.081	0.121	379

^a Pore volume from experimental CO₂ sorption data measurements on a Quantachrome Autosorb iQ MP at P/P₀ = 0.03216 (273 K), corresponding to the last measured uptake point at about 830 Torr; ^b micropore volumes for pores smaller than (diameter) 15 Å diameter (cf. Figure 16) from the CO₂ NL-DFT model at 273 K.

The reason of why N₂ is not adsorbed at 77 K can be given by diffusion effects associated with the low thermal energy of the adsorbate relative to the high barrier for diffusion through the small pore aperture windows.⁵¹ This means, in slow thermal motion at the boiling point of N₂ 77 K, the molecule will statistically only seldom approach the small pore aperture with the correct orientation for entering, that is, in line with its molecule axis. It is a well-known phenomenon of kinetic hindrance of small pores or pore aperture windows that N₂ adsorption at 77 K does not occur, while H₂ at 77 K and CO₂ at the higher temperature (here 273 K) is adsorbed (kinetic diameters:⁵² N₂ 3.64 Å, CO₂ 3.30 Å, H₂ 2.89 Å). It is possible that the diffusion of guest molecules through the small pore aperture windows in and out of the cavities occurs by and requires a temporary expansion of the window size. The low-pressure CO₂ sorption indicate CO₂ uptake with

a broad hysteresis for the desorption isotherm. Such hysteretic behavior was also observed for flexible MOFs or MOFs built of flexible linkers.^{53,54,55} The hysteresis of H₂ and CO₂ sorption can be attributed to slow kinetics of desorption. The fact that CO₂ is adsorbed by the frameworks **1**, **3** and **4** suggests that CO₂ interacts with the flexible structures and re-opens the channels due to its high polarizability and quadrupole moment. A similar behavior of no to very little N₂ but relatively high H₂ and CO₂ adsorption of up 40 cm³/g (6.7 wt%) was also observed for the MOFs IFP-6,⁵⁶ -7,⁵⁵ -8,⁵⁷ -9 and -10⁵⁸ with the imidazolate-4-amide-5-imidate linker (having -NH-C(O)- functional groups). The selective uptake for CO₂ and H₂ over N₂ can be attributed to a combination of the difference in polarizability of adsorbate molecules (average electric dipole polarizabilities: CO₂ 2.911×10^{-24} cm³, N₂ 1.7403×10^{-24} cm³, H₂ 0.804×10^{-24} cm³)⁵⁹ and the kinetic diameter of the gas molecules (see above). Under higher absolute pressures (the saturation pressure of CO₂ at 0 °C is ~26184 Torr) and smaller kinetic diameter CO₂ molecules can more easily access ultramicropores than N₂ at ~77 K cannot enter.

For the activated samples of the 3D frameworks **1**, **3**, **4** and the solid, uncoordinated linker H₂L1, the SO₂ ad- and desorption isotherms were measured at 293 K (Figure 18). As expected, the free linker shows only a low SO₂-uptake of 17 cm³·g⁻¹ (0.75 mmol·g⁻¹, 4.5 wt%) at a pressure of 760 Torr. The SO₂-uptakes at 760 Torr for compounds **1**, **3**, **4** reach values which are all already higher than the respective CO₂ uptakes (Table 1). The SO₂ uptake for compound **3** of 248 cm³·g⁻¹ (10.9 mmol·g⁻¹, 41.2 wt%) is the highest value reported so far for MOFs (Table 3). The higher uptake of SO₂ (kinetic diameter 3.60,⁵² 4.11 Å²⁶) compared to CO₂ can be explained by the higher dipole moment of SO₂ (1.62 D in contrast to 0 D for CO₂) which results in stronger interactions of the pore surface with the SO₂ molecules. However, the PXRD of compound **1** after the SO₂-sorption measurement shows a further broadening of the reflections and a higher amorphous background which indicates an increasing decomposition of the network (Figure S21). On the other hand, the PXRDs of both compounds **3** and **4** remain unchanged after the SO₂-sorption measurements in comparison to the PXRD after CO₂ sorption (Figure S22 and S23).

The shape of the SO₂ isotherms can be classified in analogy to the physisorption isotherms⁵⁰ as Type III for **1** and Type II for **3** and **4**. In view of the anticipated stronger interactions of SO₂ with the adsorbent we refrain from drawing the same conclusions as for the physisorption isotherms.

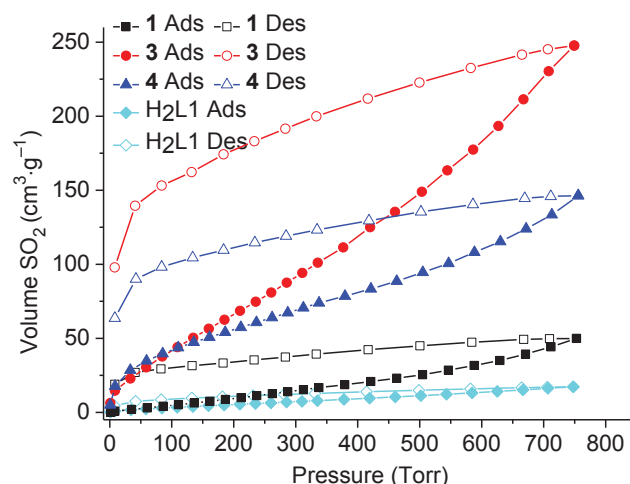


Figure 18. SO₂-adsorption (closed symbols) and desorption (open) isotherms for compound **1** (black squares), **3** (red circles), **4** (blue triangles) and the ligand (turquoise) measured at 293 K.

Table 3. Comparison of SO₂-uptake for selected MOFs.

MOF	uptake (mmol·g ⁻¹)	uptake (wt%) ^f	pres- sure (bar)	temp. (K)	linker functiona- lity	reference
Ni(bdc)(ted) _{0.5} ^a	9.97	39.0	1.13	298	--	27
Zn(bdc)(ted) _{0.5} ^a	4.41	22.0	1.01	298	--	27
Mg-MOF-74 ^b	8.6	35.5	1.02	298	(OH) ₂ ^b	27
NOTT-300 ^c	8.1	34.1	1	273	--	26
FMOF-2 ^d	2.5	13.8	1	298	(CF ₃) ₂	24
[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L1) ₃] (1) ^e	2.2	12.3	1	293	NH-C(O)- NH	this work
[Zn ₂ (L1) ₂ (bipy)] (3) ^e	10.9	41.2	1	293	NH-C(O)- NH	this work
[Zn ₂ (L1) ₂ (bpe)] (4) ^e	6.4	29.2	1	293	NH-C(O)- NH	this work

^a bdc = 1,4-benzenedicarboxylate; ted = triethylenediamine (dabco)

^b linker dhda = dihydroxyterephthalate

^c linker bpta = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate

^d bhfp = 2,2'-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane

^e L1 = dibenzo-diazepine-dicarboxylate, cf. Scheme 1-3

^f When calculating the SO₂ as wt%, the mass fraction is equal to (mass SO₂)/(mass MOF + mass SO₂). The second term in the denominator must not be neglected.⁴

For the activated samples of **3** and **4** the NH₃ ad- and desorption isotherms were measured at 273 K (Table 1, Figure 19). The NH₃ uptakes for compound **3** and **4** at 760 Torr are among the top values reported so far for MOFs (Table 4). We note that the gas sorption measurements of H₂, N₂, CO₂, SO₂ and NH₃ were consecutively performed with the same sample (intermittent only by activation), underscoring a certain chemical

robustness of the material. The NH_3 uptake is also the highest of all gases considered here which in a first approximation is reasoned by its kinetic diameter being the smallest ($2.60 \text{ \AA}^{52}$).

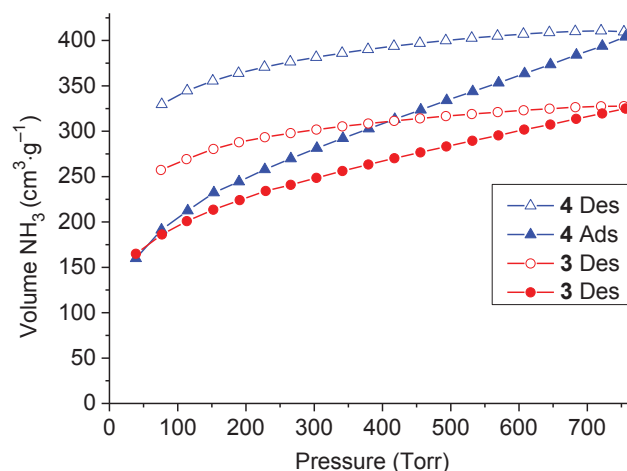


Figure 19. NH_3 -adsorption (closed) and desorption (open symbols) isotherms for compound **3** (red circles) and **4** (blue triangles) measured at 273 K.

Table 4. Comparison of NH_3 -Uptake for Selected MOFs.^a

MOF	uptake (mmol·g ⁻¹)	Uptake (wt%) ^b	pressure (bar)	temp. (K)	linker functionality	ref.
BPP-5 ^c	17.7	23.2	1	298	Br ^a	60
Mn ₂ Cl ₂ (btdd)(H ₂ O) ₂ ^d	17.86	23.3	1	293	–O– ^b	61
Co ₂ Cl ₂ (btdd)(H ₂ O) ₂ ^d	12.36	17.4	1	293	–O–	61
Ni ₂ Cl ₂ (btdd)(H ₂ O) ₂ ^d	12.37	17.4	1	293	–O–	61
UiO-66-NH ₂ ^e	9.84	14.4	1	298	NH ₂	61
UiO-66-C ^f	8.50	12.6	1	298	NH ₃ ⁺ Cl; NH-C(OH)– CH ₃ ; –NCC ^d	62
MOF-5 ^g	11.89	16.8	1	298	--	62
[Zn ₂ (L1) ₂ (bipy)] (3) ^h	17.79	23.3	1	293	NH-C(O)-NH	this work
[Zn ₂ (L1) ₂ (bpe)] (4) ^h	14.31	19.6	1	293	NH-C(O)-NH	this work

^a For a listing of uptake capacities for NH_3 from breakthrough runs, see ref.⁶³

^b When calculating the NH_3 uptake as wt%, the mass fraction is equal to (mass NH_3)/(mass MOF + mass NH_3). The second term in the denominator must not be neglected.⁴

^c tetrakis(4-bromophenyl)methane; [1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-dicarboxylic acid

^d btdd = bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5-b],[4',5'-i])dibenzo-[1,4]dioxin

^e –NH₂ = 2-aminoterephthalate, 2-amino-benzene-1,4-dicarboxylate

^f mixture from bdc-ammoniumchloride, bdc-hemiaminal and bdc-aziridine

^g linker = terephthalate, benzene-1,4-dicarboxylate

^h L1 = dibenzo-diazepine-dicarboxylate, cf. Scheme 1-3

For the SO₂ and NH₃ sorption isotherms of both compounds **3** and **4** large hystereses are observed, which do not close completely or only at very low pressure over extended time. The residual SO₂ content of 100 cm³·g⁻¹ for **3** and 60 cm³ g⁻¹ for **4** corresponds roughly to a retention of ~2 mol SO₂ per mol of MOF formula unit for both of these MOFs. We suggest that the affinity of the N-H and C=O sites on the L1 linker to SO₂ and NH₃ leads to strong enough hydrogen-bond interactions, possible to adjacent NH-CO sites from interpenetrated nets (>NH···OSO···HN<, >NH···NH₃, >CO···HN(H)H···OC<, cf. Scheme 2) which retains the adsorpt SO₂ or NH₃ even at low pressures.

The variation in gas uptake capacities (virtually none for N₂ at 77 K, average for CO₂ at 273 K, high to very high for SO₂ and NH₃ at 293 and 293 K, respectively) in the same material suggest that especially the pillared 3D frameworks **3** and **4** are dynamic and adapt to the absence and presence of guest molecules. In the absence of BET porosity data from N₂ sorption isotherms we resorted to an analysis of pore volumes and pore diameters through "void calculations" using the programs CrystalExplorer,^{64,65} Mercury⁶⁶ and PLATON³⁴ (Table 5 or S9). The three programs agree on the calculated unit cell and specific pore volume. This porosity analysis can only approximate the behavior of the activated materials, as it is based on the refined solid-state crystal structures and does not take into account the dynamic behavior. Still the pore volume and void analysis allowed us to rationalize part of the differences in the experimental gas uptake.

Table 5. Calculated pore volumes for compounds **1**, **3** and **4**.^a

	1	3	4
Z, M _{asym unit} (g mol ⁻¹), V from X-ray structures (cf. Table 5)	12, 2326.3, 58564	8, 439.7, 5997	2, 907.4, 3564
CrystalExplorer calculation^b			
- pore volume V _{unit cell} (Å ³)	35870	n.a.	1996
- specific (cm ³ ·g ⁻¹) ^c	0.774		0.662
Mercury 'Void' calculation^c			
void volume, V _{unit cell} (Å ³) (<i>no disorder</i>)	36603 (37606)	2689 (45)	1813 (51)
(% of unit cell volume) (<i>no disorder</i>)	(63) (64)	0.460	0.602
- specific (cm ³ ·g ⁻¹) ^c	0.790		
PLATON 'Calc Void/Solv' calculation			
tot. pot. solv. area volume (SAV) (Å ³)	37078 (63)	2832 (47)	1971 (55)
(% of unit cell vol.)	0.800	0.485	0.654

- specific (cm ³ ·g ⁻¹) ^c			
---	--	--	--

^a For further details see Section 9 and Table S9 in Supp. Info.

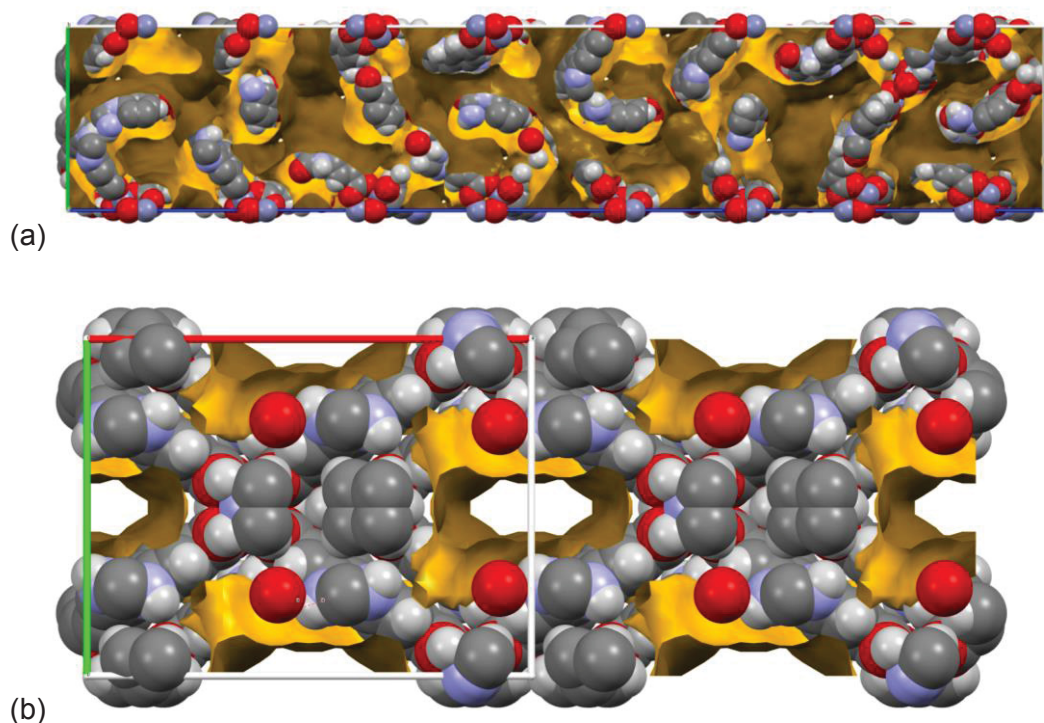
^b Calculated with isovalue 0.002.

^c Specific pore volume calculated according to $(V_{\text{unit cell}} \times N_A)/(Z \times M_{\text{asym unit}})$ or $(\text{SAV} \times N_A)/(Z \times M_{\text{asym unit}})$; N_A = Avogadro's constant, $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Z = number of asymmetric formula units, $M_{\text{asym unit}}$ = molecular weight of asymmetric formula unit (in g mol⁻¹). As a help to reproduce the specific number the values for Z and $M_{\text{asym unit}}$ from the X-ray structures are included.

^d Probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.7 Å; values calculated using 'contact surface'.

From the X-ray structure void analysis in Table 5 compound **1** is predicted to have the highest specific pore volume compared to **3** and **4**. Yet, this contradicts with its lower observed gas uptakes for H₂ and SO₂. Further, the CO₂ uptake of **1** and **3** is about equal, although **3** has only about 60% of the calculated specific pore volume of **1**. The specific pore volume of **4** is intermediate between **1** and **3** but **4** has the highest H₂, CO₂ and NH₃ gas uptake values at 760 Torr (Table 1).

The analysis of the pore volume was extended to the pore apertures or pore windows by using a standard probe radius of 1.2 Å^{34,66} to calculate the contact and solvent accessible surfaces of the voids.⁶⁶ For a probe to pass from cavity into the next it is important whether or not the solvent accessible surface is continuous.⁶⁷



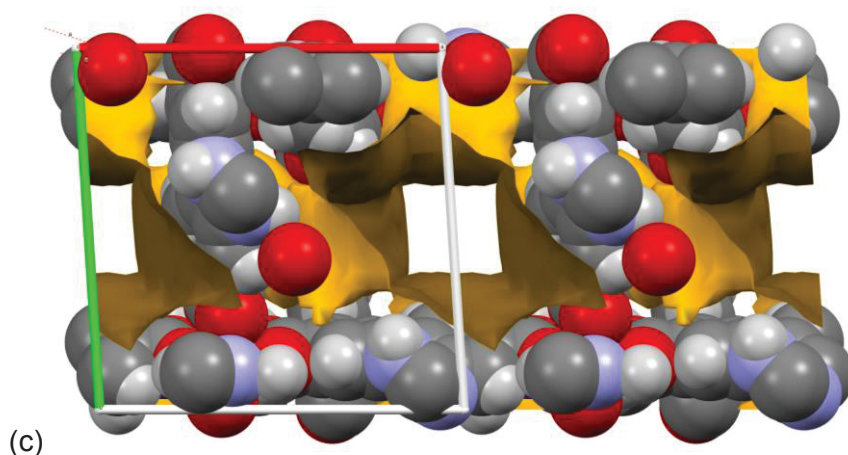


Figure 19. Solvent accessible surface (dark brown) using a probe radius of 1.2 Å for the cavities in (a) **1**, (b) **3** and (c) **4** (the three images are not drawn to scale). Note that the pore system in **3** is one-dimensional but in **1** and **4** it is two-dimensional. See Section S11 in Supp. Info. for additional images also with the contact surface and dimensions of the pore aperture cross sections.

In the structure of **1** the contact surface (using a probe radius of 1.2 Å) represents an infinite two-dimensional pore system, albeit with very small cross-sections (see Section 11 in Supp. Info.), but the solvent accessible surface in Figure S24a indicates that a probe sphere of 1.2 Å can only barely pass from one cavity to the next and a probe sphere with a slightly larger radius of 1.2 Å cannot pass anymore. Even if the pore system in **1** is able to adapt somewhat, the barrier to diffusion for the gas molecules considered here (having all kinetic diameters larger than 2.4 Å, Table 1) will be highest in **1**. This explains the lowest gas uptake in **1**.

The higher gas uptake for H₂, CO₂ and NH₃ in **4** over **3** is reasoned by its higher specific porosity (Table 5). Still, **3** has a higher uptake of SO₂ than **4**.

The CO₂, SO₂ and NH₃ adsorption isotherms of **1**, **3** and **4** were fitted with a Henry, LAI or dual-site Langmuir model⁶⁸ yielding the affinity constants given in Table 6 (see also Section 10 in Supp. Info.). The affinity constants for the stronger binding site for SO₂ and NH₃ are much larger than for CO₂ which may signal their proposed hydrogen bonding interaction. The considerably higher initial affinity constant of **3** towards SO₂ correlates with the higher uptake compared to **4**. The maximal loading of about 0.3-0.5 mol(SO₂) per mol(L1) in the stronger binding site 1 (Table 1) may correspond to the proposed bridging action of SO₂ between two adjacent linker, that is >NH⋯OSO⋯HN< (cf. Scheme 2). Whereas, NH₃ has a maximal loading of about 4 mol(NH₃) per mol(L1) in the strong binding site which goes along with its possible assembly of several hydrogen-bonded NH₃ molecules around the urea group of the L1 linker (cf. Scheme 2).

Table 6. Affinity constants with maximal loading from (dual-site) Langmuir fits of adsorption isotherms for compounds **1**, **3** and **4**.^a

Gas	CO ₂ ^b		SO ₂ ^c		NH ₃ ^c	
Compound	affinity const./ mbar ⁻¹	max. load./ mol·mol ⁻¹ ^d	affinity const. ^e / mbar ⁻¹	max. load./ mol·mol ⁻¹ ^{d,e}	affinity const. ^e / mbar ⁻¹	max. load./ mol·mol ⁻¹ ^{d,e}
1	0.00062	0.9	0.00209	--	--	--
3	0.00077	1.3	0.754	0.3	0.115	3.7
4	0.00194	1.2	0.207	0.5	0.062	4.2

^a See section 10 in Supp. Info. for fits of adsorption isotherms. ^b Langmuir model, except for **1** where dual-site Langmuir-Sips was employed.

^c Dual-site Langmuir model, except for **1** where only a fit with the Henry model was successful. For SO₂ the fit was only possible up to 300 Torr. ^d Loading in mol(gas)/mol(L1 linker). ^e Affinity constant and corresponding maximal loading for stronger binding site 1.

Conclusions

The rigid ditopic 4,4'-biphenyl-dicarboxylate linker (L1²⁻) with a urea group built in as a diazepine unit gives rise to metal-organic framework structures with zinc. Depending on the solvent, either the IRMOF-type {Zn₄(μ₄-O)(O₂C-)} SBU (from DMF) or the {Zn₂(O₂C-)₄} paddle-wheel SBU (from DEF) is obtained giving either a 3D or 2D network, respectively. The latter 2D network can be transformed into a 3D mixed-linker MOF through the pillaring action of neutral dipyrindyl ligands (bipy or bpe). In the 3D frameworks the dimensions of the linker create large voids in primitive cubic, **pcu-a** type networks. The two interpenetrated nets are organized by complementary head-to-tail hydrogen bonding between amide groups in the R²₂(8) motif. Despite the resulting two-fold interpenetration about 50% of solvent accessible volume remains. In order to obtain permanently porous structures with urea-functionality in the linker the framework stability needs to be increased, however. At present, the network flexibility gives rise to loss of crystallinity and void volume upon activation through solvent exchange and super-critical drying. Still, H₂ sorption (at 77 K) signals residual porosity and the gases CO₂, SO₂ and NH₃ can be adsorbed in even rather large amounts in these obviously dynamic porous frameworks. A record value of SO₂ adsorption in compound [Zn₂(L1)₂(bipy)] (**3**) and near record values of NH₃ adsorption in **3** and compound [Zn₂(L1)₂(bpe)] (**4**), all with large hystereses, are traced to the incorporated urea-amide functionality. Adjacent NH-CO sites from interpenetrated nets can form hydrogen bonds to the adsorbed gas molecules (>NH...OSO...HN<, >CO...HN(H)H...OC<) so that the frameworks **3** and **4** adsorb 41 and 29 wt%, respectively of SO₂ and about 20 wt% of NH₃ at 760 Torr. The gas uptake capacities can be correlated with the framework porosity based on 'void' calculations, the pore apertures and the affinity constants

from isotherm fits with primarily Langmuir or dual-site Langmuir models. The results show that urea-functionalized linkers are promising candidates for high gas and vapor sorption of hydrogen-bond forming molecules.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Ligand NMR, IR, mass spectra, crystal photographs, selected bond lengths and angles PXRD patterns. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

X-ray crystallographic data in CIF format (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.)

ORCID

Christoph Janiak: 0000-0002-6288-9605

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to the Deutsche Forschungsgemeinschaft for support through grant Ja466/29-1. We thank Dr. Martin Wickenheisser, Dr. Christian Reichenbach and Quantachrome GmbH for the measurement of the NH₃ sorption isotherms.

ABBREVIATIONS

bipy = 4,4'-bipyridine

bpe = 4,4'-bipyridylethane

DEF = diethylformamide

DMF = dimethylformamide

load. = loading

MOF = metal-organic framework;

Experimental section

Materials and methods

The chemicals used were of analytical grade obtained from commercial sources (mostly Sigma Aldrich) and used without further purification.

Elemental (CHN) analyses were performed on a Perkin Elmer CHN 2400 Analyzer. 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). $^1\text{H-NMR}$ spectra were recorded with a Bruker Avance III-600 at 290 K. Electron impact (EI) mass spectra were obtained on a Finnigan MAT TSQ 7000. Thermogravimetric analysis (TGA) was done with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the range from 75 to 600 $^{\circ}\text{C}$, equipped with Al-crucible and applying a heating rate of 3 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ and a flow rate of 10 $\text{mL}(\text{N}_2)\cdot\text{min}^{-1}$. Powder X-ray diffraction patterns (PXRD) were measured on a Bruker D2 Phaser with a rotating flat silicon, low background sample holder, at 30 kV, 10 mA for Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with scan speed of 1.1 s/step, a rotation of the sample holder of 5.0 $^{\circ}/\text{min}$ and a step size of 0.150 $^{\circ}$ (2θ) at 298 K for the fast measurements (5 min) as well as a step size of 0.014 $^{\circ}$ (2θ) for the longer measurements (1 h). Diffractograms were collected on flat layer sample holders where at low angle the beam spot gets broader. Because of this only part of the reflected radiation reaches the detector, so that low relative intensities are measured at $2\theta < 7^{\circ}$. In all diffractograms, the most intense reflection was normalized to 1. For the comparison of the experimental diffractograms of solvent-containing samples with the simulated diffractograms one needs to be aware that the latter were derived from crystal data where the considerable amount of solvent-derived electron density in the voids had been removed by the SQUEEZE option in PLATON.³⁴ Even if the crystal solvent in the voids is disordered its electron density still contributes to diffraction. Hence, the experimental diffractograms on the as-synthesized samples differ in their intensities and can have additional peaks (see Section 8 in Supp. Info.).

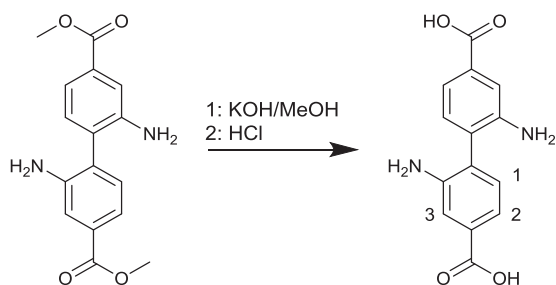
Nitrogen physisorption for BET surface determination, carbon dioxide, hydrogen and sulfur dioxide isotherms (0-1 bar) were measured with a Quantachrome Autosorb iQ MP at 77 K for nitrogen and hydrogen and at 273 K (ice/water bath) and 293 K (active thermostating) for carbon dioxide and sulfur dioxide, respectively. The Autosorb iQ MP is equipped with oil-free vacuum pumps (ultimate vacuum $<10^{-8}$ mbar) and valves, which guaranteed contamination free measurements. The sample was connected to the preparation port of the sorption analyzer and degassed under vacuum until the outgassing rate, i.e., the rate of pressure rise in the temporarily closed manifold with the connected sample tube, was less than 2 $\mu\text{Torr}/\text{min}$. After weighing, the sample tube was then transferred to the analysis port of the sorption analyzer. The samples were dried before each measurement for a minimum of 4 hours at 40 $^{\circ}\text{C}$ under vacuum. All gases for the sorption measurements were of ultra-pure grades (99.999 %, 5.0) with the exception of SO_2 (99.98 %, 3.8) and the STP volumes are given at 273.15 K, 100.000 kPa.⁵⁰ Helium gas was used for the determination of the cold and warm free space of the sample tubes. Ammonia isotherms were measured with a Quantachrome

Autosorb IQ at the company Quantachrome in Leipzig, Germany. The ammonia used had a purity of 99.98 % (3.8) and was additionally dried with a drying cartridge. For NH₃ sorption the samples were dried for 12 h at 40 °C under vacuum.

Ligand syntheses

Synthesis of 2,2'-diamino-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dicarboxylic acid

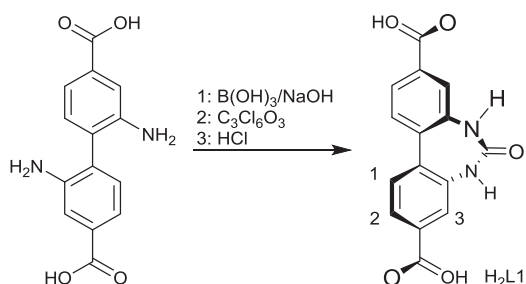
Dimethyl 2,2'-diamino-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylate was synthesized following a procedure described in the literature.³³



2,2'-Diamino-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dicarboxylic acid was synthesized with a procedure similar to the literature.⁶⁹ Dimethyl 2,2'-diamino-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylate (6.79 mmol, 2.04 g) was dissolved in methanol (40 mL). Potassium hydroxide (33.5 mmol, 1.88 g) was dissolved in a water/methanol (50 mL/15 mL) mixture and added to the first solution. The solution was stirred and heated under reflux for 18 h. Afterwards the methanol was removed in vacuum. Additional water (25 mL) was added and a pH of 1 was adjusted with hydrochloric acid (2 mL, 10 %). A yellow solid precipitated, which was filtered and washed with water until the filtrate became pH-neutral. Yield: 75 % (5.07 mmol, 1.38 g).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.74 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H3), 7.56 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 2H, H2), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H1).

Synthesis of 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylic acid (H₂L1)



2,2'-Diamino-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dicarboxylic acid (2.28 mmol, 0.68 g), sodium hydroxide (23.5 mmol, 0.94 g) and boric acid (31.6 mmol, 1.95 g) were dissolved in de-ionized water (200 mL). Triphosgene (2.5 mmol, 0.72 g) was dissolved in tetrahydrofuran (100 mL) and over a period of two hours added to the first solution. After addition of each 25 mL portion of the triphosgene/THF solution, it was checked that the pH remained in a range between nine and ten. When the addition was complete, the combined solution was stirred at room temperature for 20 h. Conc. hydrochloric acid (~0.5 mL) was added until a pH of 1 was reached, whereupon a yellow solid precipitated. The yellow solid was filtered, washed with water until the filtrate became pH-neutral and dried in a vacuum oven for 24 h at 80 °C.

Yield: 88 % (2.01 mmol, 0.60 g).

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.11 (s, 2H, NH), 7.723 (unresolved d for ^4J coupling of 1.8 Hz, overlapping with the low-field part of the signal at 7.716 ppm), 7.716 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2H, H2), 7.71 (d, ^4J = 1.7 Hz, 2H, H3), 7.620 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2H, H1) (Fig. S1 and S2, Supp. Info.).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 166.73, 163.64, 140.35, 132.56, 131.63, 129.75, 124.74, 121.86 (Fig. S3, Supp. Info.).

MS (EI[+]): m/z = 298 [M] $^+$ (calc.: 298).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3277 (m), 1709 (s), 1674 (s), 1611 (m), 1595 (w), 1565 (s), 1524 (m), 1425 (s), 1379 (s), 1341 (m), 1293 (s), 1266 (s), 1238 (m), 1212 (s), 1149 (w), 1123 (m), 1043 (m), 908 (m), 856 (m), 829 (m), 803 (m), 774 (s), 760 (s), 711 (m), 684 (m), 668 (m), 625 (w), 601 (m), 577 (m) cm^{-1} (Fig. S6, Supp. Info.).

Elemental Analysis: Calcd. C, 60.41; H, 3.38; N, 9.39 %; found C, 59.06; H, 3.89; N, 9.00 %.

Synthesis of 3D-[Zn₄(μ_4 -O)(L1)₃] (1)

In a glass vial, H₂L1 (24 mg, 0.08 mmol) and zinc nitrate hexahydrate (24 mg; 0.08 mmol) were dissolved in dimethylformamide (DMF, 5 mL). The vial was sealed and placed in a preheated oven (80 °C). After seven days, colorless-yellowish cubic crystals were obtained (Fig. S11, Supp. Info.). Yield: 11.5 mg (37 %).

The reaction was repeated several times by using 190 mg (0.640 mmol) of zinc nitrate hexahydrate and 47.7 mg (0.160 mmol) of H₂L1 in DMF (25 mL). After three days, colorless-yellowish cubic crystals had grown. Yield: 21.9 mg (35 %).

The crystals were purified by washing with DMF (5 mL) for five days, followed by solvent exchange against ethanol (5 mL) for five days (fresh solvent was added every two days) and then removed from the reaction vessel for supercritical drying with carbon

dioxide. The samples were activated an automated critical point dryer Leica EM CPD300 by the exchange of ethanol against carbon dioxide in 99 cycles, in which the solvent is completely exchanged every 12 cycles. After that samples were dried at 313 K and 10^{-3} mbar for one hour.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1675 (m), 1611 (m), 1539 (s), 1399 (s), 1358 (s), 1262 (m), 1223 (m), 1141 (w), 1115 (w), 1085 (w), 1040 (m), 1007 (w), 959 (w), 903 (w), 877 (w), 826 (w), 776 (s), 681 (m), 602 (m), 567 (w) cm^{-1} (Fig. S7, Supp. Info.).

Synthesis of $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{DEF})_2 \cdot 2.5 \text{ DEF}]$ (2)

In a glass vial, $\text{H}_2\text{L1}$ (6.0 mg; 0.02 mmol) and zinc nitrate hexahydrate (6.0 mg; 0.02 mmol) were dispersed in diethylformamide (DEF, 5 mL). The vial was sealed, sonicated for 10 min and transferred in a preheated oven (50 °C). After one hour, it was checked if the ligand was completely dissolved. The clear solution was kept in the oven for 14 days, after this time colorless-yellowish cubic crystals had grown (Fig. S12, Supp. Info.).

The crystals were activated as described for compound **1**. Yield: 0.8 mg (7 %)

Synthesis of $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})]$ (3)

In a glass vial, $\text{H}_2\text{L1}$ (6.0 mg, 0.02 mmol), zinc nitrate hexahydrate (24 mg, 0.08 mmol) and 4,4'-bipyridine (6.0 mg, 0.04 mmol) were dispersed in diethylformamide (DEF, 5 mL). The vial was sealed and dispersion was treated with ultrasound (10 min) and placed in a preheated oven at 80 °C. After one hour, a clear solution was obtained. The clear solution was kept in the oven at 80 °C and checked for crystal formation every day. After four days, yellowish cubic crystals had formed (Fig. S16, Supp. Info.). Yield: 4.3 mg (12 %)

The reaction was repeated several times by using 119 mg (0.400 mmol) of zinc nitrate hexahydrate, 30 mg (0.10 mmol) of $\text{H}_2\text{L1}$ and 7.8 mg (0.050 mmol) bipy in DEF (25 mL).

The crystals were activated as described for compound **1**. Also here the crystals were first washed with DMF in which the linker was moderately soluble. Yield: 10.5 mg (24 %)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1698 (m), 1610 (m), 1550 (s), 1401 (s), 1360 (s), 1260 (w), 1220 (m), 1134 (w), 1112 (w), 1072 (w), 1046 (w), 1031 (w), 1006 (w), 957 (w), 908 (w), 811 (m), 776 (s), 729 (m), 680 (m), 644 (m), 604 (m), 569 (w) cm^{-1} (Fig. S7, Supp. Info.).

Synthesis of $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (4)

In a DURAN glass vial, H₂L1 (6.0 mg, 0.02 mmol), zinc nitrate hexahydrate (24 mg, 0.08 mmol) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (7.0 mg, 0.04 mmol) were dispersed in diethylformamide (DEF, 5 mL). The vial was sealed and dispersion was treated with ultrasound (10 min) and placed in a preheated oven at 80 °C. After one hour, a clear solution was obtained. The clear solution was kept in the oven at 80 °C and checked for crystal formation every day. After three days, colorless-yellowish cubic crystals had formed (Fig. S17, Supp. Info.). Yield: 1.7 mg (5%).

The reaction was repeated several times by using 119 mg (0.400 mmol) of zinc nitrate hexahydrate, 29.8 mg (0.100 mmol) of H₂L1 and 9.2 mg (0.050 mmol) bipy in DEF (25 mL).

The crystals were activated as described for compound **1**. Also here the crystals were first washed with DMF in which the linker was moderately soluble. Yield: 15.2 mg (34 %).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1689 (m), 1614 (m), 1547 (s), 1401 (s), 1358 (s), 1261 (m), 1224 (m), 1138 (w), 1112 (w), 1070 (m), 1034 (m), 1006 (w), 958 (w), 906 (w), 872 (w), 818 (m), 779 (s), 680 (m), 600 (m), 564(w) cm⁻¹ (Fig. S7, Supp. Info.).

X-ray crystallography

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 2 θ 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 (λ = 0.71073 Å) or Cu-K α (λ = 1.54178 Å) radiation and multilayer mirror monochromator at 100 or 150 K. The intensities were corrected for empirical absorption based on multi-scan technique using the SADABS program. The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares fitting on F^2 by SHELX 97.⁷⁰ 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 Å) were refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The urea N-H hydrogen atoms were positioned geometrically (N-H = 0.88 Å) and refined using a riding model (AFIX 43) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$. Crystallographic data are summarized in Table 6. 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 6). It is known that very small crystals diffract weaker than larger crystals, resulting in lower data quality and subsequent problems during refinement.⁷¹ Some of the checkcif alerts are due to the small crystal size and MOF-type structure,

e.g., poor data/parameter ratio. Also, potentially porous MOF structures contain solvent-filled voids (see Table 6) and in many such porous MOFs, the crystal does not diffract above a certain threshold. Here the crystals did only diffract until $2\Theta \approx 40^\circ$ instead of the expected minimum of 50° for Mo-K α radiation (respectively $2\Theta \approx 109^\circ$ instead of the expected minimum of 134° for Cu-K α radiation). Some anisotropic displacement (thermal) parameters in compounds **1-3** indicate prolate thermal ellipsoids which can be traced to the oscillating twist motion of the dibenzo-diazepine fragment perpendicular to the plane through the atoms, as indicated by the larger temperature factors in this (perpendicular) direction (see the analysis on the inherent linker disorder). In compound **2** and **4** RIGU restraints were applied with RIGU s1[0.004] s2[0.004] for all non-hydrogen atoms as enhanced rigid bond restraints with esds s1 for 1,2-distances and s2 for 1,3-distances.⁷²

The voids in the structures of **1-4** contain solvent or other guest molecules, which have been treated as a diffuse contribution to the overall scattering without specific atom positions by SQUEEZE/PLATON.³⁴ SQUEEZE also provided the total electron count in the unit-cell voids, which can be tried to match to potential solvent molecules according to $Z \times \sum i(\text{solvent molecule } i \text{ electron count} \times \text{number of solvent molecules } i \text{ in formula unit})$.

Graphics were drawn with DIAMOND.⁷³ The structural data has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 1563596-1563599 for **1-4**).

Table 6. Crystallographic data and structural refinements for compounds **1-4**.

Compound	1	2	3	4
Chemical formula	C ₉₀ H ₄₂ N ₁₂ O ₃₂ Zn ₈	C ₄₀ H ₃₈ N ₆ O ₁₂ Zn ₂ ·C ₃₇ H ₃₀ N ₆ O ₁₂ Zn ₂ ·5(C ₅ H ₁₁ NO) ^g	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₅ Zn	C ₄₂ H ₂₈ N ₆ O ₁₀ Zn ₂
<i>M</i> /g·mol ⁻¹	2326.31	2312.65	439.70	907.44
Crystal system, space group	Trigonal, <i>R</i> ⁻ 3 <i>c</i> : <i>H</i>	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁	Monoclinic, <i>C</i> 2/ <i>m</i>	Triclinic, <i>P</i> ⁻ 1
Temperature (K)	100	100	150	150
<i>a</i> /(Å)	24.4635 (15)	15.1669 (13)	24.2031 (12)	15.173 (4)
<i>b</i> /(Å)	24.4635 (15)	15.1542 (13)	18.0034 (9)	15.232 (4)
<i>c</i> /(Å)	112.996 (8)	32.470 (3)	13.9980 (6)	16.006 (4)
<i>α</i> (°)	90	90	90	77.869 (12)
<i>β</i> (°)	90	99.162 (4)	100.520 (2)	80.918 (13)
<i>γ</i> (°)	90	90	90	84.570 (11)
<i>V</i> /(Å ³)	58564 (8)	7367.7 (11)	5996.9 (5)	3563.9 (16)
<i>Z</i>	12	2	8	2
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	0.792	1.042	0.974	0.846
Radiation type	Cu <i>K</i> _α	Mo <i>K</i> _α	Mo <i>K</i> _α	Mo <i>K</i> _α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.44	0.705	0.84	0.71
Crystal size (mm)	0.17 × 0.10 × 0.08	0.05 × 0.05 × 0.03	0.13 × 0.05 × 0.03	0.06 × 0.04 × 0.04
<i>F</i> (000)	13944	2412	1784	924
Absorpt. correct. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.680, 0.751	0.681, 0.745	0.684, 0.745	0.507, 0.744
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	65987, 8018, 4521	100495, 22008, 16642	46625, 6282, 4310	24944, 5470, 3618
<i>R</i> _{int}	0.081	0.082	0.062	0.129
Data/parameters	8018/464	22008/1366	6282/295	5470/518
(sin <i>θ</i> /λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.528	0.564	0.625	0.467
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} (e Å ⁻³) ^a	0.76, -0.52	0.86, -0.67	0.57, -0.61	2.26, -1.19
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^b	0.1107, 0.3052,	0.0597, 0.13330	0.0510, 0.1447,	0.1069, 0.2956,
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.1564, 0.3443	0.0875, 0.1440	0.0777, 0.1594	0.1440, 0.3297
Goodness-of-fit on <i>F</i> ² ^c	1.100	1.026	1.080	1.223
Void electron count/e ^d	10508	700	460	480
Void, solvent accessible volume/Å ³ (% unit cell volume) ^d	37510 (64%)	2450 (33%) ^h 4167 (57%) ⁱ	2830 (47%)	1980 (55%)
Flack parameter ^e	--	0.042 (6) ^e	--	--

^a Largest difference peak and hole.^b *R*₁ = [Σ(|*F*_o| - |*F*_c|)/Σ|*F*_o|]; *wR*₂ = [Σ(*w*(*F*_o² - *F*_c²)/Σ(*w*(*F*_o²)))]^{1/2}.

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

^d Recovered number of electrons in the void, solvent accessible volume; both found by using the SQUEEZE routine in PLATON (probe radius 1.2 Å) [34]. The unit cell void electron count can be tried to match to potential solvent molecules according to $Z \times \sum i(\text{solvent molecule } i \text{ electron count} \times \text{number of solvent molecules } i \text{ in formula unit})$. Electron count for solvent molecules *i*: DMF (C₃H₇NO) 40 e, DEF (C₅H₁₁NO) 56 e (DMF for **1**, DEF for **2-4**).

^e Absolute structure parameter.⁷⁴

^f Flack x determined using 5804 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$.⁷⁴

^g Two independent formula units in the asymmetric unit. Only the OCHNCH₂ atom of the coordinated DEF solvent on Zn4 could be found and refined. The remaining CH₃(C₂H₅) part of the molecule was not found and is included in the recovered number of electrons in the void using the SQUEEZE routine in PLATON.³⁴

^h Void volume with the five found and refined DEF crystal solvent molecules per total formula unit.

ⁱ Void volume without the five DEF crystal solvent molecules as calculated by "calc void" or "calc solv" with PLATON.³⁴

References

- (1) For recent reviews on MOFs, see the editorial and issue of *Chem. Soc. Rev.* Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. The new age of MOFs and of their porous-related solids. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104–3107.
- (2) Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- (3) (a) Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 836–868.
- (4) Murray, L. J.; Dincă, M.; Long, J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- (5) Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Pillai, R. S.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Assen, A. H.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal–organic frameworks: insights into the structure/separation relationship. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3402–3430.
- (6) Dechnik, J.; Sumby, C. J.; Janiak, C. Enhancing Mixed-Matrix Membrane Performance with Metal-Organic Framework Additives. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00595>.
- (7) Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196–1231.
- (8) Jiang, H.; Wang, Q.; Wang, H.; Chen, Y.; Zhang, M. MOF-74 as an Efficient Catalyst for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26817–26826.
- (9) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242–3285.
- (10) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- (11) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- (12) Jeremias, F.; Fröhlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S. K. Water and methanol adsorption on MOFs for fast cycling heat transformation processes. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.
- (13) Kitagawa, S.; Uemura, K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119.
- (14) Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- (15) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, T. H. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.

- (16) Yot, P. G.; Ma, Q.; Haines, J.; Yang, Q.; Ghoufi, A.; Devic, T.; Serre, C.; Dmitriev, V.; Férey, G.; Zhong, C.; Maurin, G. Large breathing of the MOF MIL-47(V^{IV}) under mechanical pressure: a joint experimental–modelling exploration. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1100–1104.
- (17) Liu, Y.; Her, J.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11813–11818.
- (18) Kitagawa, S.; Noro, S.-i.; Nakamura, T. Pore surface engineering of microporous coordination polymers *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 701–707.
- (19) Su, X.; Bromberg, L.; Martis, V.; Simeon, F.; Huq, A.; Hatton, T. A. Postsynthetic Functionalization of Mg-MOF-74 with Tetraethylenepentamine: Structural Characterization and Enhanced CO₂ Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 11299–11306.
- (20) Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S. Mesoscopic architectures of porous coordination polymers fabricated by pseudomorphic replication *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 717–723.
- (21) Cychosz, K. A.; Ahmad, R.; Matzger, A. J. Liquid phase separations by crystalline microporous coordination polymers. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 293–302.
- (22) Mounfield III, W. P.; Han, C.; Pang, S. H.; Tumuluri, U.; Jiao, Y.; Bhattacharyya, S.; Dutzer, M. R.; Nair, S.; Wu, Z.; Lively, R. P.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Synergistic Effects of Water and SO₂ on Degradation of MIL-125 in the Presence of Acid Gases. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27230–27240.
- (23) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *PNAS* **2008**, *105*, 11623–11627.
- (24) Fernandez, C. A.; Thallapally, P. K.; Motkuri, R. K.; Nune, S. K.; Sumrak, J. C.; Tian, J.; Liu, J. Gas-Induced Expansion and Contraction of a Fluorinated Metal-Organic Framework. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1037–1039.
- (25) Glover, T. G.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Britt, D.; Yaghi, O. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 163–170.
- (26) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I. F.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Schröder, M. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host. *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 887–894.
- (27) Tan, K.; Canepa, P.; Gong, Q.; Liu, J.; Johnson, D. H.; Dyevoich, A.; Thallapally, P. K.; Thonhauser, T.; Li, J.; Chabal, Y. J. Mechanism of Preferential Adsorption of SO₂ into Two Microporous Paddle Wheel Frameworks M(bdc)(ted)_{0.5}. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4653–4662.
- (28) Mounfield III, W. P.; Tumuluri, U.; Jiao, Y.; Li, M.; Dai, S.; Wu, Z.; Walton, K. S. Role of defects and metal coordination on adsorption of acid gases in MOFs and metal oxides: An in situ IR spectroscopic study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 65–75.
- (29) Han, S.; Huang, Y.; Watanabe, T.; Nair, S.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Meredith, J. C. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *173*, 86–91.

- (30) Roberts, J. M.; Fini, B. M.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Scheidt, K. A. Urea Metal–Organic Frameworks as Effective and Size-Selective Hydrogen-Bond Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3334–3337.
- (31) Tehrani, A. A.; Esrafil, L.; Abedi, S.; Morsali, A.; Carlucci, L.; Proserpio, D. M.; Wang, J.; Junk, P. C.; Liu, T. Urea Metal–Organic Frameworks for Nitro-Substituted Compounds Sensing. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1446–1454.
- (32) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- (33) Keceli, E.; Hemgesberg, M.; Grüner, R.; Bon, V.; Wilhelm, C.; Philippi, T.; Schoch, R.; Sun, Y.; Bauer, M.; Ernst, S.; Kaskel, S.; Thiel, W. R. A series of amide functionalized isorecticular metal organic frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *194*, 115–125.
- (34) Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148–155; PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A. L. **2008**; Windows implementation: Farrugia, L. J. University of Glasgow, Scotland, Version 40608, **2008**.
- (35) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- (36) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- (37) Etter, M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- (38) Rankine, D.; Avellaneda, A.; Hill, M. R.; Doonan, C. J.; Sumby, C. J. Control of framework interpenetration for in situ modified hydroxyl functionalised IRMOFs. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10328–10330.
- (39) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy T. L.; Yaghi, O. M. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- (40) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033–5036.
- (41) Tao, J.; Yin, X.; Huang, R.; Zheng L.; Weng, S. N. Assembly of a microporous metal-organic framework [Zn(bpdc)(DMSO)] (bpdc=4,4'-biphenyldicarboxylate) based on paddle-wheel units affording guest inclusion. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 975–977.
- (42) Kitagawa, S.; Noro, S. Comprehensive Coordination Chemistry II, ed. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier, Amsterdam **2004**, *7*, 231–261.
- (43) Xiong, S.; Wang, S.; Tang, X.; Wang, Z. Four new metal–organic frameworks constructed from H₂DBTDC-O₂ (H₂DBTDC-O₂ = dibenzothiophene-5,5'-dioxide-3,7-dicarboxylic acid) ligand with guest-responsive photoluminescence. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1646–1653.

- (44) Dau, P.; Cohen, S. M. The influence of nitro groups on the topology and gas sorption property of extended Zn(II)-paddlewheel MOFs. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9304–9307.
- (45) Sikdar, N.; Hazra, A.; Maji, T. K. Stoichiometry-Controlled Two Flexible Interpenetrated Frameworks: Higher CO₂ Uptake in a Nanoscale Counterpart Supported by Accelerated Adsorption Kinetics. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5993–6002.
- (46) Dau, P. V.; Kim, M.; Garibay, S. J.; Munch, F. H.; Moore, C. E.; Cohen, S. M. Single-Atom Ligand Changes Affect Breathing in an Extended Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5671–5676.
- (47) Kitagawa, S.; Matsuda, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509.
- (48) Hauptvogel, I. M.; Biedermann, R.; Klein, N.; Senkovska, I.; Cadiau, A.; Wallacher, D.; Feyerherm, R.; Kaskel, S. Flexible and Hydrophobic Zn-Based Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8367–8374.
- (49) Duan, J.; Bai, J.; Zheng, B.; Li, Y.; Ren, W. Controlling the shifting degree of interpenetrated metal–organic frameworks by modulator and temperature and their hydrogen adsorption properties. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2556–2558.
- (50) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1052–1069.
- (51) Fletcher, A. J.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J.; Kepert, C. J.; Thomas, K. M. Adsorption Dynamics of Gases and Vapors on the Nanoporous Metal Organic Framework Material Ni₂(4,4′-Bipyridine)₃(NO₃)₄: Guest Modification of Host Sorption Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001–10011.
- (52) Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley, 1974.
- (53) Henke, S.; Schmid, R.; Grunwaldt, J.-D.; Fischer, R. A. Flexibility and Sorption Selectivity in Rigid Metal–Organic Frameworks: The Impact of Ether-Functionalised Linkers. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 14296–14306.
- (54) Henke, S.; Schneemann, A.; Wütscher, A.; Fischer, R. A. Directing the Breathing Behavior of Pillared-Layered Metal–Organic Frameworks via a Systematic Library of Functionalized Linkers Bearing Flexible Substituents. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464–9474.
- (55) Mondal, S. S.; Bhunia, A.; Baburin, I. A.; Jäger, C.; Kelling, A.; Schilde, U.; Seifert, G.; Janiak, C.; Holdt, H.-J. Gate effects in a hexagonal zinc-imidazolate-4-amide-5-imidate framework with flexible methoxy substituents and CO₂ selectivity. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7599–7601.
- (56) Mondal, S. S.; Bhunia, A.; Attallah, A. G.; Matthes, P. R.; Kelling, A.; Schilde, U.; Müller-Buschbaum, K.; Krause-Rehberg, R.; Janiak, C.; Holdt, H.-J. Study of the Discrepancies between Crystallographic Porosity and Guest Access into Cadmium–Imidazolate Frameworks and Tunable Luminescence Properties by Incorporation of Lanthanides. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6905–6913.

- (57) Mondal, S. S.; Bhunia, A.; Kelling, A.; Schilde, U.; Janiak, C.; Holdt, H.-J. A supramolecular Co(II)₁₄-metal-organic cube in a hydrogen-bonded network and a Co(II)-organic framework with a flexible methoxy substituent. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5441–5443.
- (58) Mondal, S. S.; Dey, S.; Baburin, I. A.; Kelling, A.; Schilde, U.; Seifert, G.; Janiak, C.; Holdt, H.-J. Syntheses of two imidazolate-4-amide-5-imidate linker-based hexagonal metal-organic frameworks with flexible ethoxy substituent. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9394–9399.
- (59) D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, Table 4, 10–196.
- (60) Van Humbeck, J. F.; McDonald, T. M.; Jing, X.; Wiers, B. M.; Zhu, G.; Long, J. R. Ammonia Capture in Porous Organic Polymers Densely Functionalized with Brønsted Acid Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2432–2440.
- (61) Rieth, A. J.; Tulchinsky, Y.; Dincă, M. High and Reversible Ammonia Uptake in Mesoporous Azolate Metal-Organic Frameworks with Open Mn, Co, and Ni Sites *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9401–9404.
- (62) Morris, W.; Doonan, C. J.; Yaghi, O. M. Postsynthetic Modification of a Metal-Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Ammonia Uptake *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6853–6855.
- (63) Jasuja, H.; Peterson, G. W.; Decoste, J. B.; Browe, M. A.; Walton, K. S. Evaluation of MOFs for air purification and air quality control applications: Ammonia removal from air. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 118–124.
- (64) *CrystalExplorer17*, Version 3.1; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D. and Spackman, M. A.: University of Western Australia, 2017. <http://hirshfeldsurface.net>
- (65) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813.
- (66) Mercury CSD 3.9, program for crystal structure visualisation, exploration and analysis from the Cambridge Crystallographic Data Center, Copyright CCDC 2001-2016, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
- (67) Barbour, L. J. Crystal Porosity and the burden of proof. *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168.
- (68) DynaSim V 1.1.0.5 by Quantachrome GmbH 2015. DynaSim is a tool for interpretation and evaluation of experimental data from dynamic experiment.
- (69) Ram, S; Ehrenkauf, R. E. A general procedure for mild and rapid reduction of aliphatic and aromatic nitro compounds using ammonium formate as a catalytic hydrogen transfer agent. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 3415–3418.
- (70) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (71) Newman, J. A review of techniques for maximizing diffraction from a protein crystal in stilla. *Acta Crystallogr. D* **2006**, *62*, 27–31.
- (72) Thorn, A.; Dittrich, B.; Sheldrick, G. M. Enhanced rigid-bond restraints. *Acta Crystallogr. A* **2012**, *68*, 448–451.

- (73) Brandenburg, K.; DIAMOND (Version 4.4.0), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz Gbr: Bonn, Germany, 2009–2017.
- (74) Parsons, S.; Flack, H. D.; Wagner, T. Use of intensity quotients and differences in absolute structure refinement. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2013**, *69*, 249–259.

Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption

Sebastian Glomb, Dennis Woschko, Gamall Makhloufi, Christoph Janiak*
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author:

C. Janiak Tel.: +49 211 81 12286; fax: +49 211 81 12287.

E-mail addresses: sebastian.glomb@hhu.de, dennis.woschko@hhu.de; gamall.makhloufi@hhu.de, janiak@hhu.de

Content:

Section 1: H₂L1 ligand identification

Section 2: Characterization of the 3D metal-ligand networks

Section 3: Inherent linker disorder in the network structures of compounds 1-4

Section 4: Additional crystal structure information for 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] (1)

Section 5: Additional crystal structure information for [Zn₂(L1)₂(DEF)₂·2.5 DEF] (2)

Section 6: Additional crystal structure information for [Zn₂(L1)₂(bipy)] (3)

Section 7: Additional crystal structure information for [Zn₂(L1)₂(bpe)] (4)

Section 8: Powder X-ray diffraction, PXRD

Section 9: Theoretical surface area, pore volume and experimental gas uptake

Section 10: Fits of adsorption isotherms

Section 11: Images from Mercury void calculations with cross-section dimensions

Section 1: H₂L1 ligand identification

Spectra for 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylic acid (H₂L1)

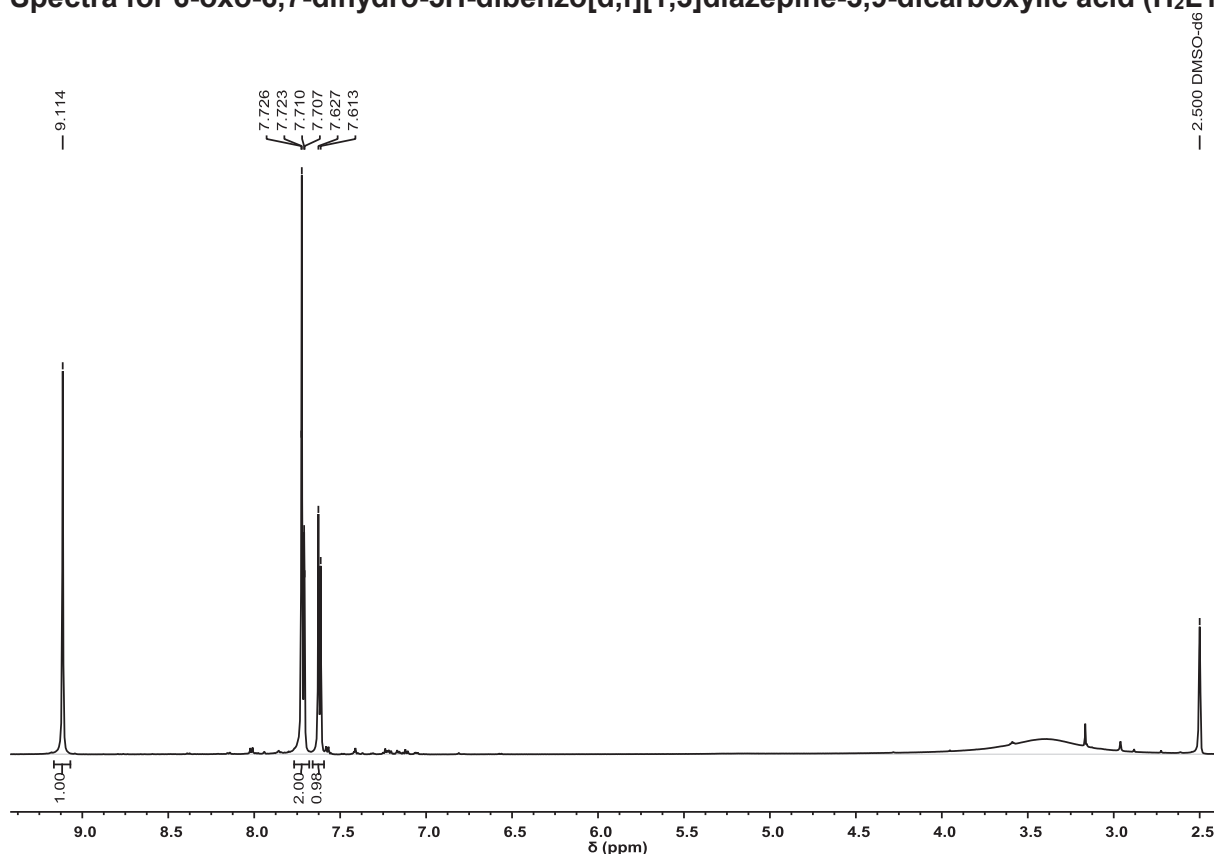


Figure S1. ¹H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of H₂L1 in the range from 2.5 ppm to 9.3 ppm.

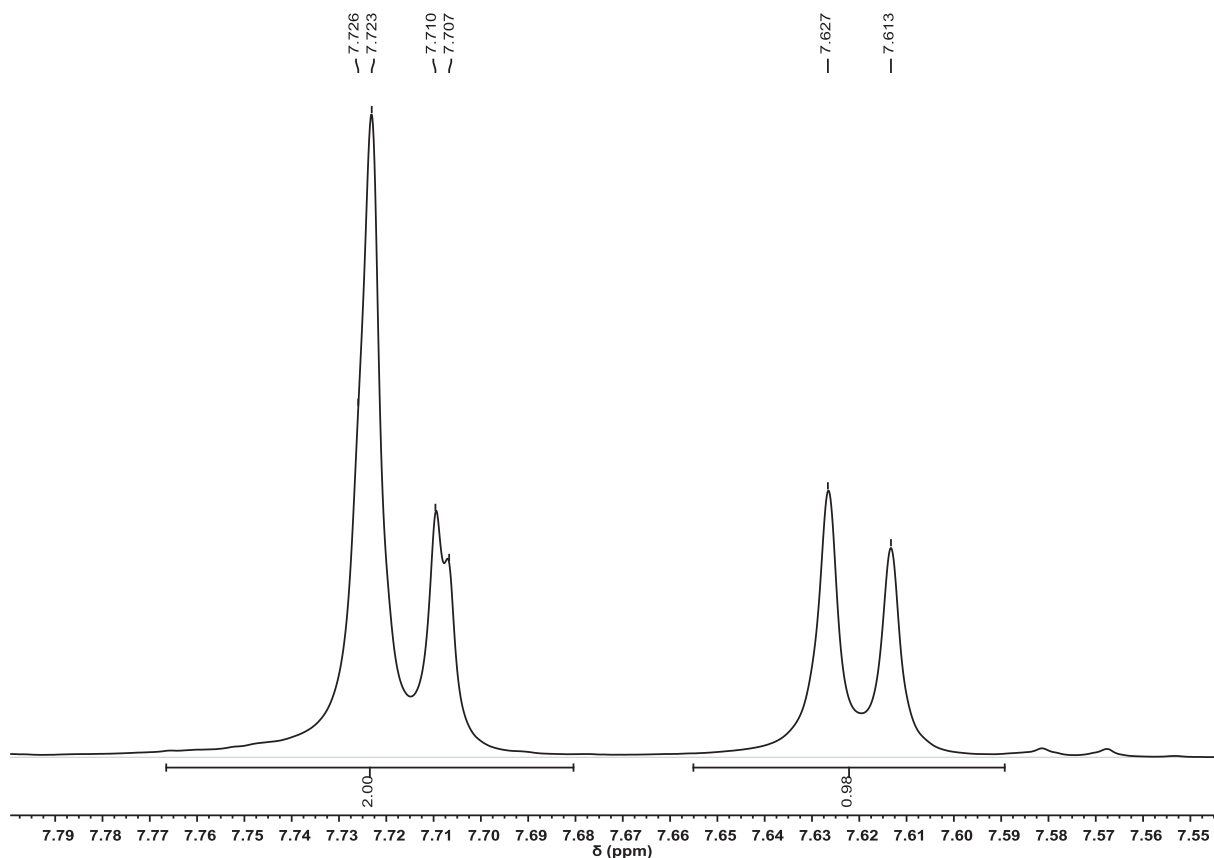


Figure S2. ¹H-NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d₆) of H₂L1 in the range from 7.55 ppm to 7.79 ppm.

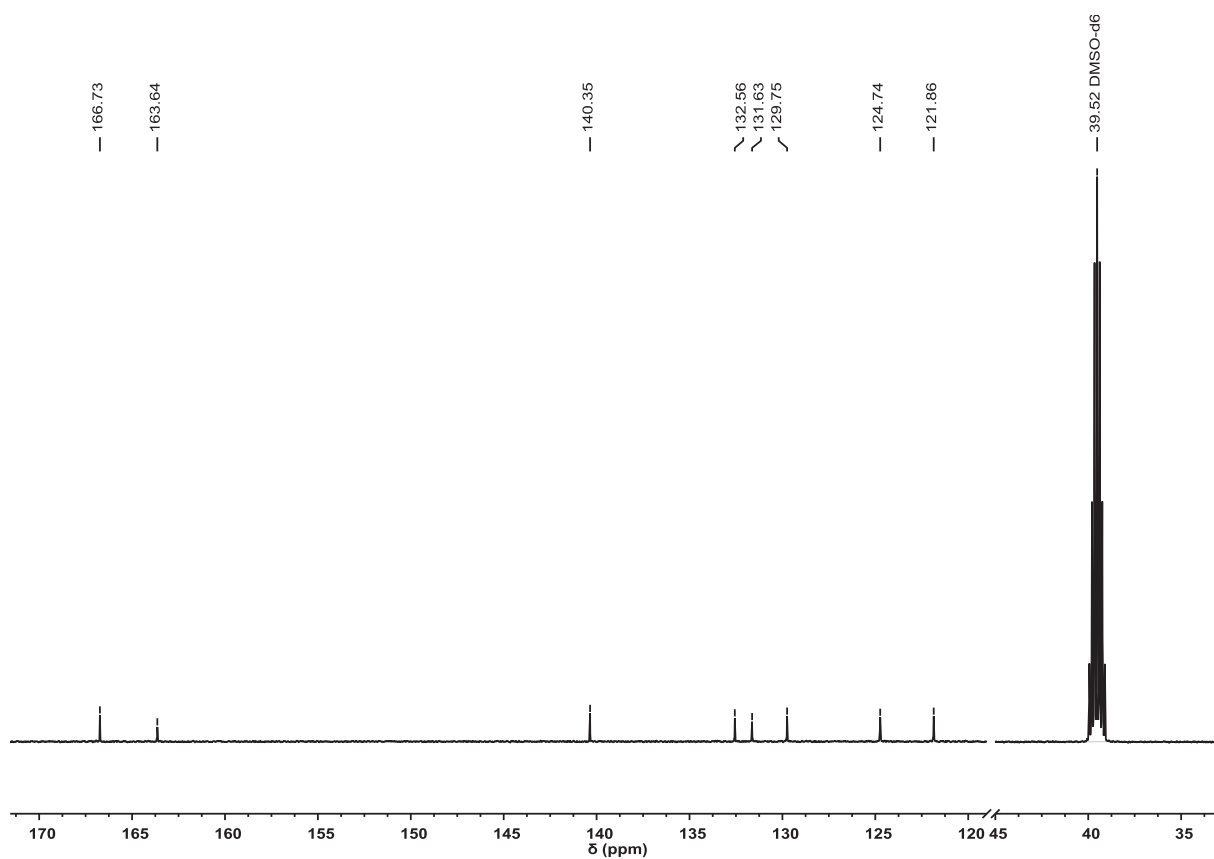


Figure S3. ^{13}C -NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of $\text{H}_2\text{L1}$.

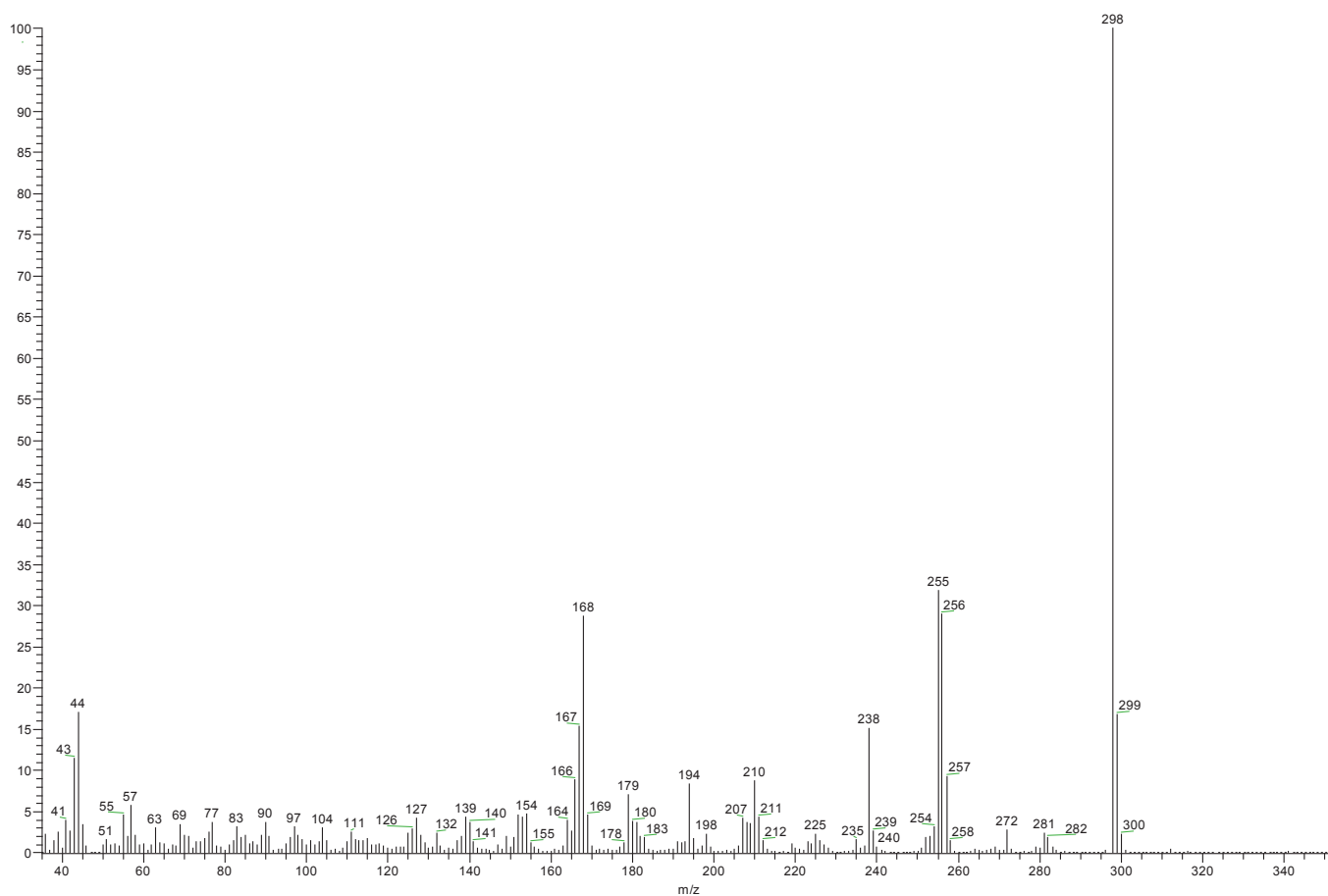


Figure S4. Electron-impact mass spectrum (EI-MS) of $\text{H}_2\text{L1}$.

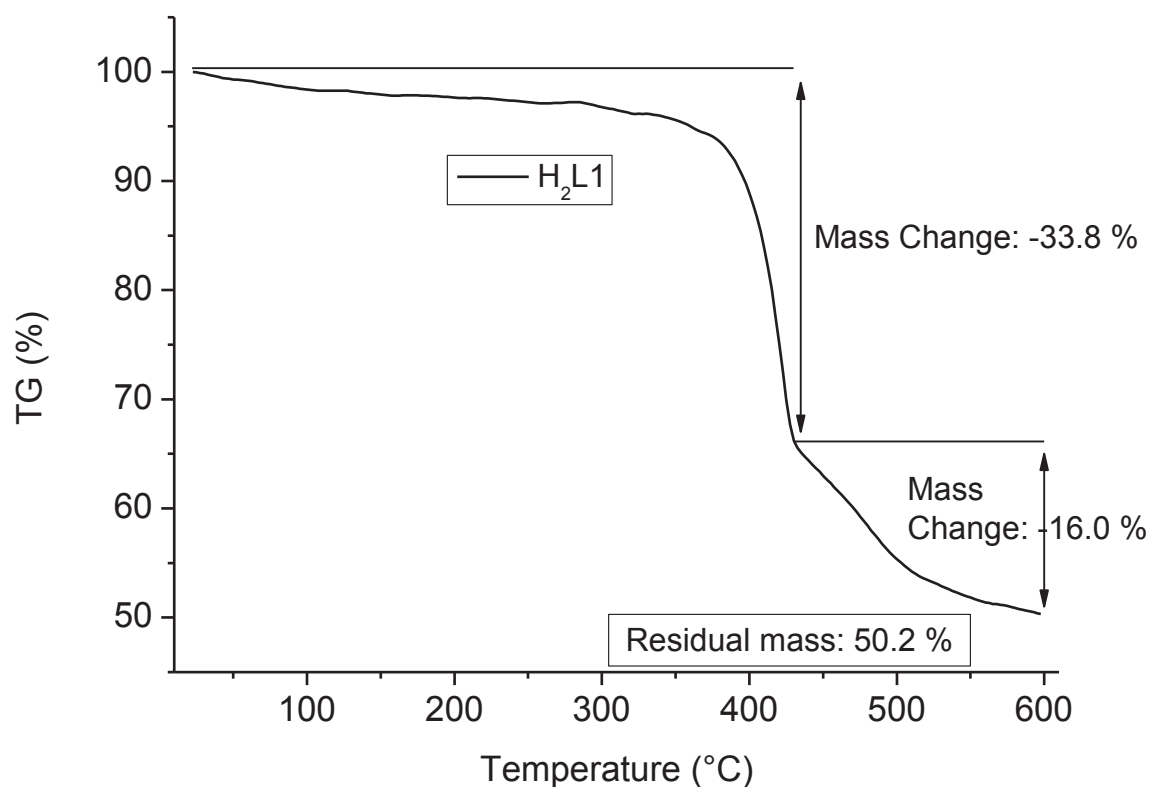


Figure S5. Thermogravimetric analysis, TGA of H₂L1 in the range between 25 °C and 600 °C with a heating rate of 2 °C·min⁻¹ and a flow rate of 10 mL(N₂)·min⁻¹.

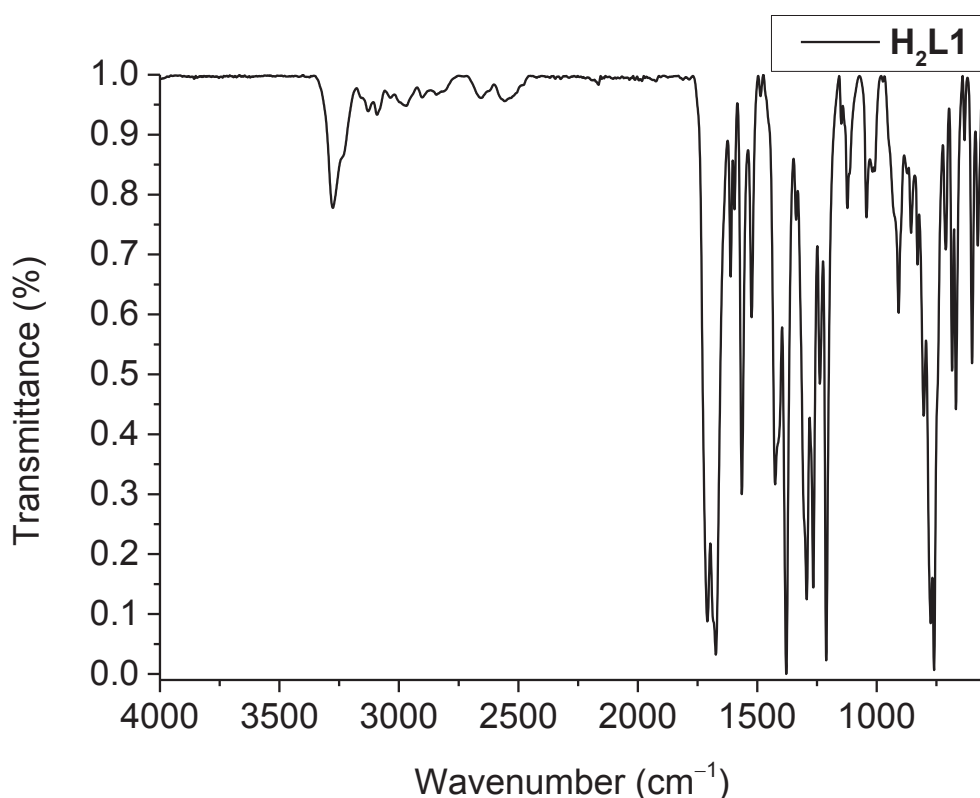


Figure S6. IR-spectrum (ATR) of the ligand H₂L1.

Section 2: Characterization of the 3D metal-ligand networks

- by infrared spectroscopy

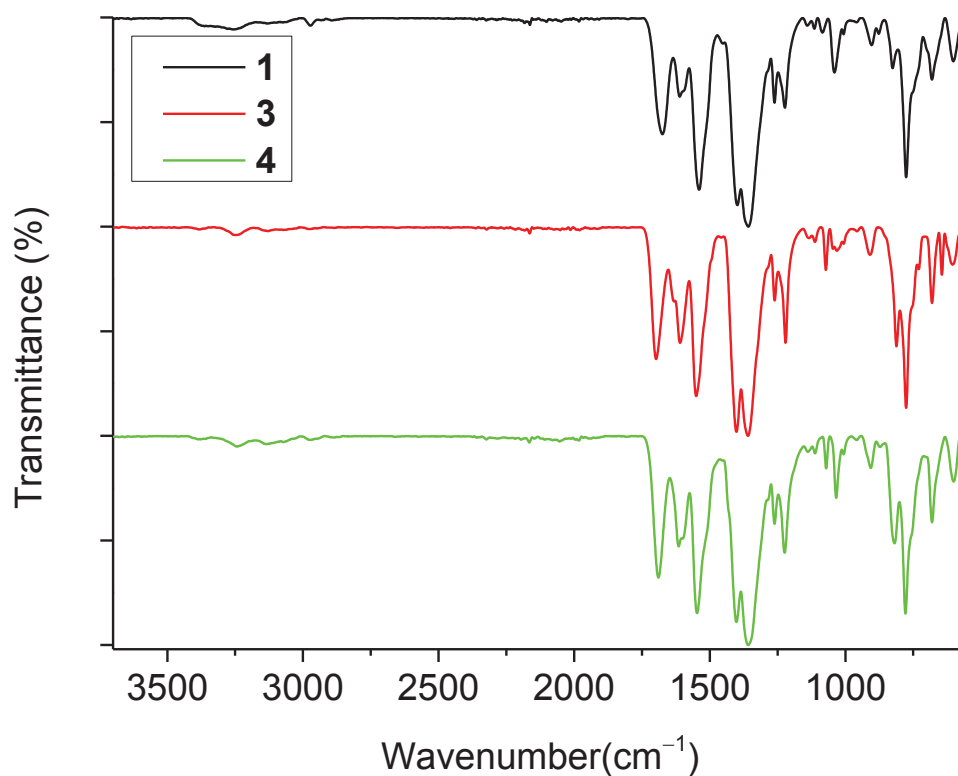


Figure S7. IR-spectra (ATR) of compounds **1**, **3** and **4**.

- by thermogravimetric analysis

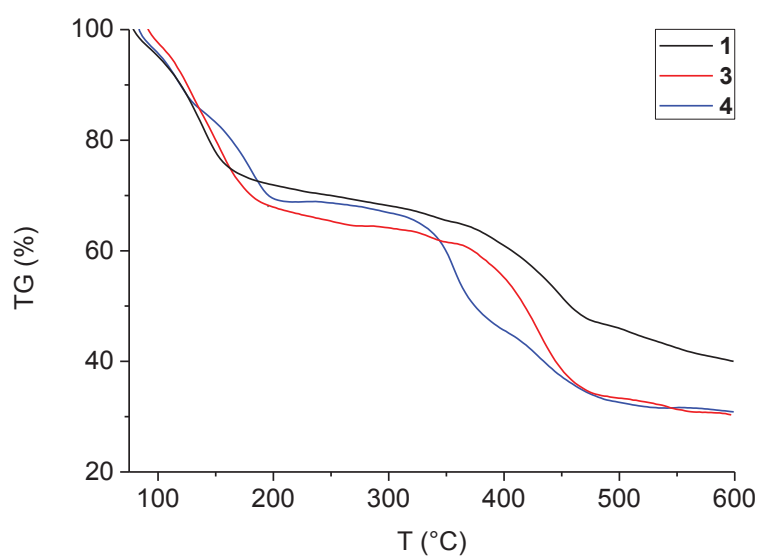


Figure S8. Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the 3D frameworks **1** (black), **3** (red) and **4** (blue) (after taken from the mother liquor and surface dried) in the range between 75 °C and 600 °C with a heating rate of 3 °C·min⁻¹ and a nitrogen flow rate of 10 mL(N₂)·min⁻¹.

Section 3: Inherent linker disorder in the network structures of compounds 1-4

For the structures of the individual networks a note on a common linker feature of a more or less prominent disorder is in place. The linker 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylate is not planar, as can be expected for a biphenyl fragment because of the ortho-hydrogen atom repulsion. The dihedral angles of the aryl rings range from ~ 30 to $\sim 40^\circ$. The twisted diazepine-bridge together with the Zn-coordinating carboxylate groups locks this non-planarity in place, giving a configurational stable C_2 -symmetric dibenzo-diazepine fragment with a *P* and *M* chiral configuration (Figure S9). The *P* and *M* chirality is assigned based on the relative orientation of the C-C and N-N skew lines^{1,2} when looking along the $O=C\cdots(C-C)$ centroid vector, collinear to the C_2 -axis (Figure S9).

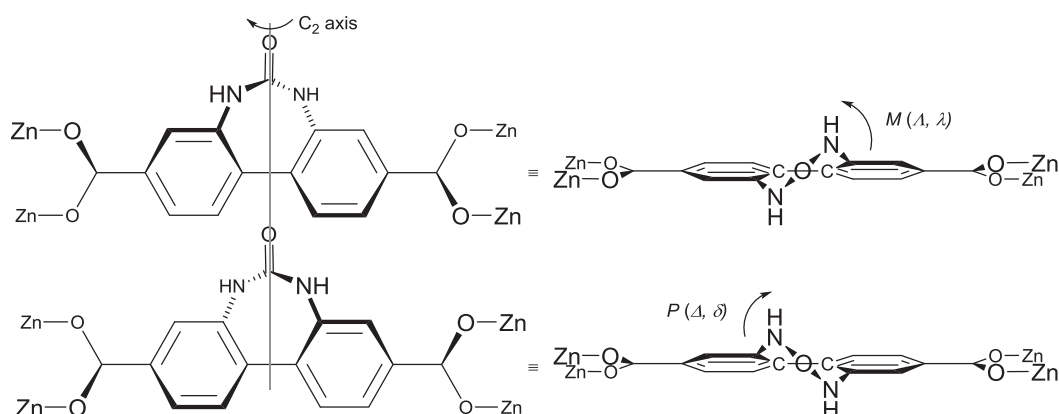


Figure S9. Chiral configurations in the 6-oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepine-3,9-dicarboxylate linker.

If the metal-ligand network in the crystal features only one linker configuration then the whole network will be enantiomerically pure. In a non-centrosymmetric space group only one linker configuration may be present. This is the case in the structure of **2** where all linkers are of *P* configuration in the investigated crystal. The same linker configuration can be transmitted throughout the network by strong $N-H\cdots O$ hydrogen bonding.^{3,4} In solution both configurations of the linker precursor will exist, therefore, this represents a case of spontaneous resolution to homochiral crystals and the overall crystal ensemble is most likely racemic.^{3,5}

When the structure is centrosymmetric both linker configurations will be present in the same network, related by inversion symmetry. If the configuration of the individual linker is not tightly locked-in by $N-H\cdots O$ hydrogen bonding, it may lend towards one configuration by packing constraints but a disorder of the linker may still exist. This is the case in the structures of **1** and **3** where the anisotropic displacement (thermal) parameters of the linker atoms exhibit elongations perpendicular to the average ligand plane (Figure S10). This could be due to a rotational or oscillating motion of the dibenzo-diazepine fragment around the linker axis. In the structure of IRMOF-9 with the biphenyl-4,4'-dicarboxylate a similar disorder has been observed. More likely in view of what has been said in terms of the ligand configurations, the elongated thermal parameters indicate a non-statistical twist- or racemizing disorder over both chiral configurations (cf. Fig. S9) with one configuration still being the preferred one. The data set quality of the framework compounds **1-4** with large solvent filled voids (cf. Table 6 in main manuscript) is as expected for the class of metal-organic frameworks (diffraction only up to $2\theta \approx 40^\circ$ for Mo- $K\alpha$, giving a low data-to-parameter ratio), hence, we refrained from refining the disorder any further. A second type of disorder lies in the orientation of the urea group: A crystallographically different L1²⁻-ligand in the structure of **1** has the urea group statistically disordered to either side of the biphenyl backbone or ligand axis. This orientation disorder retains the chiral configuration. Thus, in the structures of all networks of **1-4** the linkers are subject to a twist (racemizing) or oscillating disorder perpendicular to the average ring plane.

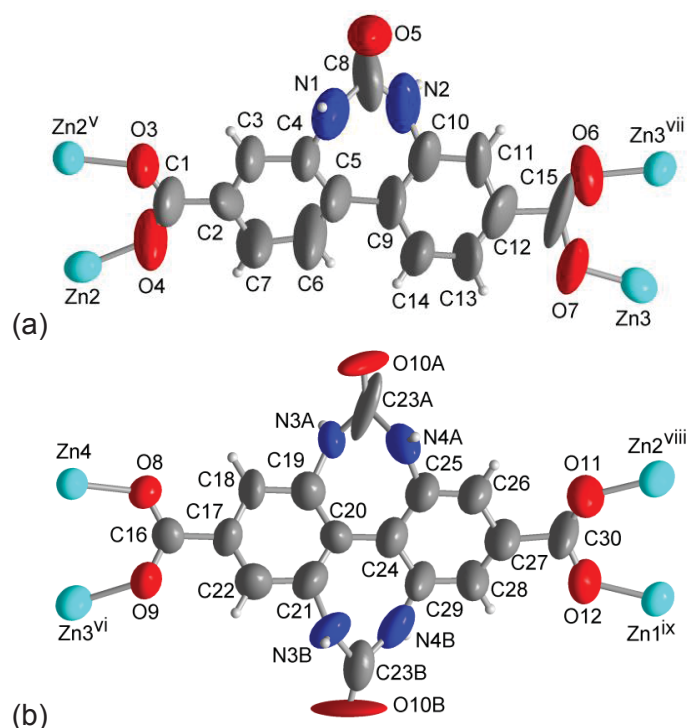


Figure S10. Bridging linkers with elongated anisotropic displacement (thermal) parameters perpendicular to the averaged ligand plane (50% thermal ellipsoids) due to a twist disorder leading to the inverse chiral configuration. (a) The example is from the structure of compound **1** but similarly found in the structures of **3** and **4**. The shown diazepine configuration has *M* chirality. (b) Additional linker orientation disorder found in compound **1**. The atoms of the –NH–CO–NH– fragment are only half-occupied. The shown diazepine configuration has *P* chirality (cf. Fig. S9). See Table S1 in Supp. Info. for symmetry labels.

Section 4: Additional crystal structure information for 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] (1)

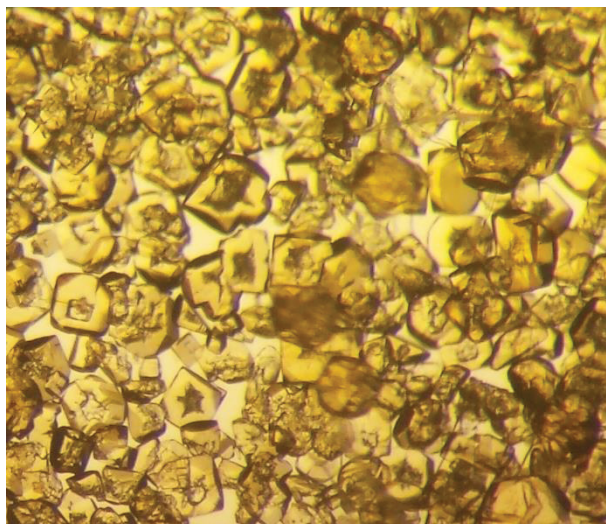


Figure S11. Photograph of the colorless-yellowish, cubic crystals of compound 3D-[Zn₄(μ₄-O)(L1)₃] (1).

Table S1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound 1.

Bond lengths [Å]			
Zn1—O12 ⁱ	1.909 (7)	Zn3—O2	1.942 (3)
Zn1—O12 ⁱⁱ	1.909 (7)	Zn3—O9 ^{vii}	1.961 (7)
Zn1—O12 ⁱⁱⁱ	1.909 (7)	Zn3—Zn4	3.1457 (19)
Zn1—O1	1.943 (9)	Zn3—Zn3 ^{vi}	3.152 (2)
Zn2—O11 ⁱ	1.874 (8)	Zn3—Zn3 ^{vii}	3.152 (2)
Zn2—O4	1.874 (10)	Zn4—O2	1.887 (9)
Zn2—O3 ^{iv}	1.913 (8)	Zn4—O8 ^{vii}	1.930 (6)
Zn2—O1	1.933 (3)	Zn4—O8 ^{vi}	1.930 (6)
Zn2—Zn2 ^v	3.144 (2)	Zn4—O8	1.930 (6)
Zn2—Zn2 ^{iv}	3.144 (2)	Zn4—Zn3 ^{vi}	3.1458 (19)
Zn3—O7	1.806 (9)	Zn4—Zn3 ^{vii}	3.1458 (19)
Zn3—O6 ^{vi}	1.877 (10)		
Angles [°]			
O12 ⁱ —Zn1—O12 ⁱⁱ	107.4 (3)	O6 ^{vi} —Zn3—Zn3 ^{vi}	76.4 (5)
O12 ⁱ —Zn1—O12 ⁱⁱⁱ	107.4 (3)	O2—Zn3—Zn3 ^{vi}	35.76 (13)
O12 ⁱⁱ —Zn1—O12 ⁱⁱⁱ	107.4 (3)	O9 ^{vii} —Zn3—Zn3 ^{vi}	120.1 (2)
O12 ⁱ —Zn1—O1	111.5 (2)	Zn4—Zn3—Zn3 ^{vi}	59.93 (2)
O12 ⁱⁱ —Zn1—O1	111.5 (2)	O7—Zn3—Zn3 ^{vii}	81.1 (5)
O12 ⁱⁱⁱ —Zn1—O1	111.5 (2)	O6 ^{vi} —Zn3—Zn3 ^{vii}	129.2 (4)
O11 ⁱ —Zn2—O4	108.0 (5)	O2—Zn3—Zn3 ^{vii}	35.76 (13)
O11 ⁱ —Zn2—O3 ^{iv}	102.5 (4)	O9 ^{vii} —Zn3—Zn3 ^{vii}	121.3 (2)
O4—Zn2—O3 ^{iv}	111.6 (5)	Zn4—Zn3—Zn3 ^{vii}	59.93 (2)
O11 ⁱ —Zn2—O1	110.5 (4)	Zn3 ^{vi} —Zn3—Zn3 ^{vii}	60.001 (1)
O4—Zn2—O1	109.8 (3)	O2—Zn4—O8 ^{vii}	112.47 (18)
O3 ^{iv} —Zn2—O1	114.1 (3)	O2—Zn4—O8 ^{vi}	112.47 (18)
O11 ⁱ —Zn2—Zn2 ^v	127.7 (3)	O8 ^{vii} —Zn4—O8 ^{vi}	106.3 (2)
O4—Zn2—Zn2 ^v	74.5 (3)	O2—Zn4—O8	112.48 (19)
O3 ^{iv} —Zn2—Zn2 ^v	125.7 (3)	O8 ^{vii} —Zn4—O8	106.3 (2)
O1—Zn2—Zn2 ^v	35.56 (13)	O8 ^{vi} —Zn4—O8	106.3 (2)
O11 ⁱ —Zn2—Zn2 ^{iv}	120.8 (3)	O2—Zn4—Zn3	35.35 (3)
O4—Zn2—Zn2 ^{iv}	126.9 (3)	O8 ^{vii} —Zn4—Zn3	79.22 (18)
O3 ^{iv} —Zn2—Zn2 ^{iv}	78.5 (3)	O8 ^{vi} —Zn4—Zn3	113.23 (18)
O1—Zn2—Zn2 ^{iv}	35.56 (13)	O8—Zn4—Zn3	136.71 (19)

Zn2 ^v —Zn2—Zn2 ^{iv}	59.999 (1)	O2—Zn4—Zn3 ^{vi}	35.35 (3)
O7—Zn3—O6 ^{vi}	118.6 (8)	O8 ^{vii} —Zn4—Zn3 ^{vi}	113.23 (18)
O7—Zn3—O2	116.1 (5)	O8 ^{vi} —Zn4—Zn3 ^{vi}	136.70 (19)
O6 ^{vi} —Zn3—O2	111.7 (5)	O8—Zn4—Zn3 ^{vi}	79.23 (18)
O7—Zn3—O9 ^{vii}	100.0 (4)	Zn3—Zn4—Zn3 ^{vi}	60.14 (5)
O6 ^{vi} —Zn3—O9 ^{vii}	101.9 (5)	O2—Zn4—Zn3 ^{vii}	35.35 (3)
O2—Zn3—O9 ^{vii}	105.6 (3)	O8 ^{vii} —Zn4—Zn3 ^{vii}	136.70 (19)
O7—Zn3—Zn4	121.7 (5)	O8 ^{vi} —Zn4—Zn3 ^{vii}	79.22 (18)
O6 ^{vi} —Zn3—Zn4	119.6 (5)	O8—Zn4—Zn3 ^{vii}	113.24 (18)
O2—Zn3—Zn4	34.2 (2)	Zn3—Zn4—Zn3 ^{vii}	60.14 (5)
O9 ^{vii} —Zn3—Zn4	71.4 (2)	Zn3 ^{vi} —Zn4—Zn3 ^{vii}	60.14 (5)
O7—Zn3—Zn3 ^{vi}	134.1 (3)		

Symmetry codes: (i) $x-2/3, x-y+2/3, z+1/6$; (ii) $-x+y-2/3, y-4/3, z+1/6$; (iii) $-y+4/3, -x+2/3, z+1/6$; (iv) $-y, x-y, z$; (v) $-x+y, -x, z$; (vi) $-x+y, -x+1, z$; (vii) $-y+1, x-y+1, z$; (viii) $x+2/3, x-y+4/3, z-1/6$; (ix) $-x+y+2/3, y+4/3, z-1/6$.

Table S2. Details of hydrogen bonds in compound **1**.

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
N2—H2...O10B ^x	0.88	2.06	2.89 (2)	156
N3A—H3A...O10A ^{xi}	0.88	1.89	2.60 (2)	136
N3B—H3B...O5 ^{xii}	0.88	2.45	3.09 (3)	129

Symmetry codes: (x) $x-y+1, x, -z+1$; (xi) $y-1/3, x+1/3, -z+5/6$; (xii) $y, -x+y+1, -z+1$.

The twist or interplanar angles of the aryl rings are 32 ° and 35 ° for the two different linkers in **1**. The twisting or dihedral angle of the coordinating carboxylate units O₂C- within one ligand is 19 ° and 23 °, respectively.

Section 5: Additional crystal structure information for $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{DEF})_2 \cdot 2.5 \text{ DEF}]$ (2)

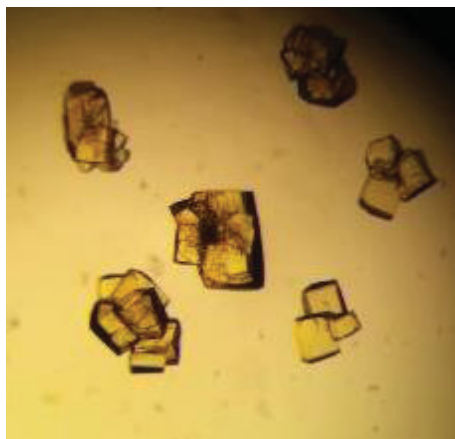


Figure S12. Photograph of the colorless-yellowish, cubic, partly intergrown crystals of compound 2.

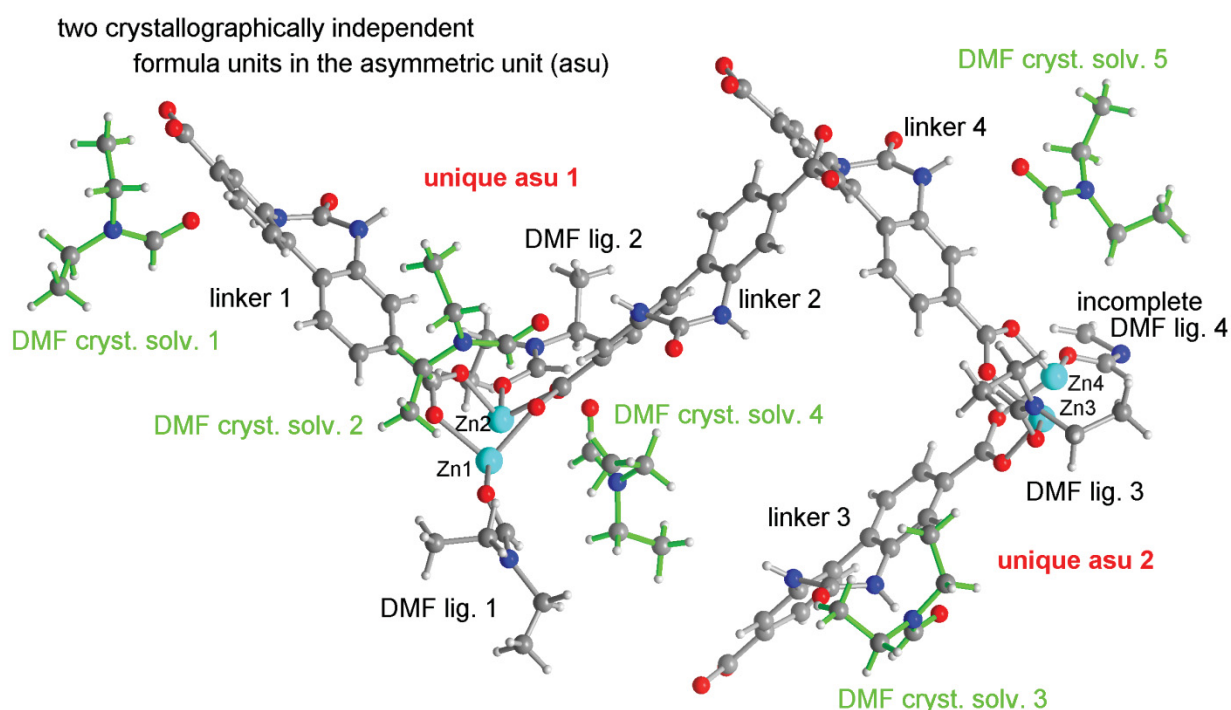


Figure S13. Asymmetric unit (asu) of compound 2 showing both crystallographically independent formula units (asu 1 and asu 2). As an overlay with the DMF crystal solvent cannot be avoided the DMF crystal solvent is depicted with green bonds for clarity.

The aryl rings in the coordinated ligands L1^{2-} are tilted against each other with dihedral angles of $36.5(3)^\circ$ (linker 1), $39.5(3)^\circ$ (linker 2), $30.7(3)^\circ$ (linker 3) and $37.6(3)^\circ$ (linker 4).

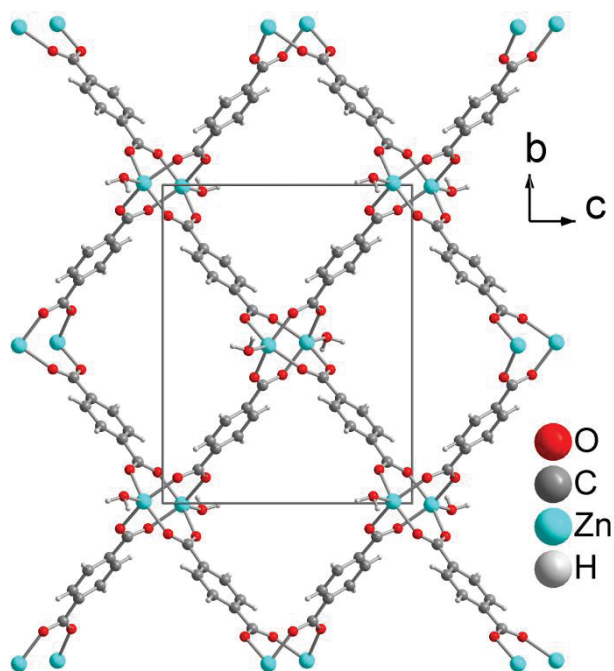


Figure S14. Packing diagram for the isostructural network 2D-[Zn₂(bdc)₂(H₂O)₂] (bdc = benzene-1,4-dicarboxylate, terephthalate, CSD-Refcode GECXUH).⁶ Dimethylformamide guest molecules in the channels are omitted for clarity.

Table S3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound **2**.

Bond lengths [Å]			
Zn1—O21	2.011 (6)	Zn2—O22	1.970 (6)
Zn1—O1	2.024 (6)	Zn2—O7	2.035 (5)
Zn1—O3i	2.031 (6)	Zn2—O2	2.038 (5)
Zn1—O6	2.039 (5)	Zn2—O9ii	2.042 (5)
Zn1—O8ii	2.042 (5)	Zn2—O4i	2.046 (6)
Zn1—Zn2	2.9481 (13)		
Zn3—O23	1.981 (6)	Zn4—O24	1.986 (6)
Zn3—O18i	2.022 (7)	Zn4—O17	2.013 (7)
Zn3—O11	2.031 (5)	Zn4—O12	2.021 (5)
Zn3—O16	2.043 (6)	Zn4—O14iii	2.037 (5)
Zn3—O13iii	2.065 (5)	Zn4—O19i	2.049 (7)
Zn3—Zn4	2.9353 (14)		
Angles [°]			
O21—Zn1—O1	101.1 (3)	O23—Zn3—O18i	99.6 (3)
O21—Zn1—O3i	95.5 (3)	O23—Zn3—O11	108.2 (2)
O1—Zn1—O3i	163.3 (2)	O18i—Zn3—O11	89.9 (3)
O21—Zn1—O6	104.4 (2)	O23—Zn3—O16	97.3 (3)
O1—Zn1—O6	90.8 (3)	O18i—Zn3—O16	162.6 (3)
O3i—Zn1—O6	86.5 (2)	O11—Zn3—O16	88.3 (2)
O21—Zn1—O8ii	100.3 (2)	O23—Zn3—O13iii	97.0 (2)
O1—Zn1—O8ii	89.2 (2)	O18i—Zn3—O13iii	88.9 (3)
O3i—Zn1—O8ii	86.2 (2)	O11—Zn3—O13iii	154.6 (2)
O6—Zn1—O8ii	154.8 (2)	O16—Zn3—O13iii	85.3 (3)
O21—Zn1—Zn2	174.3 (2)	O23—Zn3—Zn4	172.35 (18)
O1—Zn1—Zn2	84.44 (18)	O18i—Zn3—Zn4	83.3 (2)
O3i—Zn1—Zn2	78.88 (18)	O11—Zn3—Zn4	78.75 (16)
O6—Zn1—Zn2	76.60 (16)	O16—Zn3—Zn4	79.41 (19)
O8ii—Zn1—Zn2	78.37 (17)	O13iii—Zn3—Zn4	75.93 (16)

O22—Zn2—O7	99.6 (2)	O24—Zn4—O17	108.2 (3)
O22—Zn2—O2	99.5 (3)	O24—Zn4—O12	99.7 (2)
O7—Zn2—O2	87.7 (2)	O17—Zn4—O12	88.6 (2)
O22—Zn2—O9ii	99.4 (2)	O24—Zn4—O14iii	97.7 (2)
O7—Zn2—O9ii	160.9 (2)	O17—Zn4—O14iii	87.1 (3)
O2—Zn2—O9ii	87.5 (2)	O12—Zn4—O14iii	162.6 (2)
O22—Zn2—O4i	107.8 (3)	O24—Zn4—O19i	96.7 (3)
O7—Zn2—O4i	88.4 (2)	O17—Zn4—O19i	155.1 (3)
O2—Zn2—O4i	152.7 (2)	O12—Zn4—O19i	88.2 (3)
O9ii—Zn2—O4i	87.4 (2)	O14iii—Zn4—O19i	88.6 (3)
O22—Zn2—Zn1	172.8 (2)	O24—Zn4—Zn3	172.2 (2)
O7—Zn2—Zn1	81.26 (16)	O17—Zn4—Zn3	79.6 (2)
O2—Zn2—Zn1	73.41 (17)	O12—Zn4—Zn3	79.84 (16)
O9ii—Zn2—Zn1	79.67 (16)	O14iii—Zn4—Zn3	82.76 (16)
O4i—Zn2—Zn1	79.28 (18)	O19i—Zn4—Zn3	75.5 (2)

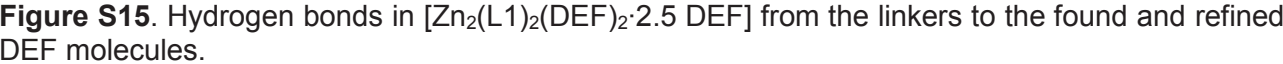
Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x, y+1, z$.

Table S4. Details of hydrogen bonds in compound **2**.

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
N1—H1 $\cdots$ O15iv ^a	0.88	2.20	2.811 (9)	127
N2—H2 $\cdots$ O25	0.88	2.01	2.862 (11)	162
N3—H3 $\cdots$ O26	0.88	2.28	2.967 (11)	135
N5—H5 $\cdots$ O27	0.88	2.30	2.922 (9)	128
N6—H6 $\cdots$ O5i ^a	0.88	2.11	2.908 (10)	151
N7—H7N $\cdots$ O28	0.88	2.21	2.904 (11)	136
C7—H7A $\cdots$ O15iv	0.95	2.52	3.261 (11)	134
C61—H61 $\cdots$ O3i	0.95	2.38	3.008 (14)	123
C67—H67A $\cdots$ O29	0.99	2.53	3.470 (15)	159
C71—H71 $\cdots$ O16	0.95	2.53	3.096 (11)	118
C99—H99B $\cdots$ O29v	0.99	2.49	3.461 (14)	168

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x+1, y-1/2, -z$.

^a The complementary hydrogen bonds between the urea functions (see Figure 7 in main manuscript) is also referred to as the R₂²(8)-motif in the Etter notation.⁷



Section 6: Additional crystal structure information for $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})]$ (**3**)

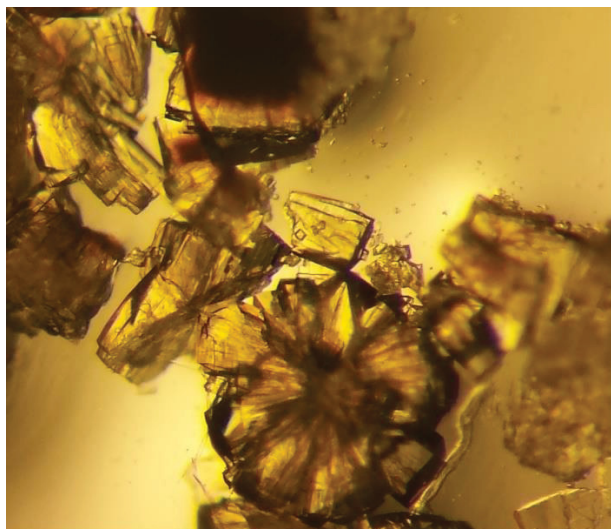


Figure S16. Photograph of the colorless-yellowish, cubic, partly intergrown crystals of compound **3**.

The aryl rings in the coordinated ligand L1^{2-} are tilted against each other with a dihedral angle of $31.4(2)^\circ$, in the bipyridine linker the dihedral angle is $52.0(2)^\circ$.

Table S5. Selected bond lengths [Å] and angles [$^\circ$] for compound **3**.

Bond lengths [Å]			
Zn1—O1	2.017 (2)	Zn2—O2	2.041 (2)
Zn1—O3ii	2.018 (3)	Zn2—O4ii	2.016 (2)
Zn1—N3	2.034 (3)	Zn2—N4iv	2.036 (4)
Zn1...Zn2	2.959 (6)		
Angle [$^\circ$]			
O1—Zn1—O1i	86.6 (2)	O4ii—Zn2—O2i	88.13 (11)
O1—Zn1—O3iii	90.31 (14)	O4ii—Zn2—O4iii	86.26 (17)
O1—Zn1—N3	103.96 (10)	O4ii—Zn2—N4iv	104.34 (11)
O3ii—Zn1—N3	97.05 (11)	N4iv—Zn2—O2i	97.42 (9)

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

Table S6. Details of hydrogen bonds in compound **3**.

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [$^\circ$]
N1—H1...O5 ^{vii}	0.88	2.28	2.881 (6)	125
C7—H7...O5 ^{vii}	0.95	2.56	3.311 (5)	136
C25—H25...O2 ^{vi}	0.95	2.53	3.120 (7)	120

Symmetry codes: (vi) $x, y, z+1$; (vii) $-x+1, y, -z$.

Section 7: Additional crystal structure information for $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (**4**)



Figure S17. Photographic image of the colorless-yellow, parallelepiped, partially intergrown crystals of compound **4**.

The aryl rings in the coordinated ligand L1^{2-} are tilted against each other with a dihedral angle of $29.5(7)^\circ$ and $30.1(6)^\circ$ for the two crystallographically different ligands.

Table S7. Selected bond lengths [Å] and angles [$^\circ$] for compound **4**.

Bond lengths [Å]			
Zn1—N5	1.996 (8)	Zn2—N6 ⁱⁱⁱ	2.019 (8)
Zn1—O1	2.056 (12)	Zn2—O2	1.997 (11)
Zn1—O4 ⁱ	2.043 (10)	Zn2—O5 ⁱ	1.970 (13)
Zn1—O6	2.050 (9)	Zn2—O7	2.035 (10)
Zn1—O9 ⁱⁱ	2.051 (10)	Zn2—O10 ⁱⁱ	2.029 (9)
Zn1...Zn2	2.953 (2)		
Angle [$^\circ$]			
N5—Zn1—O4 ⁱ	103.1 (4)	O5 ⁱ —Zn2—O2	159.0 (5)
N5—Zn1—O6	105.7 (4)	O5 ⁱ —Zn2—N6 ⁱⁱⁱ	95.8 (5)
O4 ⁱ —Zn1—O6	87.0 (4)	O2—Zn2—N6 ⁱⁱⁱ	105.2 (5)
N5—Zn1—O9 ⁱⁱ	94.6 (4)	O5 ⁱ —Zn2—O10 ⁱⁱ	88.4 (5)
O4 ⁱ —Zn1—O9 ⁱⁱ	89.9 (4)	O2—Zn2—O10 ⁱⁱ	88.4 (4)
O6—Zn1—O9 ⁱⁱ	159.7 (4)	N6 ⁱⁱⁱ —Zn2—O10 ⁱⁱ	102.7 (4)
N5—Zn1—O1	97.5 (4)	O5 ⁱ —Zn2—O7	88.4 (5)
O4 ⁱ —Zn1—O1	159.3 (4)	O2—Zn2—O7	86.9 (5)
O6—Zn1—O1	88.8 (5)	N6 ⁱⁱⁱ —Zn2—O7	99.2 (4)
O9 ⁱⁱ —Zn1—O1	87.0 (4)	O10 ⁱⁱ —Zn2—O7	158.1 (4)
N5—Zn1—Zn2	167.6 (3)	O5 ⁱ —Zn2—Zn1	72.9 (3)
O4 ⁱ —Zn1—Zn2	86.1 (3)	O2—Zn2—Zn1	86.1 (3)
O6—Zn1—Zn2	82.8 (3)	N6 ⁱⁱⁱ —Zn2—Zn1	168.0 (3)
O9 ⁱⁱ —Zn1—Zn2	77.0 (3)	O10 ⁱⁱ —Zn2—Zn1	81.6 (3)
O1—Zn1—Zn2	73.3 (3)	O7—Zn2—Zn1	76.7 (3)

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $x, y, z-1$.

Table S8. Details of hydrogen bonds in compound **4**.

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [$^\circ$]
N2—H2...O3 ^{vii}	0.88	2.43	2.993 (19)	123
N3—H3...O8 ^{viii}	0.88	2.32	2.927 (19)	127
C10—H10...O3 ^{vii}	0.95	2.63	3.41 (2)	140
C38—H38...O5 ^{ix}	0.95	2.45	3.019 (17)	118
C41—H41...O10 ^x	0.95	2.63	3.445 (16)	145

Symmetry codes: (vii) $-x, -y, -z+2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ix) $x+1, y, z-1$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Section 8: Powder X-ray diffraction, PXRD

General note of caution:

For the comparison of simulated and experimental diffractograms concerning representative nature and phase purity it is crucial to be aware that the simulated diffractograms were derived from crystal data where the considerable amount of solvent-derived electron density in the voids had been removed by the SQUEEZE option in PLATON (cf. Table 1 in main manuscript).

Even if the crystal solvent in the voids is disordered its electron density still contributes to diffraction. Hence, the experimental diffractograms on the as-synthesized samples differ in their intensities and can have additional peaks.

This fact is illustrated by the following example from the literature:⁸

The MOF MIL-53(Al)-NH₂ with the 2-amino-benzene-1,4-dicarboxylate ligand could be crystallized with carbon dioxide, CO₂ in its voids.

Large-pore form:

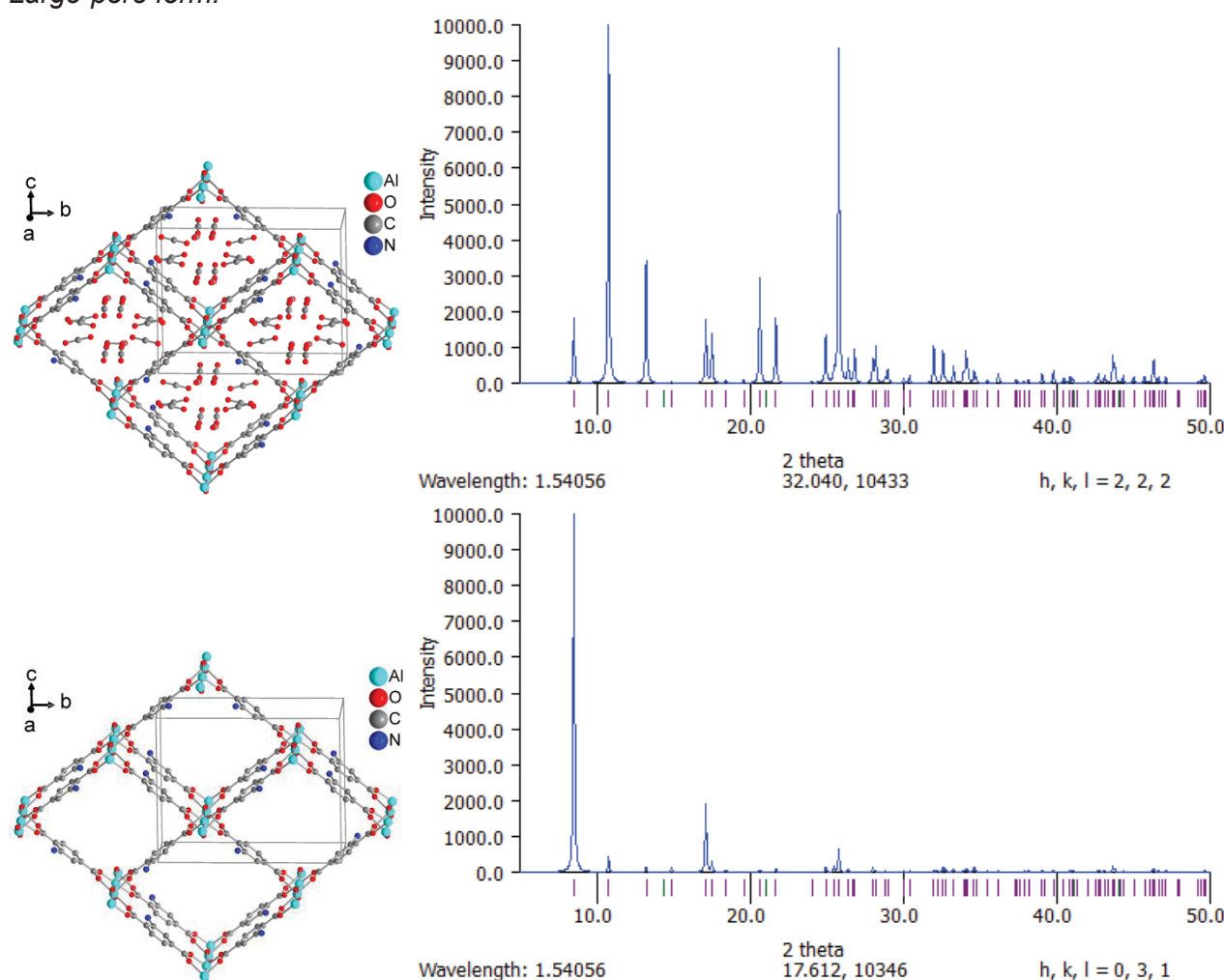


Figure S18. Section of the packing diagram of MIL-53(Al)-NH₂ (left) with the simulated PXRD (right) from the CSD data set with CSD-Refcode (CCDC number) NAXKOO (CCDC 847255).⁸

The top row shows the CO₂ molecules in the voids and the PXRD simulation also includes the CO₂ contribution.

The bottom row had the CO₂ atoms removed from the deposited NAXKOO data set and the PXRD simulation is for the framework alone, that is, without the CO₂.

Besides the simulated presence or absence of the CO₂ guest molecules, the MOF MIL-53(Al)-NH₂ also forms a large-pore and narrow-pore form – again with and without CO₂ guest loading.

Narrow-pore form:

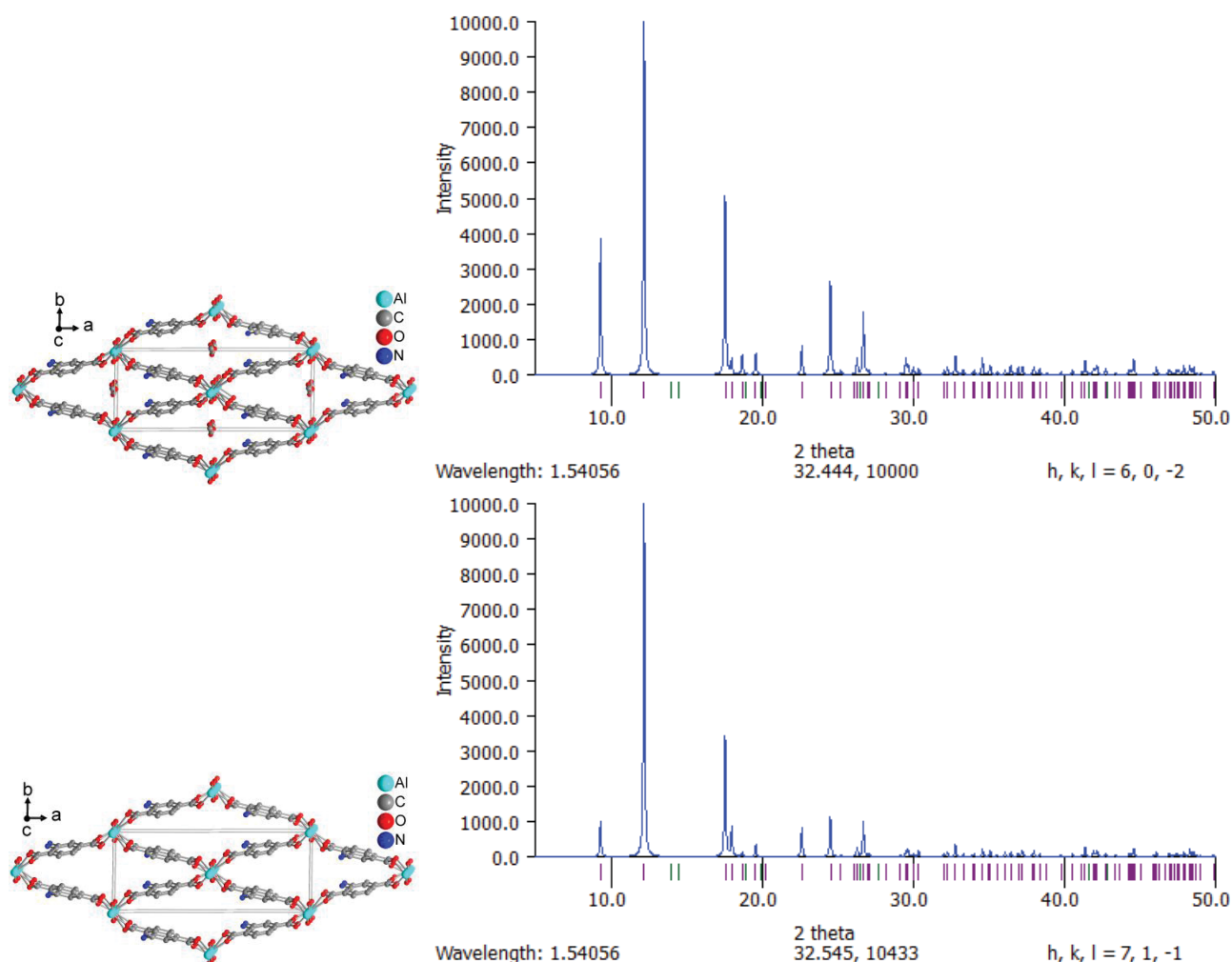


Figure S19. Section of the packing diagram of MIL-53(Al)-NH₂ (left) with the simulated PXRD (right) from the CSD data set with CSD-Refcode (CCDC number) NAXKOO02 (CCDC 847257).⁸ The top row shows the CO₂ molecules in the voids and the PXRD simulation also includes the CO₂ contribution.

The bottom row had the CO₂ atoms removed from the deposited NAXKOO02 data set and the PXRD simulation is for the framework alone, that is, without the CO₂.

The comparison of the simulated PXRDs for MIL-53(Al)-NH₂ with and without CO₂ and in the large- and narrow-pore form visually illustrates that the presence of guest molecules (in the as-synthesized forms) and the absence of guest molecules (in the simulation with the guest contribution removed by SQUEEZE) have a profound effect on the relative intensities. This difference can lead to the impression of additional peaks in the experimental PXRDs for the as-synthesized form when compared to the simulation (Fig. S18).

Further, a re-arrangement of the lattice due to the dynamic 'breathing' effect will profoundly affect the diffractogram, both with shifts in position, relative intensities and more or less peaks (depending on decrease or increase in space-group symmetry) (Fig. S19). Still, in the large- and narrow-pore form MIL-53(Al)-NH₂ is a 3D framework with unchanged metal-ligand connectivity and similar metal atom environment.

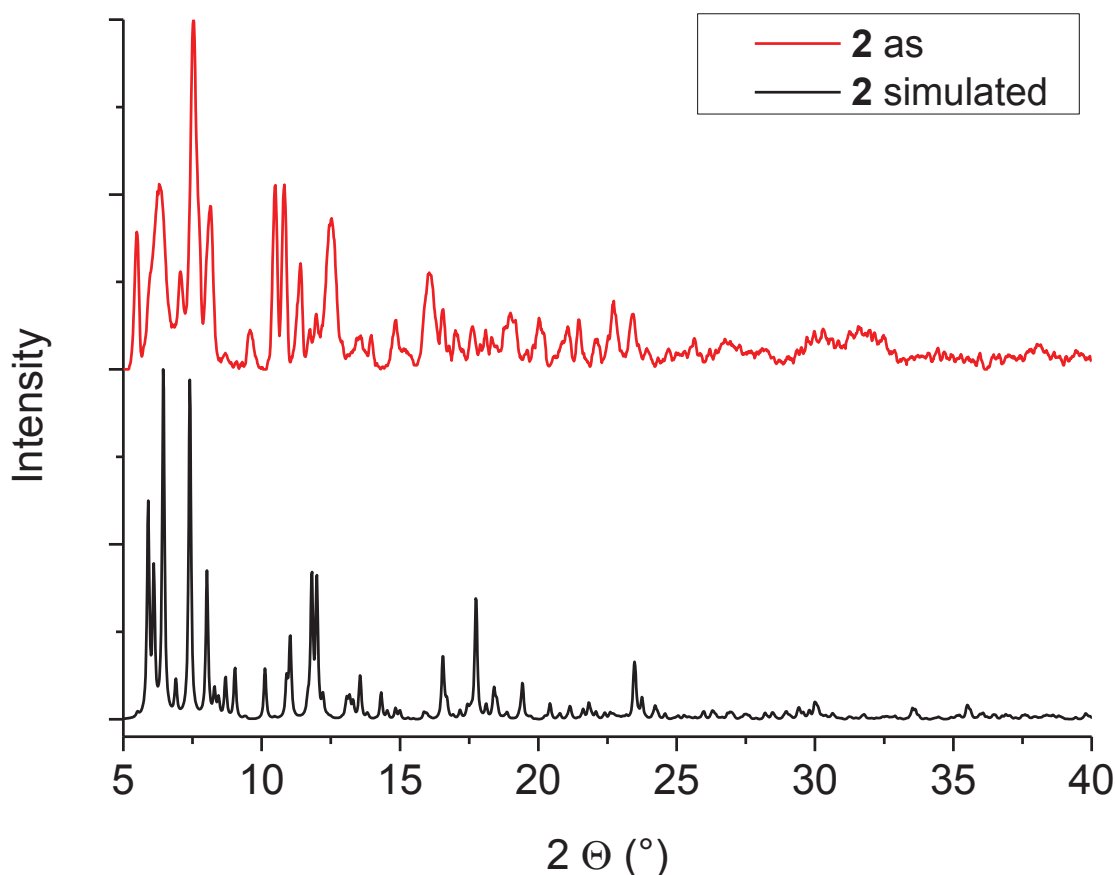


Figure S20. Comparison of the PXRDs of compound **2** generated from the single crystal measurement (black) and the as-synthesized material (red). For the comparison of the experimental diffractogram of the as-synthesized solvent-containing sample with the simulated diffractogram one needs to be aware that the latter was derived from crystal data where the considerable amount of crystal solvent-derived electron density in the voids had been removed by the SQUEEZE option in PLATON. Even if the crystal solvent in the voids is disordered, its electron density still contributes to diffraction. Hence, the experimental diffractogram on the as-synthesized sample differs in its intensities and shows additional peaks (see above General note).

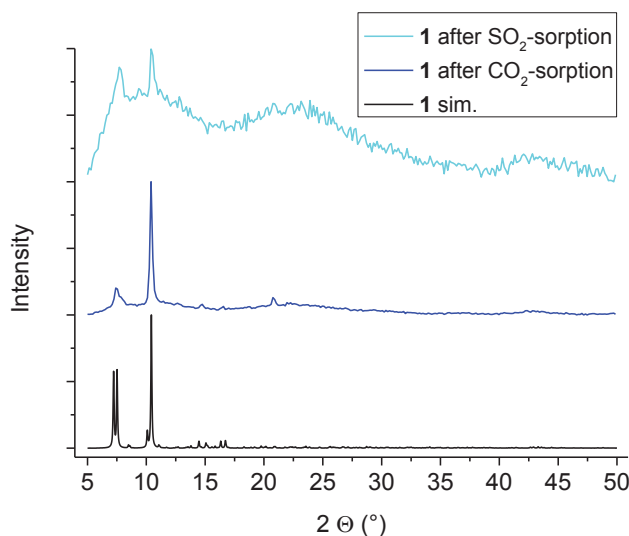


Figure S21. PXRDs of compound **1**. The simulated diffractogram (black), after the N₂-, H₂- and following CO₂-sorption measurements (blue) and after the subsequent SO₂-sorption measurement (turquoise).

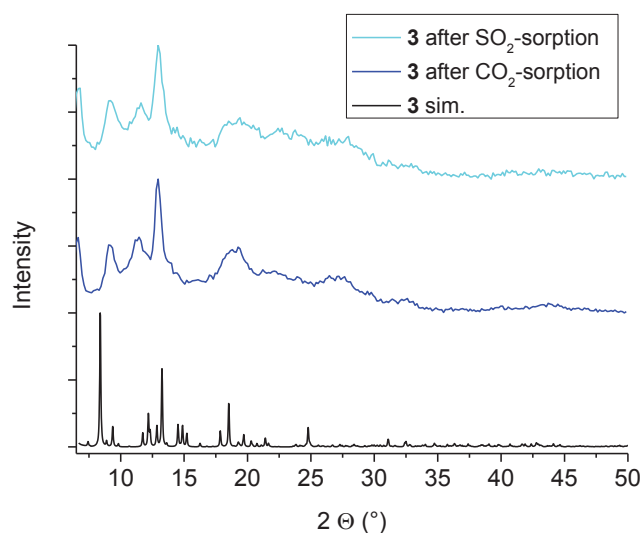


Figure S22. PXRD's of compound **3**. The simulated diffractogram (black), after the N₂-, H₂- and following CO₂-sorption measurements (blue) and after the subsequent SO₂-sorption measurement (turquoise).

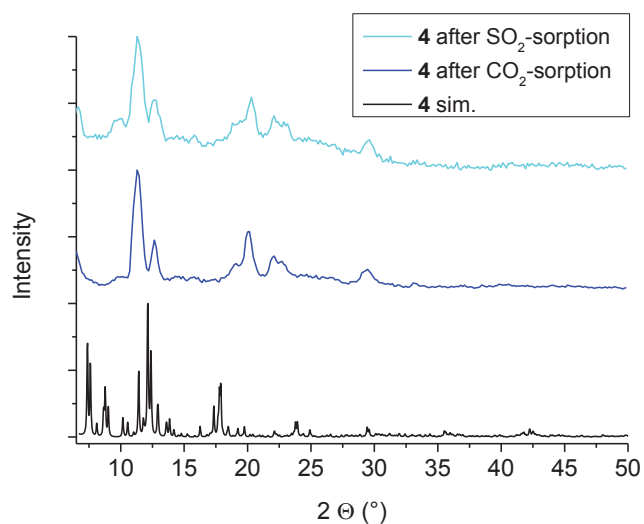


Figure S23. PXRD's of compound **4**. The simulated diffractogram (black), after the N₂-, H₂- and following CO₂-sorption measurements (blue) and after the subsequent SO₂-sorption measurement (turquoise).

Section 9: Theoretical surface area, pore volume and experimental gas uptake

The theoretical surface area and pore volume of the 3D frameworks $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L1})_3]$ (**1**), $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})]$ (**3**) and $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{bpe})]$ (**4**) was calculated using the program CrystalExplorer⁹ following the methodology outlined in ref.¹⁰, by a 'Void' calculation with Mercury¹¹ and by a 'Calc Void/Solv' calculation with Platon.¹² The calculated values are listed in Table S9.

Table S9. Surface areas and pore volumes for compounds **1**, **3** and **4**.

	1		3	4	
Z, M _{asym unit} (g mol ⁻¹), V from X-ray structures; cf. Table 6 in main manuscript	12, 2326.3, 58564		8, 439.7, 5997	2, 907.4, 3564	
CrystalExplorer calculation	isovalue				
surface area (medium quality calc. for 1)	0.002	0.0003		0.002	0.0003
- S _{unit cell} (Å ²)	16924	16833	n.a.	1077	884
- specific (m ² g ⁻¹) ^a	3651	3631	n.a.	3574	2932
pore volume					
- V _{unit cell} (Å ³)	35870	26591	n.a.	1996	1444
- specific (cm ³ g ⁻¹) ^a	0.774	0.574	n.a.	0.662	0.479
Mercury 'Void' calculation					
(probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.7 Å)	calc. using solvent accessible surface				
void volume, V _{unit cell} (Å ³) (no disorder) ^b	18165 (19027)		1377	1007	
(% of unit cell volume) (no disorder) ^b	(31) (32)		(23)	(28)	
- specific (cm ³ g ⁻¹) ^a	0.392		0.235	0.334	
	calc. using contact surface				
void volume, V _{unit cell} (Å ³) (no disorder) ^b	36603 (37606)		2689	1813	
(% of unit cell volume) (no disorder) ^b	(63) (64)		(45)	(51)	
- specific (cm ³ g ⁻¹) ^a	0.790		0.460	0.602	
Platon 'Calc Void/Solv' calculation					
tot. pot. solv. area volume (SAV) (Å ³)	37078		2832	1971	
(% of unit cell vol.)	(63)		(47)	(55)	
- specific pore volume (cm ³ g ⁻¹) from SAV ^a	0.800		0.485	0.654	
results from experimental CO ₂ sorption data ^c					
V _{micro} (CO ₂) ^e (cm ³ g ⁻¹)	0.047		0.059	0.081	
experimental gas uptake					
CO ₂ (mmol·g ⁻¹) (273 K, 760 Torr)	1.23		1.15	1.59	
- x 44 g/mol = CO ₂ (g/g)	0.54		0.51	0.70	
-- / p _{CO₂} ^f = CO ₂ (cm ³ liq. CO ₂ /gMOF)	0.52		0.49	0.68	
pore filling CO ₂ (cm ³ liq. CO ₂ /gMOF) / specific pore volume (cm ³ g ⁻¹) from SAV x 100%	59		100	100	
SO ₂ (mmol·g ⁻¹) (293 K, 760 Torr)	2.2		10.9	6.4	
- x 64 g/mol = SO ₂ (g/g)	0.14		0.70	0.41	
-- / p _{SO₂} ^f = SO ₂ (cm ³ liq. SO ₂ /gMOF)	0.097		0.48	0.28	
pore filling SO ₂ (cm ³ liq. SO ₂ /gMOF) /					

specific pore volume (cm ³ g ⁻¹) from SAV x 100%	12	100	43

^a Specific surface area calculated according to $(S_{\text{unit cell}} \times N_A)/(Z \times M_{\text{asym unit}})$; specific pore volume calculated according to $(V_{\text{unit cell}} \times N_A)/(Z \times M_{\text{asym unit}})$ or $(\text{SAV} \times N_A)/(Z \times M_{\text{asym unit}})$; N_A = Avogadro's constant, $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Z = number of asymmetric formula units, $M_{\text{asym unit}}$ = molecular weight of asymmetric formula unit (in g mol⁻¹). As a help to reproduce the specific number the values for Z and $M_{\text{asym unit}}$ from the X-ray structures are included.

^b Disorder of ligand 2 in **1** removed, leaving only the A-labelled atoms.

^c Measurements on a Quantachrome Autosorb iQ MP; micropore volumes for pores smaller than (diameter) 11.6 Å for **1**, 7.1 Å for **3** and **4** (cf. Fig. 16) from the CO₂ NL-DFT model at 293 K.

^f density of 1.032 g cm⁻³ of liquid CO₂ at 253 K to approximate the volume of CO₂ adsorbed in the MOFs at 760 Torr (1.0 bar) and 273 K

^g density of 1.458 g cm⁻³ of liquid SO₂ at its boiling point of 263 K to approximate the volume of CO₂ adsorbed in the MOFs at 760 Torr (1.0 bar) and 293 K

Comment on the results from CrystalExplorer:

Figure S24 illustrates the iso-surface areas at 0.002 and 0.0003 au around a pore window. The 0.0003 au calculated surface area is seen as a better choice for estimating the internal surface area in porous materials than the 0.002 isosurface.¹⁰ The value of 0.002 au corresponds approximately to a smoothed van der Waals surface and 0.0003 au seems to be more appropriate for mapping "empty" space in molecular crystals.¹⁰ From the above comparison in Table S9 it is, however, apparent that the isovalue of 0.002 gives a better match in the pore volumes which are also derived from Mercury and Platon.

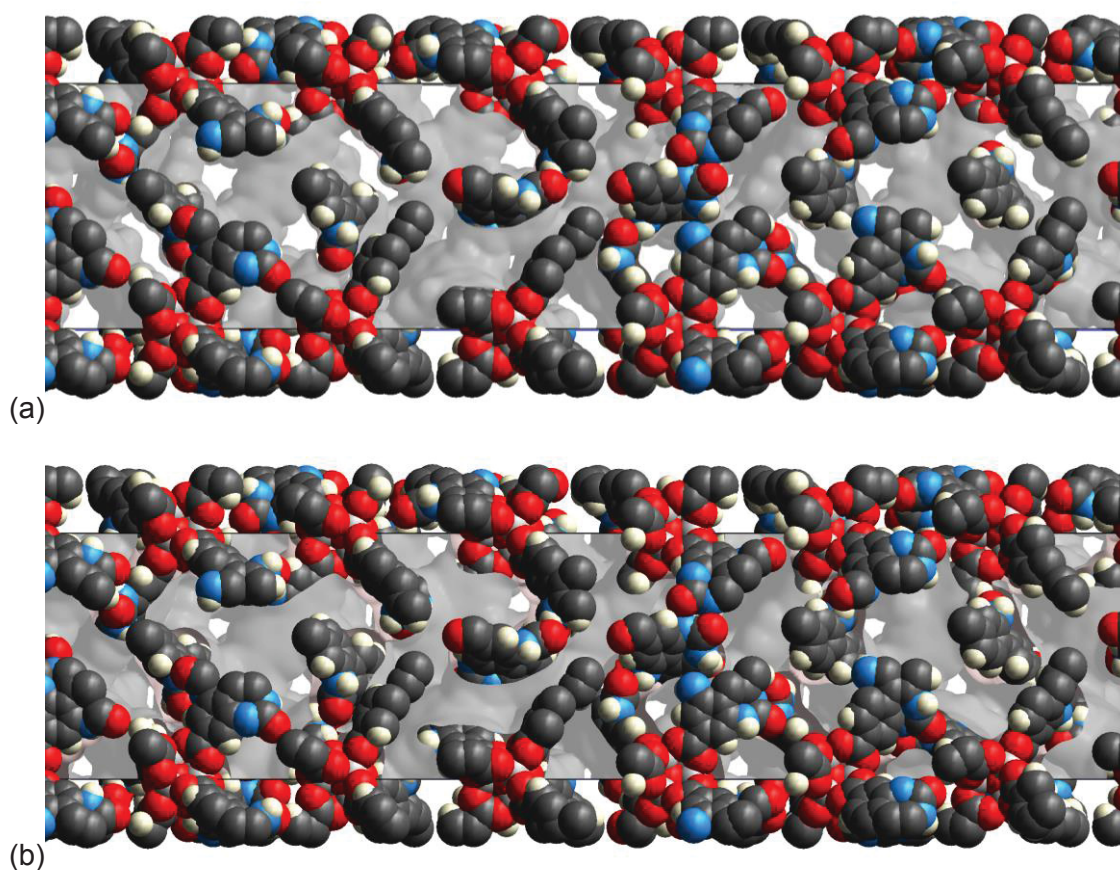


Figure S24. Void surfaces (a) 0.002 au and (b) 0.0003 au around pore windows in $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L1})_3]$ (**1**) superimposed on space-filling representations of the unit cell content. The view is down the a axis. From the (vertical) b axis length of 24.4635 (15) Å, the pore diameters are measured to about 3.2 Å (0.002 au) and 1.7 Å (0.0003 au) for the star-shaped pores and $2 \times 8 \text{ Å}^2$ (0.002 au) for the elongated pores.

In general, the presence of disorder is suggested to have little effect on the calculated surface area⁸ The calculated surface area presents an upper bound which can be approached but it will be physically unrealistic to expect that the experimental measurements will surpass the calculated value.

Section 10: Fits of adsorption isotherms

Fits of the adsorption isotherms were done with a Henry, dual-site Langmuir or Langmuir (LAI) model implemented in the DynaSim software.¹³

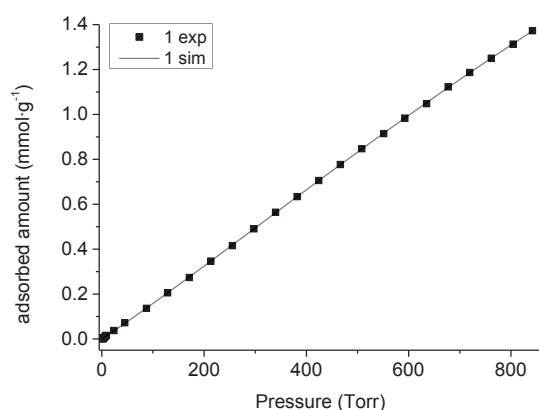
Possible models for isotherms are: Henry; LAI (Langmuir adsorption isotherm); Toth; Sips; Freundlich; Dual-Site Langmuir and Dual-Site Langmuir Sips. The models with the highest correlation of the fit were selected. The Henry isotherm describes a linear isotherm and is only used in the range of low concentrations or pressures. Due to the linear course of the isotherm, no value for the maximum loading can be obtained.

Data to calculate the loading as 'mmol(gas) mmol(linker L1)⁻¹'

	1	3	4
Chemical formula unit	C ₉₀ H ₄₂ N ₁₂ O ₃₂ Z n ₈	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₅ Z n	C ₄₂ H ₂₈ N ₆ O ₁₀ Zn ₂
M _{asym unit} (g mol ⁻¹)	2326.3	439.7	907.4
mol L1 ligand in formula unit	6	1	2
mmol(L1) in 1.00 g	2.58	2.27	2.20

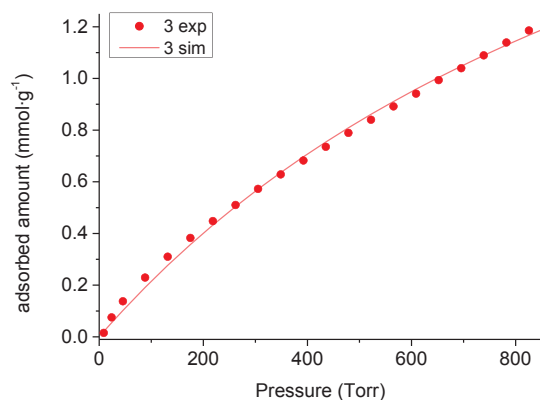
CO₂ adsorption isotherms:

1: dual-site Langmuir-Sips



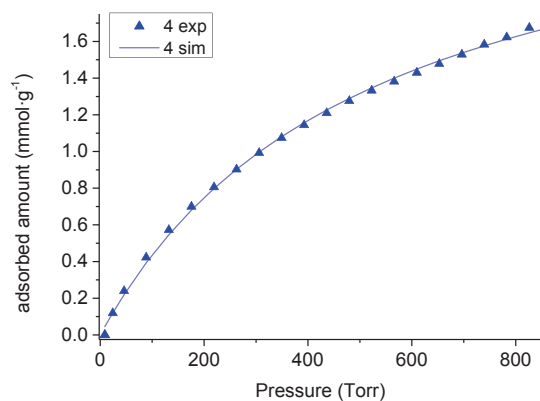
affinity constant / mbar ⁻¹	0.00062
max. loading / mmol g ⁻¹	2.32
max. loading / mmol(CO ₂) mmol(L1) ⁻¹	0.9
correlation coefficient	0.999982

3: LAI (Dual Site Langmuir not possible)



affinity constant / mbar ⁻¹	0.00077
max. loading / mmol g ⁻¹	3.01
max. loading / mmol(CO ₂) mmol(L1) ⁻¹	1.3
correlation coefficient	0.997048

4: LAI (Dual Site Langmuir not possible)

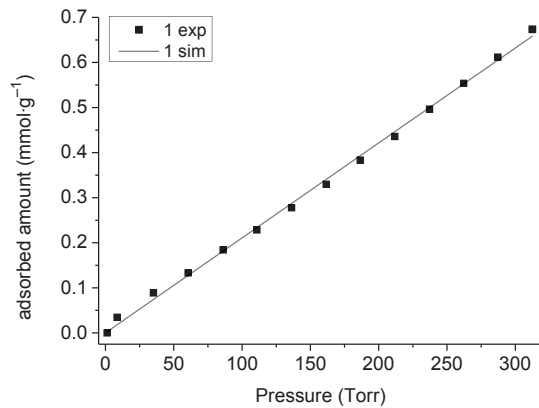


affinity constant / mbar ⁻¹	0.00194
max. loading / mmol g ⁻¹	2.67
max. loading / mmol(CO ₂) mmol(L1) ⁻¹	1.2
correlation coefficient	0.998559

SO₂ adsorption isotherms:

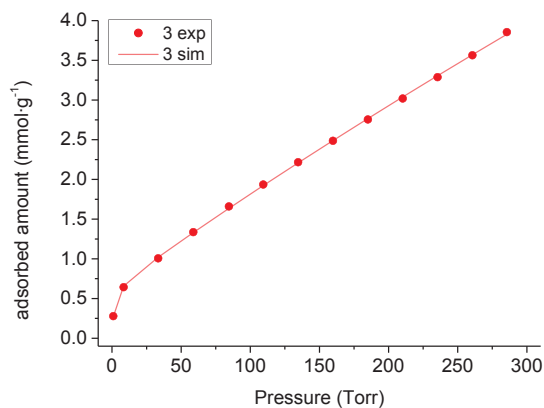
Simulation could only be carried out to about 300 Torr with good correlation coefficients.

1: Henry (dual-site Langmuir not possible)



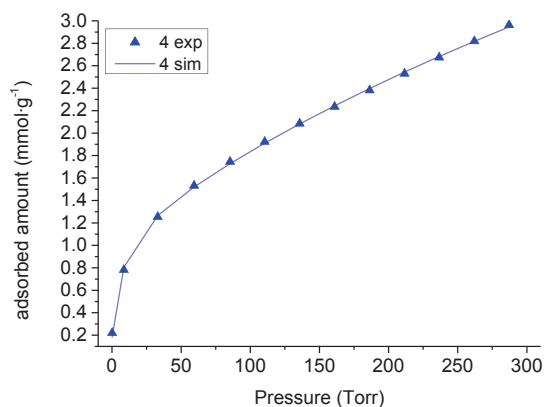
affinity constant / mbar ⁻¹	0.00209
correlation coefficient	0.997970

3: dual-site Langmuir



affinity constant 1 / mbar ⁻¹	0.754
max. loading 1 / mmol g ⁻¹	0.64
max. loading / mmol(SO ₂) mmol(L1) ⁻¹	0.3
affinity constant 2 / mbar ⁻¹	0.00032
max. loading 2 / mmol g ⁻¹	37.67
correlation coefficient	0.999810

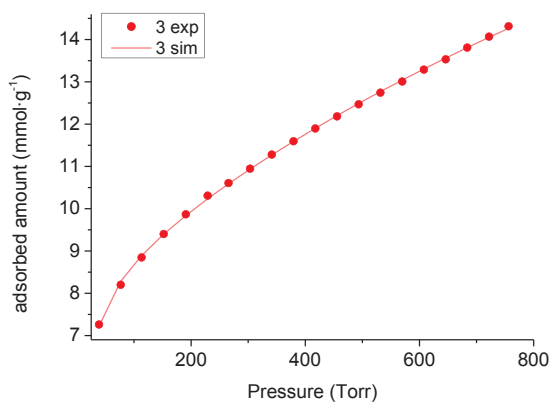
4: dual-site Langmuir



affinity constant 1 / mbar ⁻¹	0.207
max. loading 1 / mmol g ⁻¹	1.15
max. loading / mmol(SO ₂) mmol(L1) ⁻¹	0.5
affinity constant 2 / mbar ⁻¹	0.00098
max. loading 2 / mmol g ⁻¹	8.27
correlation coefficient	0.999569

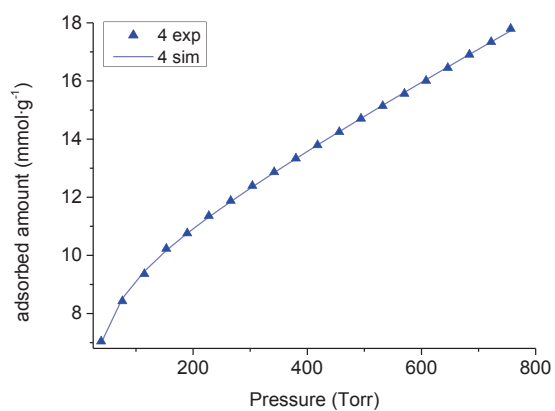
NH₃ adsorption isotherms:

3: dual-site Langmuir



affinity constant 1 / mbar ⁻¹	0.115
max. loading 1 / mmol g ⁻¹	8.34
max. loading / mmol(NH ₃) mmol(L1) ⁻¹	3.7
affinity constant 2 / mbar ⁻¹	0.00042
max. loading 2 / mmol g ⁻¹	24.77
correlation coefficient	0.999702

4: dual-site Langmuir



affinity constant 1 / mbar ⁻¹	0.062
max. loading 1 / mmol g ⁻¹	9.19
max. loading / mmol(NH ₃) mmol(L1) ⁻¹	4.2
affinity constant 2 / mbar ⁻¹	0.00008
max. loading 2 / mmol g ⁻¹	159.61
correlation coefficient	0.999773

Section 11: Images from Mercury void calculations with cross-section dimensions

In Mercury¹¹ voids can be calculated using two different methods:

- Calculate voids using Contact Surface maps the volume that can be occupied by the full probe (including its radius) and thus gives an estimate of the volume that could be filled by solvent or guest molecules.
- Calculate voids using Solvent Accessible Surface gives the volume which can be occupied by the centre of a probe of a given radius.
- A full description of these two different surfaces and the ways in which they can be used is given in: L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168.

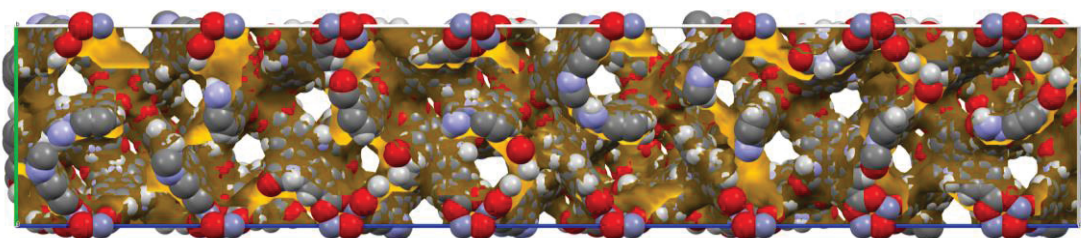
(The dimensions of the crystallographic axes are given to facilitate the estimate of the cross-sections of the pore apertures.)

1: Probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.7 Å; two-dimensional pore system

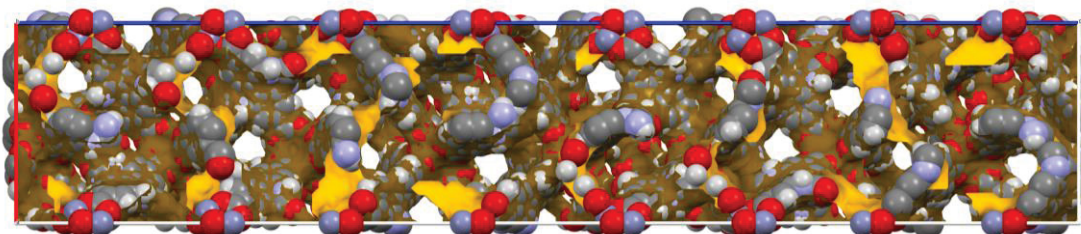
$a/(\text{\AA})$	24.4635 (15)
$b/(\text{\AA})$	24.4635 (15)
$c/(\text{\AA})$	112.996 (8)

void with *contact surface*:

view along a

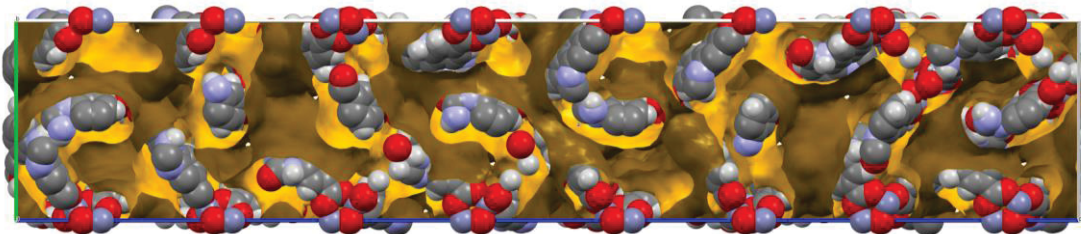


view along b

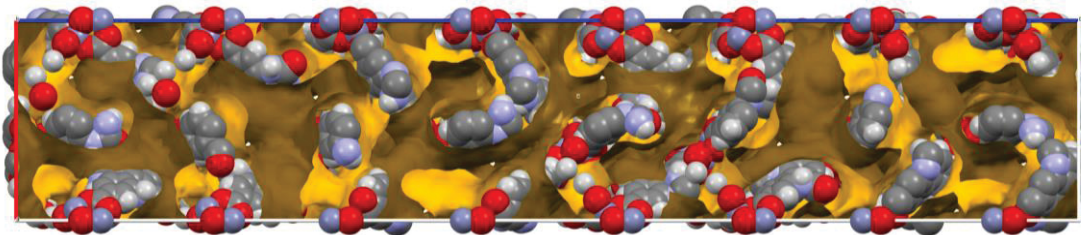


void with *solvent accessible surface*:

view along a



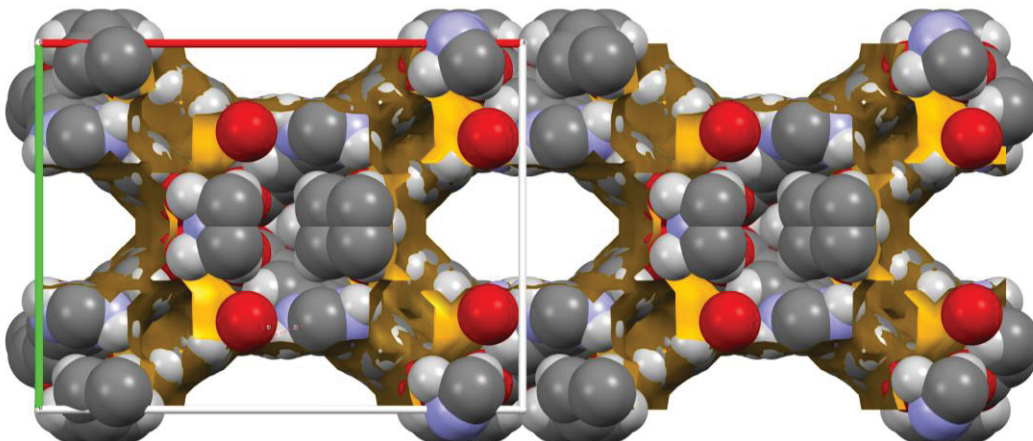
view along b



3: grid spacing 0.7 Å; one-dimensional pore system (channel)

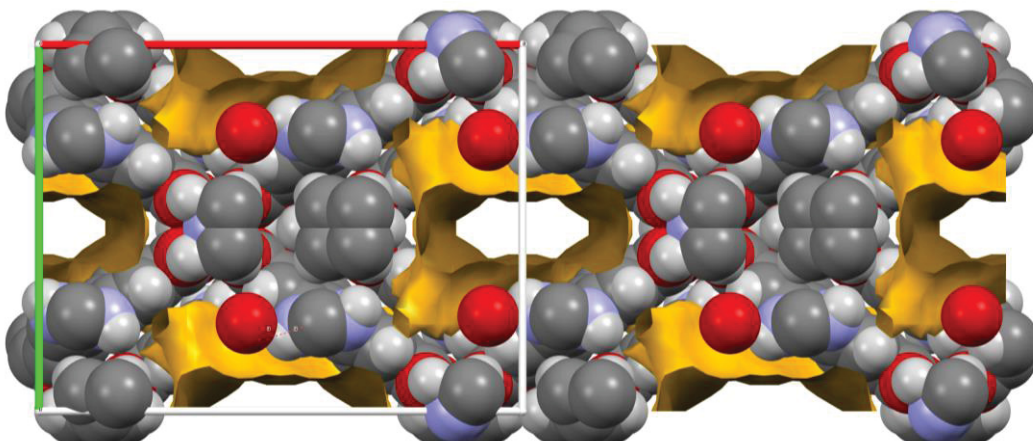
$a/(\text{\AA})$	24.2031 (12)
$b/(\text{\AA})$	18.0034 (9)
$c/(\text{\AA})$	13.9980 (6)

void with *contact surface*: Probe radius 1.2 Å



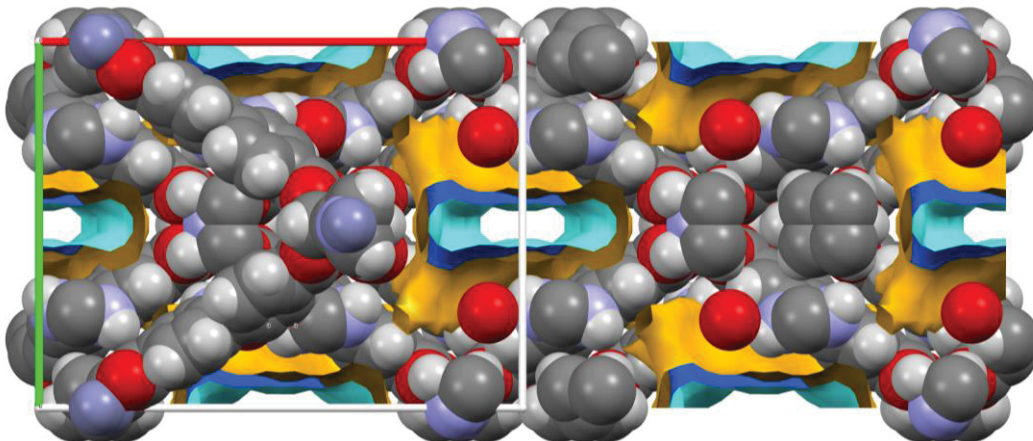
opening cross section estimate (horizontal) — 9.7 Å, (vertical) | 4.8 Å, (diagonal)/ 7.7 Å

void with *solvent accessible surface*: Probe radius 1.2 Å, brown



opening cross section estimate — 6.7 Å, | 2.5 Å, / 5.4 Å

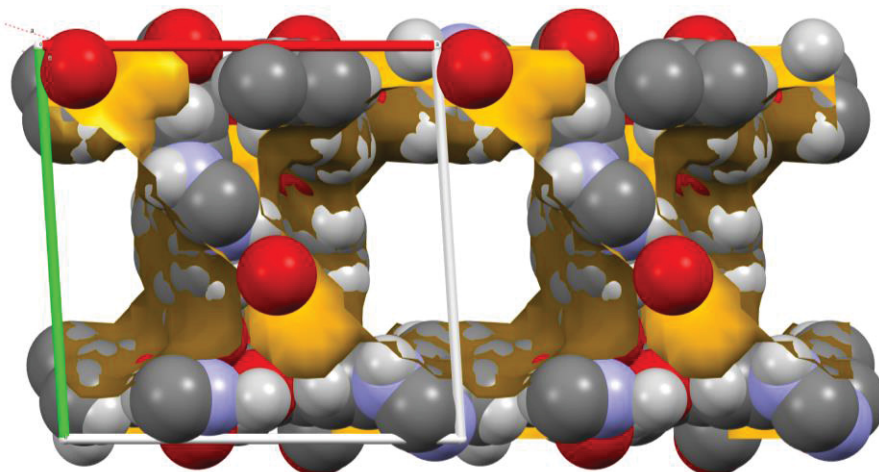
added probe radius 1.8 Å in light blue



4: grid spacing 0.7 Å; two-dimensional pore system

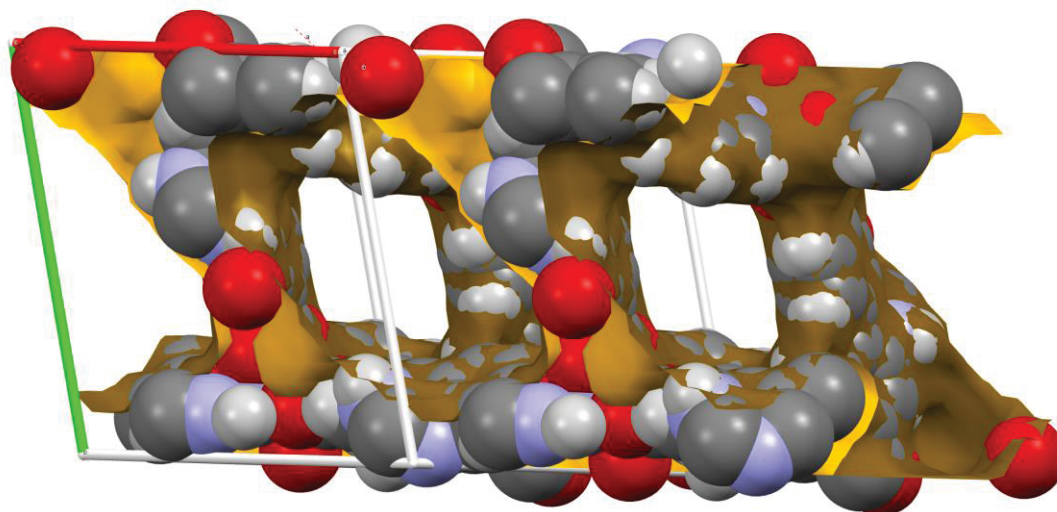
$a/(\text{\AA})$	15.173 (4)
$b/(\text{\AA})$	15.232 (4)
$c/(\text{\AA})$	16.006 (4)

void with *contact surface*: Probe radius 1.2 Å
viewed along c axis



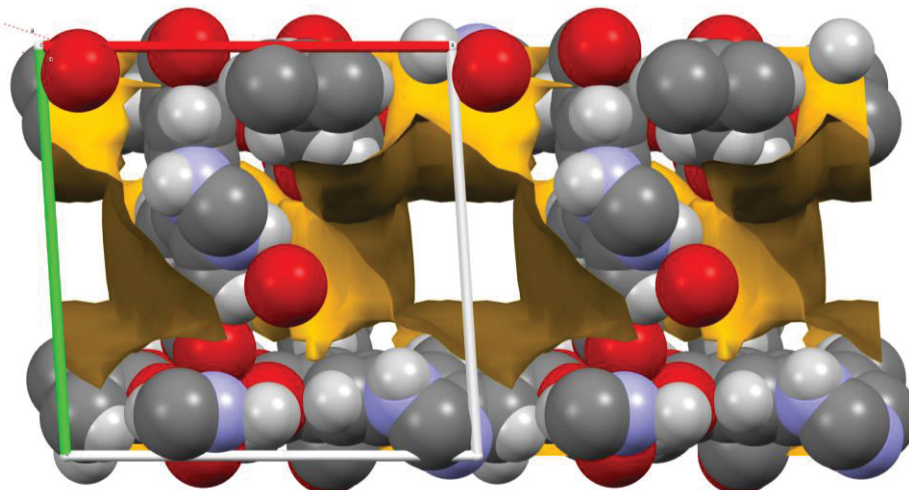
opening cross section estimate (horizontal) — 6 Å, (vertical) | 6 Å, (diagonal) \ 9 Å

viewed along ac diagonal



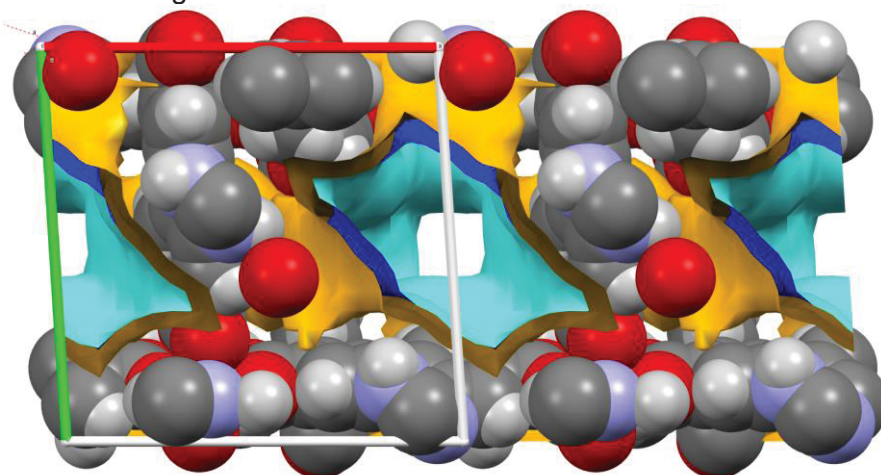
opening cross section estimate — 4.6 Å, | 4.6 Å, / 5.5 Å, \ 7.6 Å

voids with *solvent accessible surface*: Probe radius 1.2 Å, brown
viewed along c axis

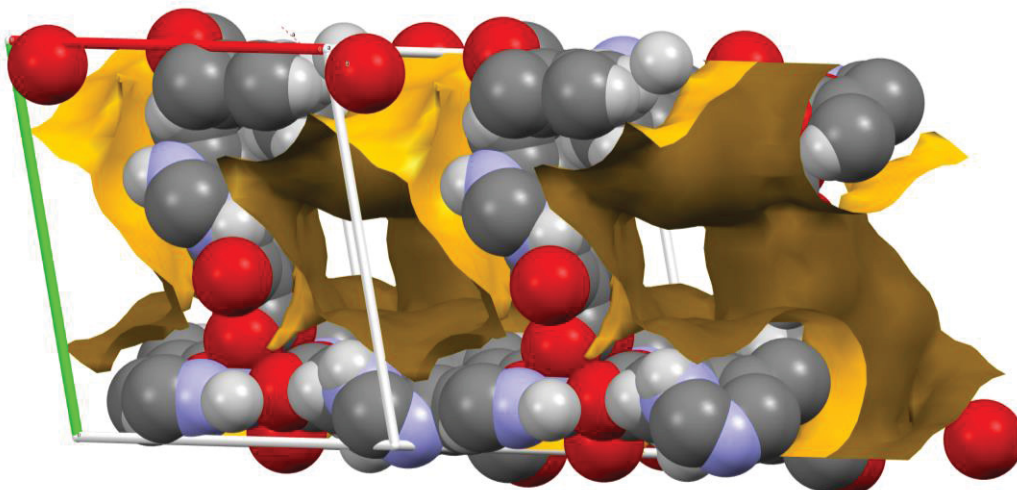


opening cross section estimate (horizontal) — 4 Å, (vertical) | 4 Å, (diagonal) \ 5 Å

added probe radius 1.8 Å in light blue



viewed along ac diagonal



opening cross section estimate — 2 Å, | 2 Å, / 3.4 Å, \ 4.2 Å

References

- (1) Jensen, K. A. Tentative proposals for nomenclature of absolute configurations concerned with six-coordinated complexes based on the octahedron. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1–5.
- (2) von Zelewsky, A. Stereochemistry of Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, 69.
- (3) Janiak, C.; Chamayou, A.-C.; Uddin, A. K. M. R.; Uddin, M.; Hagen, K. S.; Enamullah, M. Polymorphs, enantiomorphs, chirality and helicity in $[\text{Rh}\{\text{N,O}\}(\eta^4\text{-cod})]$ complexes with $\{\text{N,O}\} = \text{salicylaldiminato Schiff base or aminocarboxylato ligands}$. *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 3698–3709; Enamullah, M.; Sharmin, A.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Chamayou, A.-C.; Janiak, C. Syntheses, Spectroscopic Studies, and Crystal Structures of Chiral $[\text{Rh}(\text{aminocarboxylato})(\eta^4\text{-cod})]$ and Chiral $[\text{Rh}(\text{amino alcohol})(\eta^4\text{-cod})](\text{acetate})$ Complexes with an Example of a Spontaneous Resolution of a Racemic Mixture into Homochiral Helix-Enantiomers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2146–2154.
- (4) (a) Enamullah, M.; Vasylyeva, V.; Janiak, C. Chirality and diastereoselection of Δ/Λ -configured tetrahedral zinc(II) complexes with enantiopure or racemic Schiff base ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *408*, 109–119; (b) Gil-Hernández, B.; Maclaren, J. K.; Höpfe, H. A.; Pasan, J.; Sanchiz, J.; Janiak, C. Homochiral lanthanoid(III) mesoxalate metal–organic frameworks: synthesis, crystal growth, chirality, magnetic and luminescent properties. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2635–2644; (c) Gil-Hernández, B.; Höpfe, H.; Vieth, J. K.; Sanchiz, J.; Janiak, C. Spontaneous resolution upon crystallization of chiral La(III) and Gd(III) MOFs from achiral dihydroxymalonate. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8270–8272; (d) Chamayou, A.-C.; Neelakantan, M. A.; Thalamuthu, S.; Janiak, C. The first vitamin B6 zinc complex, pyridoxinato-zinc acetate: A 1D coordination polymer with polar packing through strong inter-chain hydrogen bonding. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 447–450.
- (5) Tahli, A.; Chamayou, A.-C.; Köc, Ü.; Brückner, R.; Elshaarawy, R. F. M.; Heering, C.; Janiak, C. Homochiral zinc benzene-1,3,5-tricarboxylate coordination networks with a chiral nitrogen ligand or template: Spontaneous resolution of a twofold interpenetrated 2D sql (4,4) network and formation of enantiopure 3D sra (SrAl_2) networks. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *450*, 190–201.
- (6) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for $\text{Zn}(\text{BDC})$ ($\text{BDC} = 1,4\text{-Benzenedicarboxylate}$). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- (7) (a) Etter, M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126; (b) Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallogr. B* **1990**, *46*, 256–262; (c) Etter, M. C. Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610.
- (8) Couck, S.; Gobechiya, E.; Kirschhock, C. E. A.; Serra-Crespo, P.; Juan-Alcaniz, J.; Martinez Joaristi, A.; Stavitski, E.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Adsorption and Separation of Light Gases on an Amino-Functionalized Metal–Organic Framework: An Adsorption and In Situ XRD Study. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 740–750.
- (9) *CrystalExplorer17*, Version 3.1; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A.: University of Western Australia, 2017. <http://hirshfeldsurface.net>
- (10) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813.

-
- (11) Mercury CSD 3.9, program for crystal structure visualisation, exploration and analysis from the Cambridge Crystallographic Data Center, Copyright CCDC 2001-2016, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
- (12) Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography *Acta Crystallogr. D* **2009**, 65, 148–155; PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A. L. **2008**; Windows implementation: Farrugia, L. J. University of Glasgow, Scotland, Version 40608, **2008**.
- (13) DynaSim V 1.1.0.5 by Quantachrome GmbH 2015. DynaSim is a tool for interpretation and evaluation of experimental data from dynamic experiment.

4. Unveröffentlichter Teil – Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung von Metall-organischen Gerüstverbindungen wurden insgesamt 13 potentielle Linker erfolgreich synthetisiert (Abbildung 21, Abbildung 22). Es wurden verschiedene Benzoessäure- und Benzoessäureesterderivate mit einer Harnstoffgruppe, sowohl in der Haupt- als auch in der Nebenkette, synthetisiert und charakterisiert. Die erhaltenen Verbindungen werden in drei Gruppen von Linkern eingeteilt:

1. Di-Benzoessäuren mit einer oder mehreren Harnstoff-Funktionen in der Hauptkette (**H₂L1–H₂L10**).
2. Tetra-Benzoessäureester mit einer oder mehreren Harnstoff-Funktionen in der Hauptkette (**Me₄L11, Me₄L12**).
3. Di-Benzoessäure mit einer Harnstoff-Funktion in der Nebenkette (Intramolekularer Harnstoff **H₂L13**).

Die Verbindung **H₂L1** ist literaturbekannt. Die Synthese wurde erstmals von Drewe *et al.* veröffentlicht.¹⁰⁶

In dieser Arbeit wurden die Linker **H₂L1**, **H₂L3** sowie der intramolekulare Harnstoff **H₂L13** für die Darstellung von neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen bzw. für die erfolgreiche Bildung von Metallogelen verwendet.

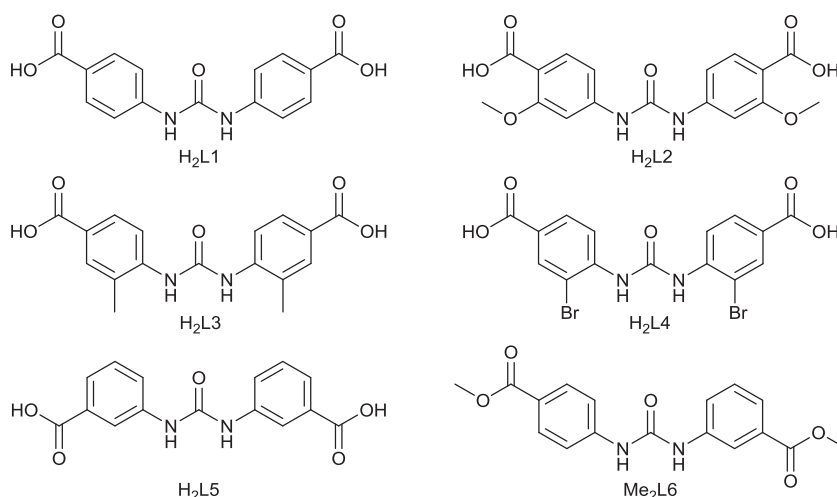


Abbildung 21: Übersicht der synthetisierten, potentiellen Linker **H₂L1–Me₂L6** für die Darstellung von neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen.

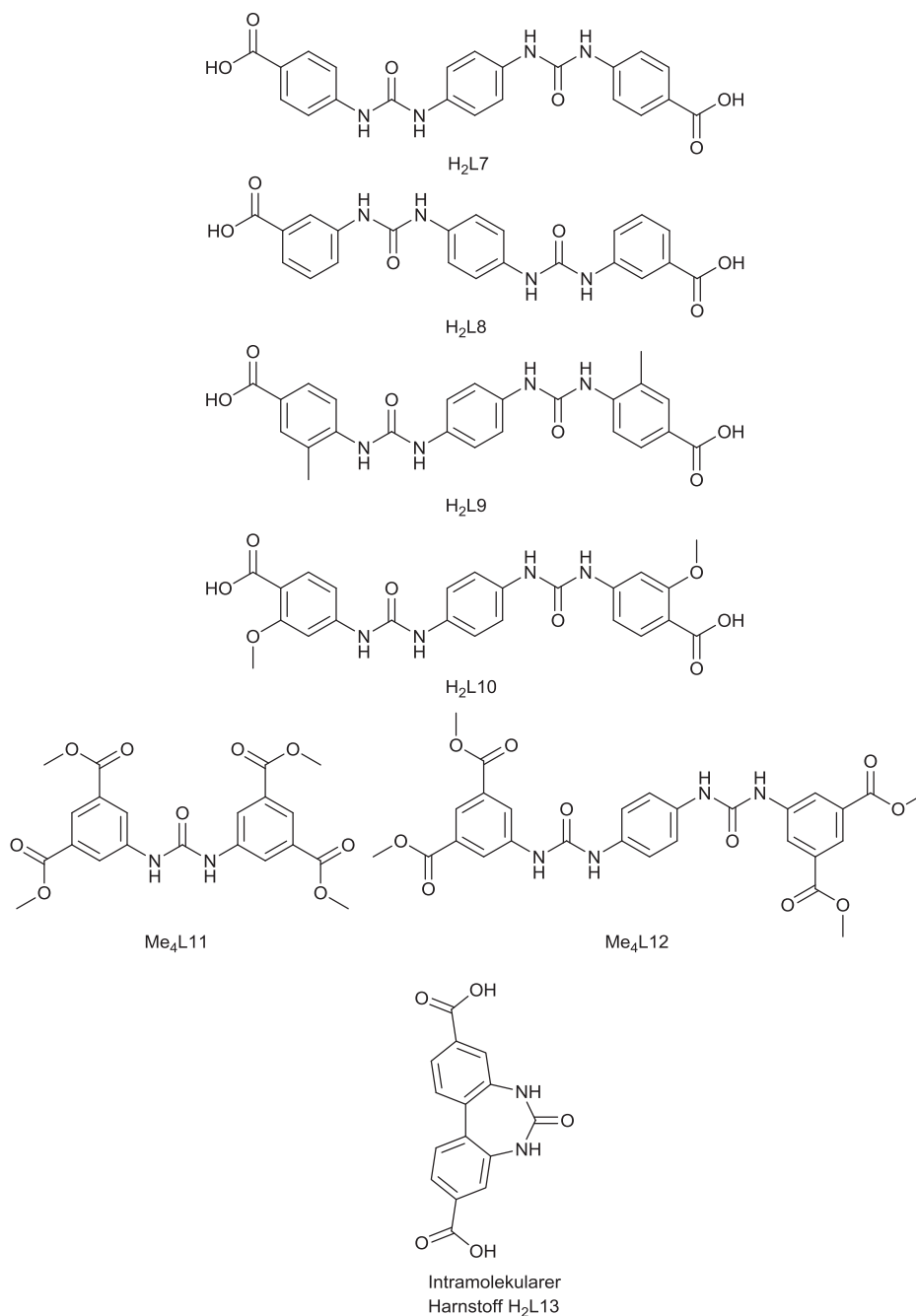


Abbildung 22: Übersicht der synthetisierten, potentiellen Linker **H₂L7–Me₄L12** und dem intramolekularen Harnstoff **H₂L13** für die Darstellung von neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen.

4.1 Darstellung von Di-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in der Hauptkette

Der erste literaturbekannte Ligand mit einer Harnstoff-Funktion in der Hauptkette und zwei Benzoessäuren als potentiell koordinierendes Linkerpaar, ist 4,4'-(Carbonylbis-(azanediyl))dibenzoessäure (im Folgenden abgekürzt als **H₂L1**), der in der Arbeitsgruppe von Drewe *et al.* für die pharmazeutische Verwendung hergestellt wurde.¹⁰⁶ Ausgehend von 4-Nitrobenzoessäure erfolgt die Synthese des Linkers in einer fünfstufigen Synthese (Abbildung 23).

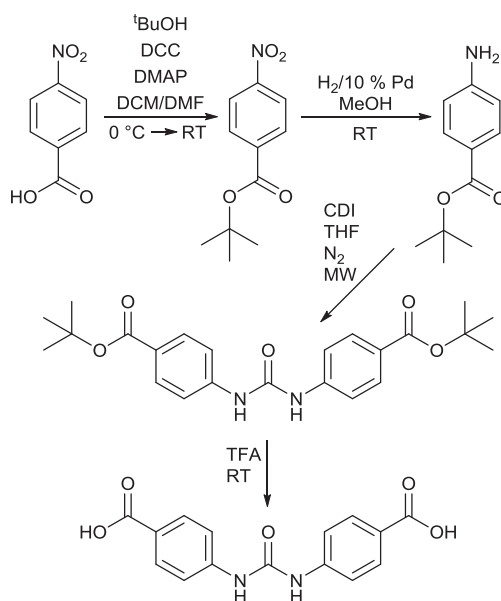


Abbildung 23: Synthese der Verbindung **H₂L1** nach Drewe *et al.*¹⁰⁶

Zur schnelleren Darstellung in größerem Maßstab wurde die Synthese optimiert. Durch die Umsetzung von diversen Aminobenzoessäuren mit Triphosgen, in einem Puffersystem aus Natriumhydroxid, Wasser und Borsäure, wurden die potentiellen Linker **H₂L1** bis **H₂L5** (Abbildung 21) in einer einstufigen Synthese hergestellt (Abbildung 24).

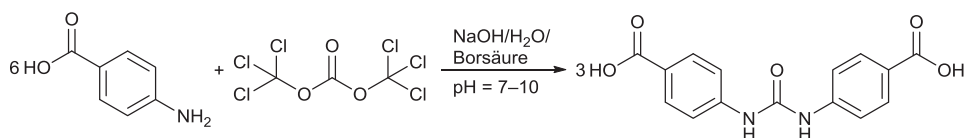


Abbildung 24: Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Aminobenzoessäure mit Triphosgen zur Verbindung **H₂L1**.

Der Nachweis der erfolgreichen Reaktion und eine eindeutige Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen werden erbracht durch das Signal der Protonen der Harnstoff-Funktion im ¹H-NMR. Die Protonen der Harnstoff-Funktion liegen im

^1H -NMR-Spektrum im Bereich von 8.85 bis 9.35 ppm (Abbildung 25), die Protonen der freien Aminogruppe von Aminobenzoessäurederivaten liegen im Bereich von ~ 6 ppm (Anhang, Abbildung 64).¹⁰⁷

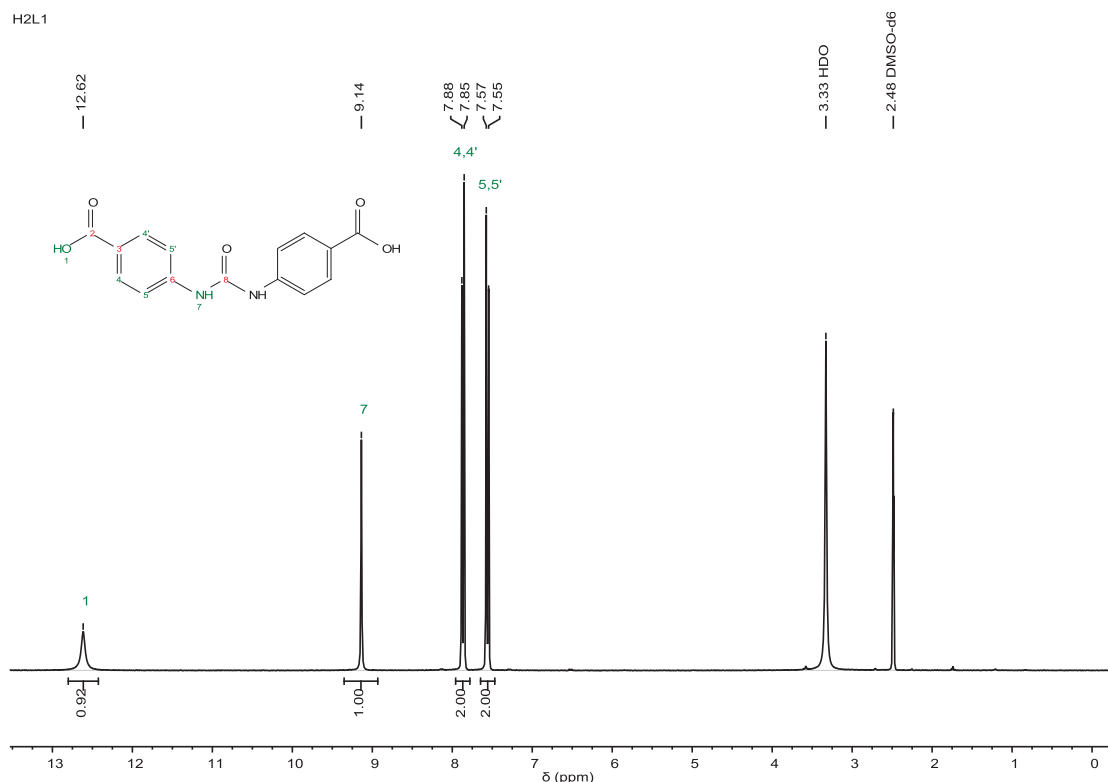


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **H₂L1** im Bereich von 0 ppm bis 13 ppm.

Für die Synthese der Verbindungen **H₂L1** bis **H₂L5** wird ein Puffersystem auf Borsäure basierend eingesetzt ($\text{pK}_{\text{S}1}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9.25$). Die Verwendung von Borsäure im Puffer ist obligatorisch, da eine Vielzahl an schwach basischen Puffersystemen (pH 8–10) Amin-basiert sind und eine direkte Reaktion der potentiellen Aminogruppe des Puffers mit Triphosgen verhindert werden soll. Die Reaktionen verlaufen schnell (< 30 min) und selektiv. Eine zusätzliche Schützung der Carbonsäuren, durch beispielweise Veresterung, ist nicht erforderlich.

Die Reaktion von Triphosgen mit primären und sekundären Aminen in organischen Lösungsmittel wird, abhängig von den eingesetzten Stoffmengenverhältnissen, zur Synthese von Isocyanaten sowie auch zur Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Harnstoffen verwendet.¹⁰⁸ Die Verwendung von Triphosgen gegenüber dem gasförmigen Phosgen ist bei Synthesen im Labor bevorzugt, da Triphosgen als kristalliner Feststoff vorliegt und aufgrund des geringeren Dampfdruckes einfacher und sicherer zu handhaben ist.¹⁰⁹ Bei Anwendung in organischen Lösungsmitteln wird es *in situ* zu Diphosgen und Phosgen zersetzt.¹¹⁰⁻¹¹¹

Die Verbindung **H₂L4** konnte nicht rein dargestellt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts (Abbildung 26) zeigt eine Vermischung der Signale der Protonen des nicht

umgesetzten Amins (~6.10 ppm) mit den Signalen der Protonen der Harnstofffunktion (~9.34 ppm). Aufgrund des geringen Umsatzes (~ 10 %) wurde auf eine weitere Aufreinigung der Verbindung verzichtet.

4-Amino-3-bromobenzoessäure

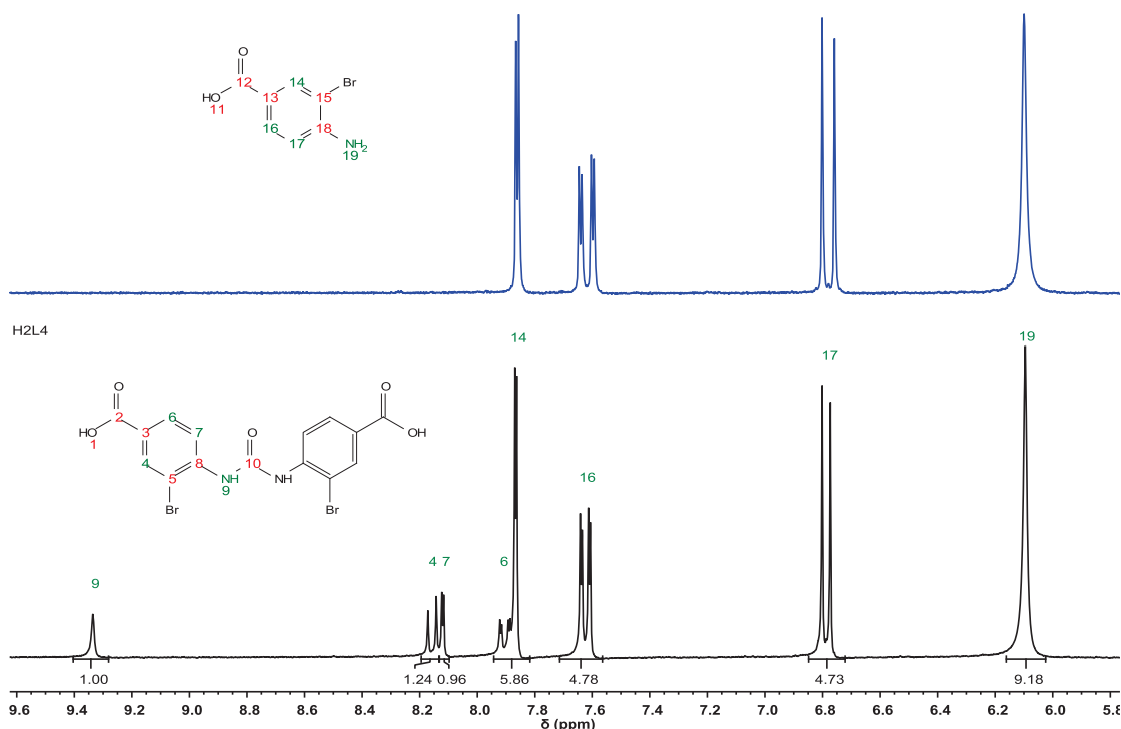


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **H₂L4** (schwarz, unten) und der 4-Amino-3-bromobenzoessäure (blau, oben).

Die Synthese eines Harnstoffes ausgehend von der 2-Aminobenzoessäure durch die Reaktion mit Triphosgen in dem Borsäure-Puffersystem war nicht erfolgreich. Mögliche Gründe sind die sterische Hinderung, intramolekulare Wechselwirkungen von Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonsäure und dem Amin sowie das Vorliegen eines Zwitterions.¹¹²

Der unsymmetrische Linker Methyl-3-(3-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ureido)benzoat (**Me₂L6**) wurde über eine zweistufige Synthese dargestellt. Im ersten Schritt wurde aus der 4-Aminobenzoessäure bzw. dem 4-Aminobenzoessäuremethylester das Isocyanat synthetisiert (Abbildung 27), im zweiten Schritt wurde das Isocyanat zum Harnstoff umgesetzt. Des Weiteren wurde die Bildung von 4-Isocyanatobenzoessäure (**4-Icbs**) und 4-Isocyanatobenzoat (**4-Icb**) aus 4-Aminobenzoessäure und 4-Aminobenzoessäuremethylester in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, sowie durch den Zusatz der Base Triethylamin, erforscht.

der Isocyanatfunktion zugeordnet werden. Die Bande ist aufgrund der geringen Stabilität des Isocyanats, gegenüber Luftfeuchtigkeit und der Messung unter nicht inerten Bedingungen sowie der Vermischung mit Kaliumbromid (KBr) für die Probenpräparation, intensitätsschwach. In allen Spektren der Produkte der Ansätze *a* bis *g* ist im Bereich zwischen 2260 cm^{-1} und 2266 cm^{-1} eine Bande des Isocyanats vorzufinden.

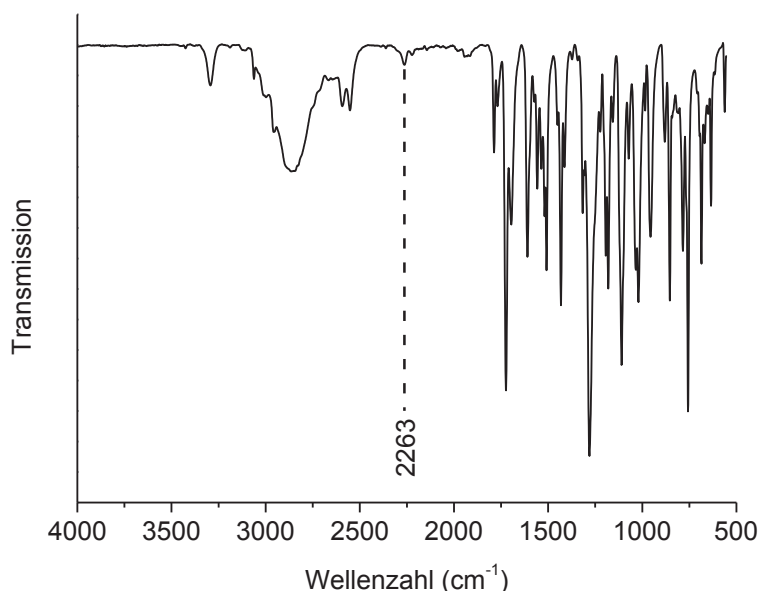


Abbildung 28: IR-Spektrum (KBr) von 4-Isocyanatobenzoessäuremethylester (Ansatz *f*, Tabelle 1).

Im zweiten Reaktionsschritt werden die Isocyanate weiter zum unsymmetrischen Harnstoff **Me₂L6** umgesetzt. Es wurde dabei die Umsetzung mit 3-Aminobenzoessäure, mit 3-Aminobenzoessäure und Triethylamin sowie die Umsetzung mit 3-Aminobenzoessäuremethylester und Triethylamin untersucht (Tabelle 2). Des Weiteren wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung des Isocyanats untersucht. Die erhaltenen Proben wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 2: Zusammenfassung der untersuchten Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Produkte (**Me₂L6**) und (**H₂L6**).

Ansatz	Edukte	Lösungsmittel	Ergebnis
<i>a</i>	4-Abs, 3-Abs	THF	Kein Produkt
<i>b</i>	4-Abme, 3-Abs	Toluol	Kein Produkt
<i>c</i>	4-Abme, 3-Abs	Toluol (Rückfluss)	Kein Produkt
<i>d</i>	4-Abme, 3-Abs	Dichlormethan (Rückfluss)	Kein Produkt
<i>e</i>	4-Abme, NEt ₃ , 3-Abs	Toluol	Kein Produkt
<i>f</i>	4-Abme, NEt ₃ , 3-Abme	Toluol	35 % Ausbeute, Me₂L6
<i>g</i>	4-Abme, NEt ₃ , 3-Abme	THF	31 % Ausbeute, Me₂L6

3-Abme = 3-Aminobenzoessäuremethylester

4-Abme = 4-Aminobenzoessäuremethylester

3-Abs = 3-Aminobenzoessäure

4-Abs = 4-Aminobenzoessäure

NEt₃ = Triethylamin

Im ¹H-NMR-Spektrum von **Me₂L6** sind acht Signale zu erkennen (Abbildung 29). Die Singulets mit einer Intensität von 1 bei 9.13 ppm (6) und 9.07 ppm (7) sind den Wasserstoffkernen der Harnstoff-Funktion zuzuordnen. Die Zuordnung über die Verschiebung resultiert aus dem stärkeren elektronenziehenden Effekt der Esterfunktion in *meta*-Position im Vergleich zur *para*-Position. Das Signal bei 8.22 ppm, mit einer Intensität von 1, bildet aufgrund des Ansatzes einer ⁴J-Kopplung ein breites „Singulett“ und ist dem Wasserstoffkern (5) des *meta*-Benzoats zuzuordnen. Das Dublett bei 7.90 ppm, mit einer Intensität von 2, entspringt den Wasserstoffkernen (8, 8'). Bei dem Multiplett mit einer Intensität von 4, im Bereich von 7.68 ppm bis 7.55 ppm, handelt es sich um die Signale der Wasserstoffkerne (2, 4, 9 und 9'). Die beiden intensiven Signale des Multipletts bei 7.62 und 7.59 ppm sind den Wasserstoffkernen (9, 9') zuzuordnen. Sie bilden ein Dublett mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 8.7 Hz. Ebenfalls bei einer Verschiebung von 7.62 ppm ist noch ein weiteres Signal zu erkennen, welches in das intensive Signal des Multipletts übergeht. Dieses bildet mit dem Signal bei 7.65 ppm ein Dublett mit ³J_{HH} = 8.1 Hz und ist dem Wasserstoffkern (4) zuzuordnen. Die Signale bei 7.61 und 7.58 ppm bilden ein Dublett mit ³J_{HH} = 7.8 Hz und sind dem Wasserstoffkern (2) zuzuordnen. Der Wasserstoffkern (3) wird dem Triplet bei 7.44 ppm, mit einer Intensität von 1, zugeordnet. Dieses weist eine ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 7.9 Hz auf. Die Singulets bei 3.86 ppm und 3.82 ppm, mit einer Intensität von jeweils 3, entspringen den Wasserstoffkernen (1, 10) der Esterfunktionen.

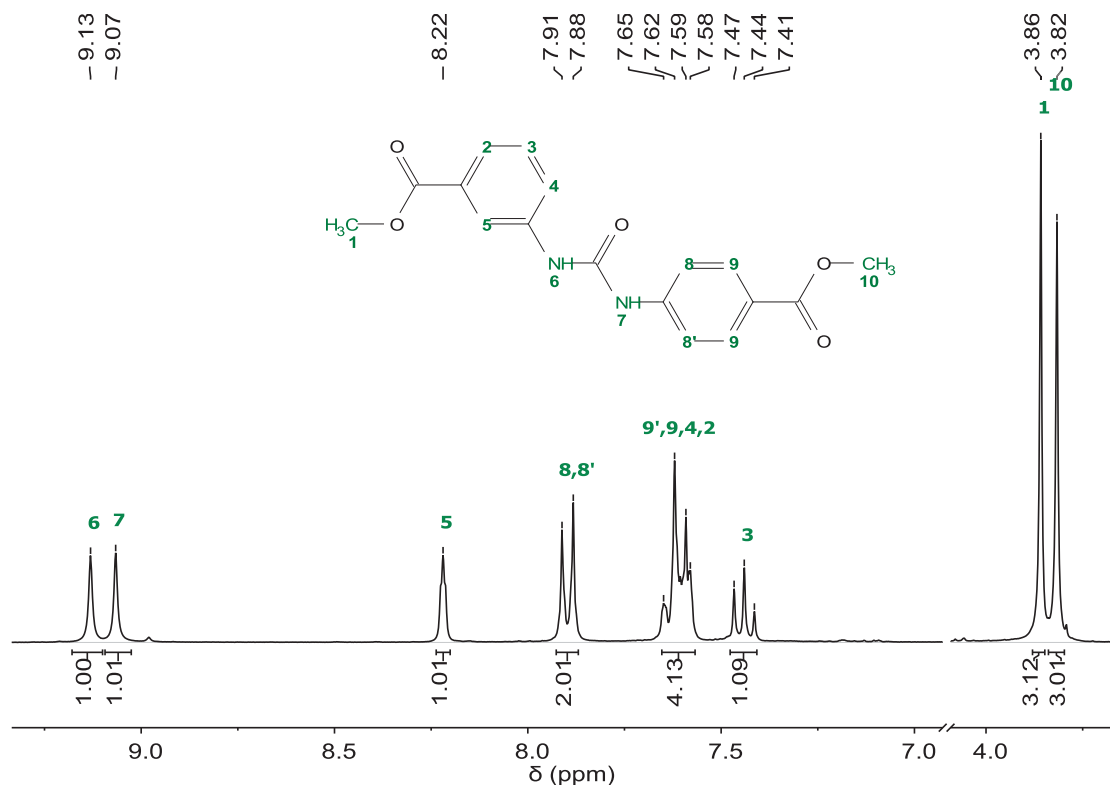


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von Methyl-3-(3-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ureido)benzoat (**Me₂L6**) in CDCl_3 . Für die übersichtlichere Darstellung wurde der Bereich von 4.1 bis 7.0 ppm ausgeblendet. Es befinden sich keine Signale in dem Bereich.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum folgt, dass die Synthese von **Me₂L6** erfolgreich war. Ferner wurde die Darstellung von **Me₂L6** in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es stellte sich heraus, dass nur die Reaktionen des 4-Isocyanatobenzoats mit dem 3-Aminobenzoesäuremethylester unter Verwendung von Triethylamin in THF oder Toluol den Harnstoff-funktionalisierten Ester ergeben. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Im abschließenden Schritt der Synthese sollte der Ester entschützt werden. Die Entschützung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Verseifung, sowohl mit Natriumhydroxid als auch mit Kaliumhydroxid in Wasser oder Methanol als Lösungsmittel, wurde die Harnstoff-Funktion gespalten. Die Verwendung des Esters im ersten Reaktionsschritt ist essentiell, da, aufgrund der geringen Löslichkeit der 4-Isocyanatobenzoesäure, die Versuche der direkten Umsetzung der Aminobenzoesäure zum Harnstoff nicht erfolgreich waren.

Zur Synthese der Verbindung 4,4'-(((1,4-phenylenbis(azanediyl))bis(carbonyl))-bis(azanediyl))dibenzoesäure (**H₂L7**) wurden, exemplarisch für die Synthesen der Verbindungen **H₂L8** bis **H₂L10**, zwei unterschiedliche Syntheserouten bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Syntheseroute *I.a* umfasst die Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit Triphosgen zum intermediären Benzoessäureisocyanat und die anschließende *in situ*-Umsetzung mit 1,4-Phenylendiamin zum Dibenzoesäurediharnstoff (Abbildung 30).

Syntheseroute *I.a*:

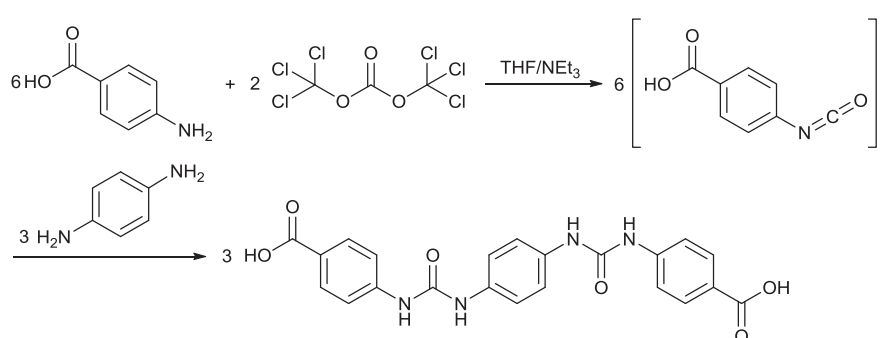


Abbildung 30: Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit Triphosgen und 1,4-Phenylendiamin zur Verbindung **H₂L7**.

Syntheseroute *I.b* beschreibt die direkte Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit dem käuflich erwerblichen 1,4-Phenylendiisocyanat (Abbildung 31).

Syntheseroute *I.b*:

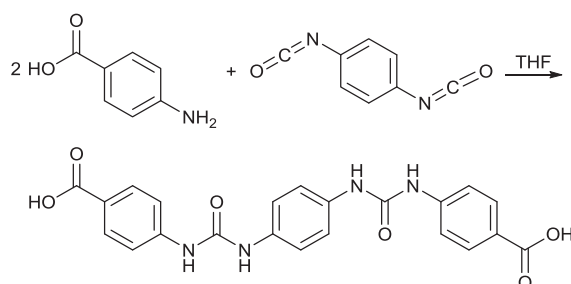


Abbildung 31: Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit 1,4-Phenylendiisocyanat zur Verbindung **H₂L7**.

Die erfolgreichen Synthesen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft. Auf beiden Syntheserouten konnte **H₂L7** erfolgreich dargestellt werden. Die Ausbeuten für Syntheseroute *I.a* lagen unter 20 %, deswegen wurden die nachfolgenden Verbindungen (**H₂L8–H₂L10**) ausschließlich über die Syntheseroute *I.b* synthetisiert (Umsatz: 55 %). Des Weiteren wurde ein Einfluss der Temperatur auf die Synthese von **H₂L7** über die Syntheseroute *I.b* untersucht. Bei höherer Temperatur (80 °C) war die Ausbeute nach einer Stunde höher (70%) als bei RT (55 %) und bei 0 °C (50 %),

dafür waren im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung auf dem Syntheseweg bei 80 °C zusätzliche, nicht zuzuordnende Signale im Bereich der Harnstoffprotonen zu erkennen (Abbildung 32). Neben den erwarteten zwei Signalen der Protonen der Harnstoffgruppe bei 8.69 ppm und 9.01 ppm sind weitere Verunreinigungen im Bereich von 9.10 ppm bis 10.40 ppm erkennbar, die den entstandenen Nebenprodukten (Polyharnstoffe etc.) zugeordnet werden können. Eine weitere Aufreinigung war auf Grund der geringen Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen in den gängigen, organischen Lösungsmitteln nicht erfolgreich.

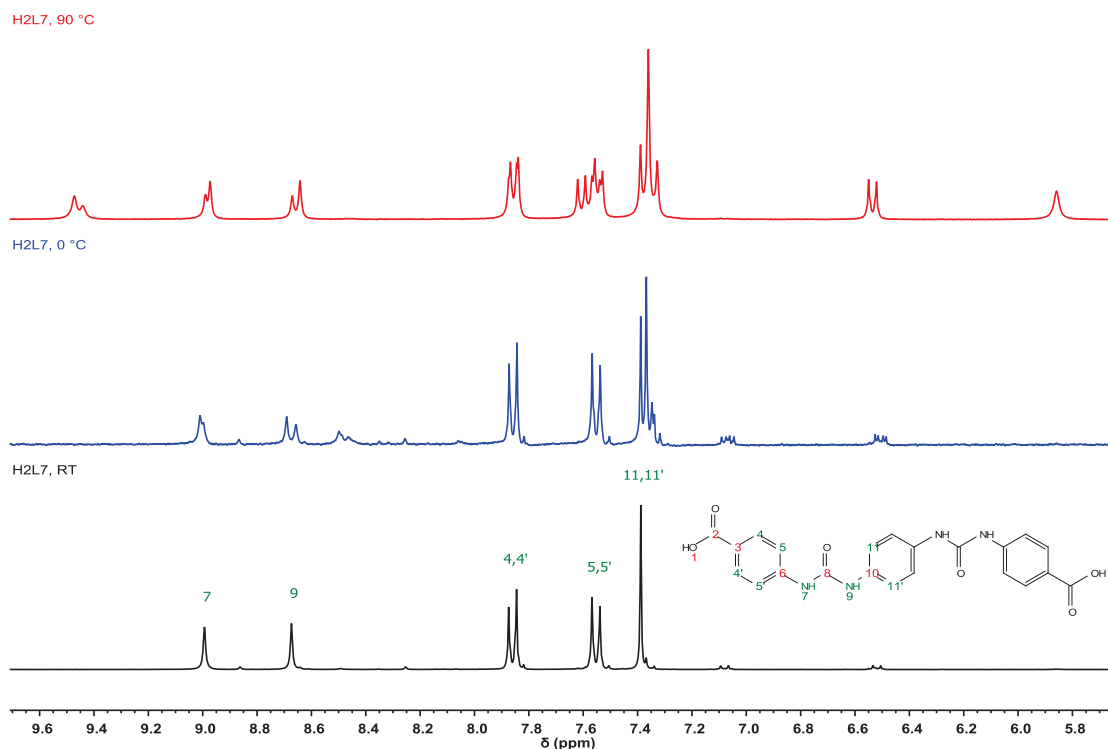


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **H₂L7** nach der Synthese bei Raumtemperatur (schwarz, unten), bei 0 °C (blau, mittig) und bei 90 °C (rot, oben).

Es wurde der Einfluss der Zeit auf die Ausbeute der Reaktion bestimmt. Unabhängig von der Dauer der Reaktion (1 h–72 h) liegt die Ausbeute der Synthese von **H₂L7** im Bereich von 60 % (Abbildung 33).

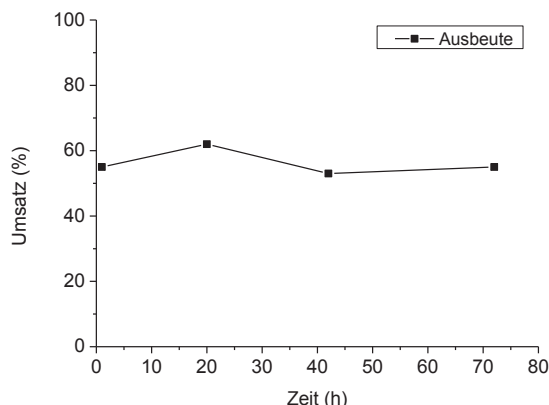


Abbildung 33: Auftragung von Umsatz gegen die Zeit der Reaktion von 4-Aminobenzoesäure mit 1,4-Phenylendiisocyanat zu **H₂L7** bei Raumtemperatur.

Bei der Verwendung von Dioxan anstelle von THF als Lösungsmittel, kann die Ausbeute nach 42 h auf 71 % gesteigert werden.

Die potentiellen Linker **H₂L8** bis **H₂L10** (Abbildung 22) wurden in einer einstufigen Synthese über Syntheseroute *1.b* dargestellt. Die Aminobenzoesäuren wurden mit *para*-Phenylendiisocyanat bei Raumtemperatur zum korrespondierenden Diharnstoff umgesetzt. Die Synthese war in allen drei Ansätzen erfolgreich mit Ausbeuten im Bereich von 57 % bis 63 %.

Die gebildeten Di-Harnstoffe **H₂L7** bis **H₂L10** sollten für die Darstellung von neuartigen Koordinationspolymeren verwendet werden. In den für die MOF-Synthese typischerweise verwendeten Lösungsmitteln, waren die Verbindungen nicht löslich. Sie lösten sich nur in Dimethylsulfoxid unter Wärmezufuhr. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen konnten keine Koordinationsnetzwerke dargestellt werden.

4.1.1 Kristallstruktur von H_2L5

Die Kristallstruktur der Verbindung H_2L5 wurde über eine Einkristallröntgenstrukturmessung bestimmt. Die vermessenen Einkristalle hatten die Form farbloser Plättchen der Größe $0.08\text{ mm} \times 0.08\text{ mm} \times 0.01\text{ mm}$ (Tabelle 3). Die Struktur konnte aufgeklärt werden, aber die Bestimmung der Carbonsäuren-Protonen war aufgrund einer Verzwillingung nicht möglich. Durch die schlechte Qualität des Datensatzes war es des Weiteren auch nicht möglich, eventuell vorhandene Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Carbonsäuren zu bestimmen.

Die asymmetrische Einheit der Struktur von H_2L5 besteht aus der Hälfte des Moleküls, mit einer zweifachen Drehachse, die durch die C=O-Bindung verläuft (Abbildung 34). Die Carbonsäuren sind nahezu planar zu den aromatischen Ringen mit einem Torsionswinkel von 12° , die Harnstoff-Gruppe weist hingegen einen Torsionswinkel von 52° zu den aromatischen Ringen auf. Die aromatischen Ringe weisen eine fast orthogonale Ausrichtung mit einer Verdrillung von 87° zueinander auf.

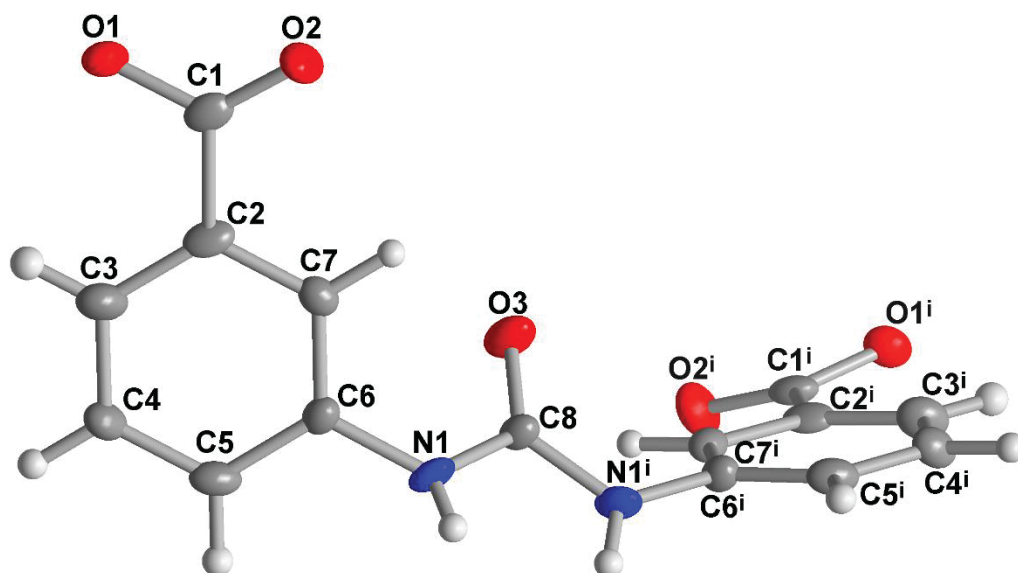


Abbildung 34: Erweiterte asymmetrische Einheit von H_2L5 (50 % thermische Ellipsoide). Symmetrie-Transformation: $i = 1-x, y, 1/2-z$.

Die supramolekulare Kristallpackung der Verbindung H_2L5 weist Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen am Stickstoff und den Sauerstoffatomen ($N1-H1N \cdots O3^{ii}$) einer weiteren Harnstoffgruppe auf (Abbildung 35). Die H-Brücken sind, aufgrund der Drehachse im Molekül, symmetrisch und besitzen eine Länge von $2.16\text{ \AA}$. Weitere Kristalldaten sind im Anhang in Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgeführt.

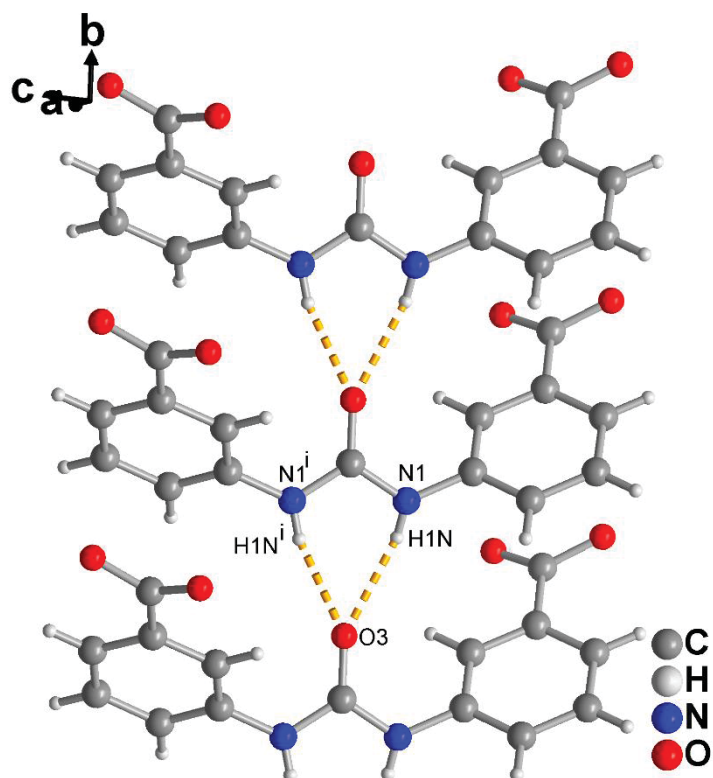


Abbildung 35: Ausschnitt des Packungsdiagramms von **H₂L5** mit starken N-H···O-Wechselwirkungen, dargestellt als orangefarbene, gestrichelte Linie. Symmetrie-Transformation: $i = 1-x, y, 1/2-z$; $ii = x, -1+y, z$.

Tabelle 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerungs-Parameter für **H₂L5**.

Verbindung	H₂L5
Summenformel	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	316.27
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2/ <i>c</i>
Temperatur [K]	150
<i>a</i> [Å]	12.2351 (12)
<i>b</i> [Å]	4.5919 (5)
<i>c</i> [Å]	12.2736 (12)
α [°]	90
β [°]	98.037 (8)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	682.79 (12)
<i>Z</i>	2
Strahlungsart	Cu <i>K</i> _α
μ [mm ⁻¹]	1.03
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.1 × 0.1
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.561, 0.753
Anzahl der gemessenen; unabhängigen und beobachteten [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] Reflexe	4088, 1119, 713
<i>R</i> _{int}	0.104
(sin θ / λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.594
Verfeinerung	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2s(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.107, 0.346, 1.14
Reflexe	1119
Parameter	112
<i>H</i> -Atom treatment	<i>H</i> atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ [e·Å ⁻³]	0.59, -0.47

4.2 Darstellung von Tetra-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in der Hauptkette

Die Verbindung Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalat (**Me₄L11**) wurde über eine zweistufige Synthese dargestellt. Zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmittel wurden im ersten Reaktionsschritt die Carbonsäuren, nach einer Synthese von Sukul *et al.*, verestert.¹¹⁵ Im zweiten Schritt wurde der Ester, in einem Puffersystem aus Borsäure, Natriumhydroxid und Wasser, durch Zutropfen einer Lösung aus Triphosgen in THF, zum Harnstoff umgesetzt (Abbildung 36).

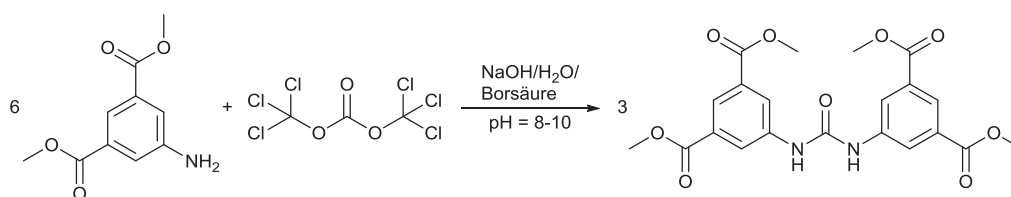


Abbildung 36: Reaktionsschema der Umsetzung von Dimethyl-5-Aminoisophthalat mit Triphosgen zur Verbindung **Me₄L11**.

Die Verbindung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert (Abbildung 37).

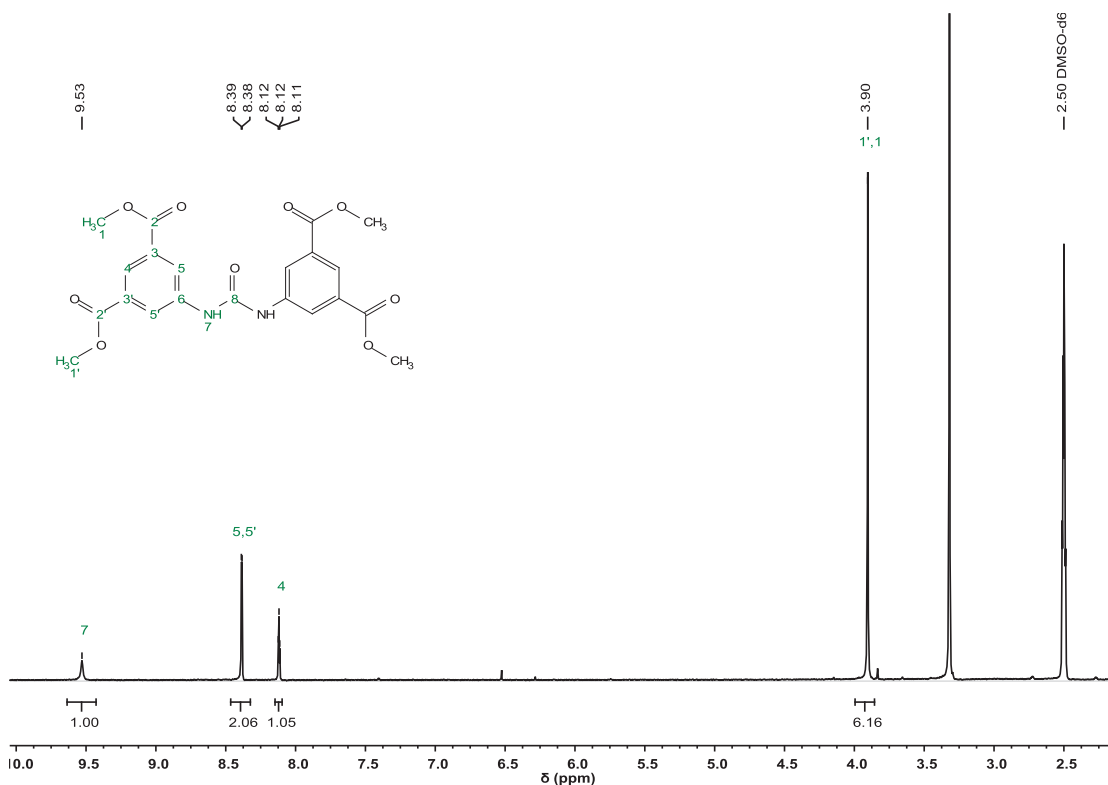


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Verbindung **Me₄L11**.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **Me₄L11** ist, bei einer Verschiebung 9.53 ppm, das Signal der Protonen der Harnstoff-Funktion eindeutig erkennbar. Im Bereich von 8.39 ppm bis 8.11 ppm befinden sich die zwei Signale der drei aromatischen Protonen. Die Signale sind zu einem Dublett und einem Triplet aufgespalten. Bei 3.90 ppm sind die Signale der Protonen der Ester-Gruppen vorhanden.

Durch die Umsetzung von **Me₄L11** als Linker mit Cadmium(II)-nitrat-Tetrahydrat sollten neuartige Koordinationspolymere dargestellt werden. Im Zuge der Ansätze konnten Kristalle separiert werden. Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass diese Kristalle der Verbindung **Me₄L11** zugeordnet werden können (Kapitel 4.2.1) wodurch erstmalig die Kristallstruktur von **Me₄L11** gelöst werden konnte. Die Versuche zur Darstellung von neuen Koordinationspolymeren mit dem Linker waren nicht erfolgreich.

Me₄L12 wurde, analog zur Synthese von **H₂L7**, über die Umsetzung von Dimethyl-5-isocyanatoisophthalat mit *para*-Phenylendiamin (Syntheseroute *II.a*) sowie über die Umsetzung mit *para*-Phenylendiisocyanat (Syntheseroute *II.b*) dargestellt. Die Ausbeute des Reaktionsweges *b* mit dem Phenylendiisocyanat ist höher (*a*: 40 %, *b*: 78 %). Die Entschützung zur Tetracarbonsäure konnte für beide Ansätze nicht erfolgreich durchgeführt werden. Trotz basischer Verseifung unter Rückfluss bzw. in der Labor-Mikrowelle konnte der Linker nicht entschützt werden. Es konnten keine Koordinationspolymere mit **Me₄L11** oder **Me₄L12** erhalten werden.

4.2.1 Kristallstruktur von Me₄L11·DMF

Ein messbarer Einkristall von **Me₄L11** wurde durch die Umkristallisation aus einer DMF/Ethanol/Wasser-Lösung bei 65 °C erhalten. **Me₄L11** kristallisiert in der Form farbloser, nadelförmiger Kristalle mit der triklinen Raumgruppe $\overline{P}1$ (Tabelle 4) aus.

Die asymmetrische Einheit der Struktur von **Me₄L11** zeigt, neben der eigentlichen Verbindung, ein zusätzliches Molekül DMF, welches über Wasserstoffbrücken mit einer Länge von 2.098(2) Å (N1—H···O10) und 2.017(2) Å (N2—H···O10) an die Harnstoff-Funktion gebunden ist (Abbildung 38). Die Kristallstruktur von **Me₄L11** weist, mit einem Torsionswinkel unter 5°, eine nahezu planare Anordnung zwischen den Carbonsäuren und den Phenylringen sowie, mit einem Torsionswinkel von 3.3°, zwischen den beiden aromatischen Ringen auf. Weitere Kristalldaten sind im Anhang in Tabelle 16, Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgeführt.

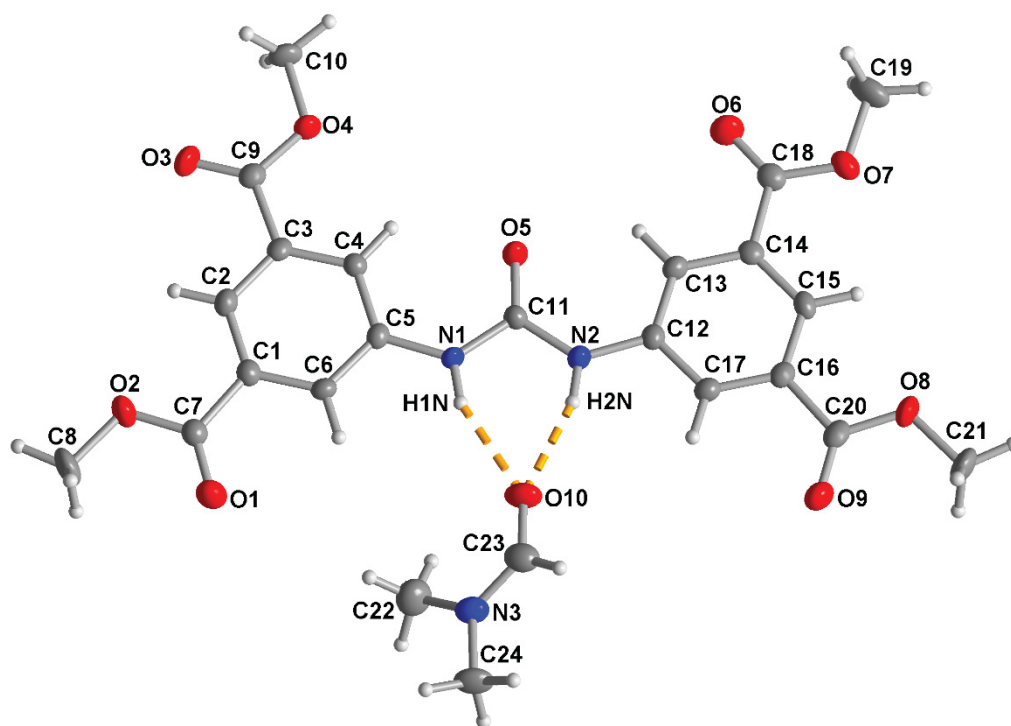


Abbildung 38: Asymmetrische Einheit von **Me₄L11**·DMF (50 % thermische Ellipsoide).

Tabelle 4: Kristalldaten und Strukturverfeinerungs-Parameter für **Me₄L11**.

Verbindung	Me₄L11
Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₉ ·C ₃ H ₇ NO
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	517.48
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $\bar{P}1$
Temperatur [K]	140
a [Å]	11.042 (9)
b [Å]	11.178 (8)
c [Å]	11.481 (9)
α [°]	116.18 (4)
β [°]	102.53 (4)
γ [°]	90.346 (4)
V [Å ³]	1232.87 (17)
Z	2
Strahlungsart	Mo K_{α}
μ [mm ⁻¹]	0.11
Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.03 × 0.02
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 2012)
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.707, 0.745
Anzahl der gemessenen; unabhängigen und beobachteten [$I > 2\sigma(I)$] Reflexe	20105, 4268, 2730
R_{int}	0.063
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	0.592
Verfeinerung	
$R[F^2 > 2s(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.053, 0.148, 1.03
Reflexe	4268
Parameter	340
<i>H-Atom treatment</i>	<i>H-atom parameters constrained</i>
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e·Å ⁻³]	0.80, -0.22

4.3 Darstellung von Di-Benzoesäuren mit Harnstoff-Funktion in einer Nebenkette

Die Harnstoff-Funktion in Carbonsäure-Linkern kann sich, neben der Position in der Hauptkette (Kapitel 4.1 und 4.2), auch in einer Nebenkette der Verbindung befinden. Der häufig für die MOF-Synthese verwendete Ligand Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (Bpdc)^{8,58,116-117} wurde in einer vierstufigen Synthese zum intramolekularen Harnstoff **H₂L13** umgesetzt (Abbildung 39).

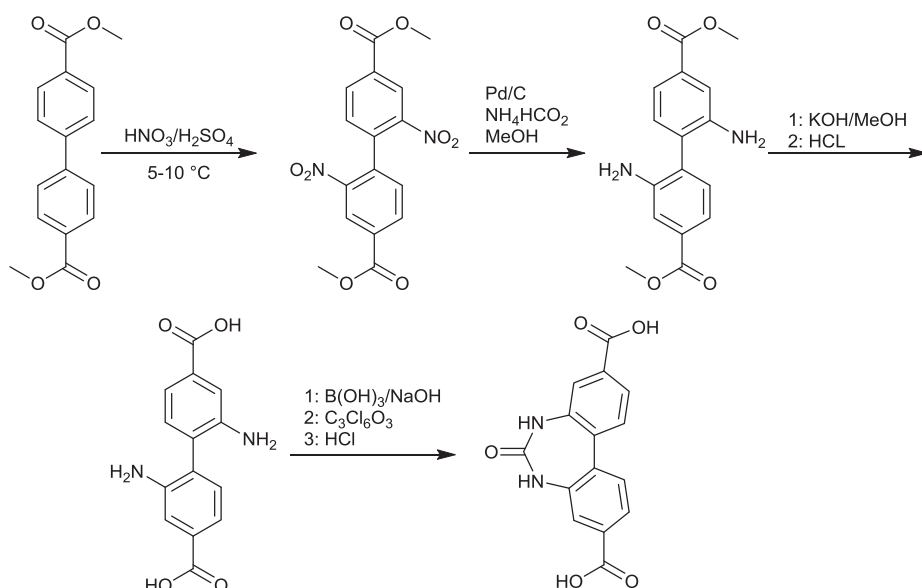


Abbildung 39: Reaktionsschema der Umsetzung von Dimethyl-biphenyl-4,4'-dicarboxylat zur Verbindung **H₂L13** mit Entschützung der Carbonsäuren vor der Umsetzung zum Harnstoff.

Neben dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Reaktionsweg, mit der Entschützung vor der Umsetzung zum intramolekularen Harnstoff (Abbildung 39), wurde auch ein alternativer Reaktionsweg mit der Entschützung der Carbonsäuren im letzten Reaktionsschritt erforscht (Abbildung 40).

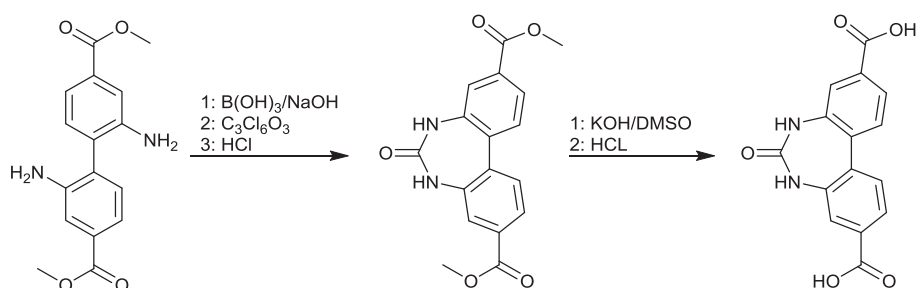


Abbildung 40: Reaktionsschema der Umsetzung von Dimethyl-biphenyl-4,4'-dicarboxylat zur Verbindung **H₂L13** mit Entschützung der Carbonsäuren nach der Umsetzung zum Harnstoff.

Die Entschützung des Linkers erfolgte nach der Umsetzung zum intramolekularen Harnstoff in einer Lösung aus KOH in DMSO durchgeführt. Die Ausbeuten für diesen Reaktionsweg liegen unter 30 %. Die Entschützung der Carbonsäureester in Wasser oder Methanol unter Rückfluss mit KOH war nicht erfolgreich. Das Molekül war auch nach der Verseifung noch strukturell unversehrt. Weder der Ester noch die Harnstoff-Funktion wurden gespalten.

4.4 Metall-organische Gele mit Harnstoff-funktionalisierten Linkern

Durch die Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit dem Linker 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))dibenzoessäure (**H₂L1**) in DMF bei erhöhter Temperatur (95 °C) können Metallogele dargestellt werden (Abbildung 41).

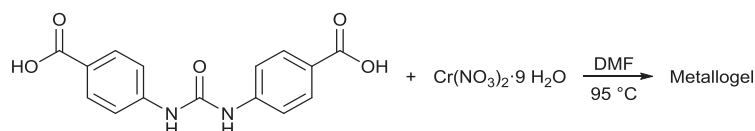


Abbildung 41: Reaktionsschema der Umsetzung von **H₂L1** mit Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat in DMF.

Unter einer Temperatur von ca. 90 °C konnten keine stabilen Metallogele erhalten werden. Die Edukte wurden in einem molaren Verhältnis von 2 : 3 (Metallsalz : Linker) eingesetzt, das der äquivalenten Ladung der Metallionen bzw. Linker entspricht. Es wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Konzentrationen und Lösungsmittel auf die Bildung und Stabilität der Metallogele untersucht.

Die in DMF bei 95 °C dargestellten Metallogele weisen, unabhängig von den eingesetzten Konzentrationen, eine physische Stabilität auf. Die Stabilität wurde auf zwei Arten getestet. Zum einen wurde die Metallogelprobe im Probenfläschchen um 180 ° um die horizontale Achse gedreht, zum anderen wurde auf die Probe ein laborüblicher Spatel gesetzt und untersucht, ob er einsinkt oder auf der Oberfläche stehen bleibt (Abbildung 42, „Spateltest“, Gewicht des Spatels: ~1.2 g).

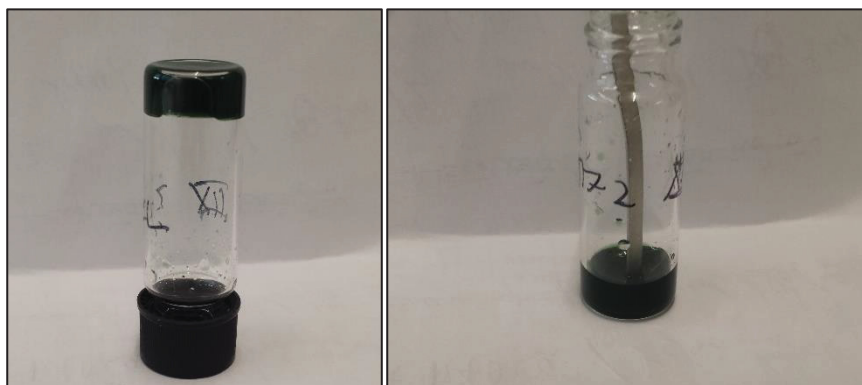


Abbildung 42: Fotos der Metallogele aus Ansatz f, Tabelle 10. Links: Drehung des Metallogels um 180 ° um die horizontale Achse, rechts: „Spateltest“.

In den Proben *a*, *b* und *c* (Kapitel 6.3, Tabelle 10) wurde schrittweise die Konzentration der Edukte erhöht ($c_a = 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow c_c = 0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Alle Ansätze resultierten in einem stabilen Metallogel, wobei keines den „Spateltest“ bestand. Die Proben *d* und

e wurden, bei gleichen Konzentrationen ($c = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), mit einer längeren Reaktionszeit (*d*) bzw. einer längeren Abkühlphase (*e*) synthetisiert. Keiner der beiden Faktoren hat eine Auswirkung auf die Stabilität. In Ansatz *f* wurde, durch die Halbierung des Volumens des Lösungsmittels in Bezug auf Ansatz *c*, die Konzentration verdoppelt ($c_f = 0.334 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Es konnte ein stabiles Metallogel erhalten werden, welches den „Spateltest“ bestand. Ansatz *g* wurde zusätzlich bei erhöhter Temperatur ($130 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt ($c_e = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Die höhere Temperatur hatte keine Auswirkung auf die Stabilität.

Neben der Verwendung von DMF als Lösungsmittel, wird in der Literatur auch die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) zur Darstellung von Metallogelen beschrieben.¹¹⁸⁻¹¹⁹ Die Ansätze *h* bis *m* wurden mit DMSO bzw. einer DMSO/H₂O-Mischung durchgeführt. In den Ansätzen *h*, *i*, *l* und *m* verfärbte sich die Lösung braun aber es konnte kein Metallogel erhalten werden. Die Edukte in den Ansätzen *j* und *k* konnten bei RT nicht vollständig gelöst werden, es bildete sich ein weißer Bodensatz (ungelöstes Edukt) ohne Bildung eines Metallogels.

Nach der Synthese wurde das Metallogel aus Ansatz *e* im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet, bis ein grüner Feststoff übrig blieb (Ausbeute: 24 mg, 85 %). Für das Metallogel aus Ansatz *n* wurde das DMF gegen Ethanol ausgetauscht und die Proben anschließend mit überkritischem CO₂ getrocknet. Während des Austausches gegen Ethanol verzeichnete das Metallogel eine Schrumpfung. Nach dem anschließenden Austausch mit überkritischen CO₂ blieb es in seiner Struktur beständig.

Das Metallogel *f*, das konventionell getrocknete Metallogel *e*, und das überkritische getrocknete Metallogel *n* wurden IR-spektroskopisch untersucht und mit dem freien Linker sowie den reinen Lösungsmitteln verglichen.

Aufgrund des hohen Anteils an DMF im Metallogel aus Ansatz *f*, werden die Banden des Metallogels von den Banden des DMF's überlagert (Abbildung 43).

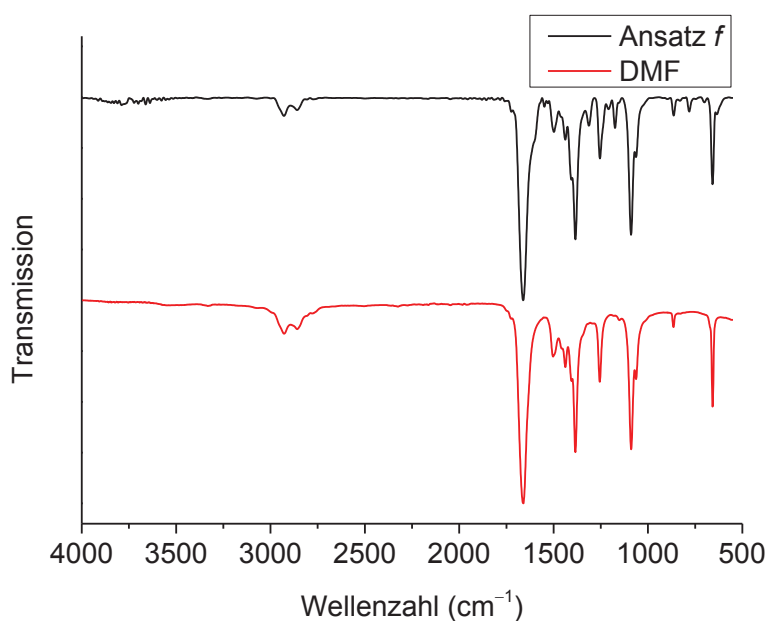


Abbildung 43: IR-Spektren (ATR) von Ansatz *f* (schwarz) und DMF (rot) im Wellenzahlbereich von 4000 cm⁻¹ bis 500 cm⁻¹.

Beim Vergleich der IR-Spektren des freien Linkers **H₂L1** mit dem Metallogel aus Ansatz *f* und dem konventionell getrockneten Metallogel aus Ansatz *e* wird deutlich, dass in beiden Metallogel-Spektren die Bande, der N-H-Streckschwingung des freien Linkers, bei 3320 cm⁻¹ nicht mehr erkennbar bzw. in der Intensität deutlich verringert ist (Anhang, Abbildung 75). Die Abschwächung der N-H-Streckschwingung deutet auf eine Wechselwirkung der DMF-Moleküle mit der Harnstoff-Funktion hin. Die Bande bei 1540 cm⁻¹ des freien Linkers kann einer weiteren N-H-Schwingung der Harnstoff-Funktion zugeordnet werden. Diese Bande ist im Metallogel von Ansatz *f* ebenfalls nicht mehr vorhanden, in der getrockneten Probe *e* ist diese Bande hingegen wieder deutlich erkennbar (Abbildung 44). Dies deutet auf eine reversible Koordination von Lösungsmittelmolekülen an die Harnstoff-Funktion des Metallogels hin.

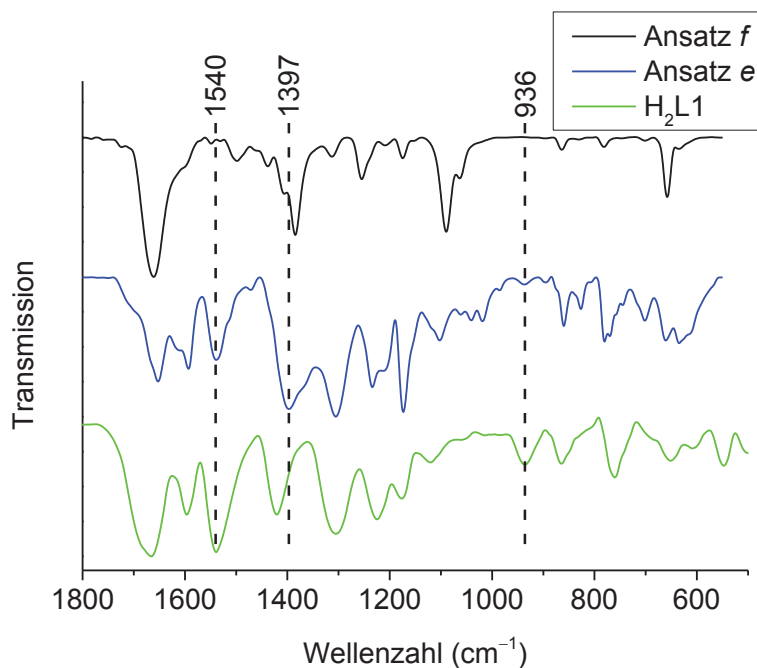


Abbildung 44: IR-Spektren vom Metallogel (Ansatz *f*, schwarz, ATR), vom konventionell getrockneten Metallogel (Ansatz *e*, blau, ATR) und H₂L1 (grün, KBr) im Wellenzahlbereich von 1800 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹.

Die Bande des freien Linkers bei 1420 cm⁻¹ kann der symmetrischen Streckschwingung der Carbonsäure zugeordnet werden. Diese Bande ist in beiden Metallogelen zu geringeren Wellenzahlen hin verschoben, wird allerdings im Metallogel aus Ansatz *f* von einer Bande des Lösungsmittels überlagert (Abbildung 45). Deutlich erkennbar ist die Verschiebung im Spektrum des getrockneten Metallogels (Abbildung 44, Bande bei 1397 cm⁻¹). Diese Verschiebung um 23 cm⁻¹ zu geringeren Wellenzahlen ist typisch für die Koordination von Carbonsäuren an Metallzentren.¹²⁰⁻¹²² Die Bande des Linkers bei 1224 cm⁻¹ ist ebenfalls, im Vergleich zum unkoordinierten Linker, im Metallogel nicht mehr erkennbar. Stattdessen sind bei der getrockneten Probe (*e*) in dem Wellenzahlenbereich zwei Banden erkennbar (1234 cm⁻¹ und 1210 cm⁻¹). Die Bande bei 936 cm⁻¹ im IR-Spektrum des Linkers kann der Deformationsschwingung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen zwei Carbonsäuren zugeordnet werden. Die Bildung von Wasserstoffbrücken ist typisch für Carbonsäuren und ebenfalls in der Einkristallstruktur von **H₂L1** erkennbar (Kapitel 3.1). Die Deformationsschwingung ist im reinen Metallogel sowie nach der Trocknung des Metallogels verschwunden, was als weiteres Indiz für eine Koordination des Linkers an das Chrom(III)-Ion gedeutet werden kann (Abbildung 44).

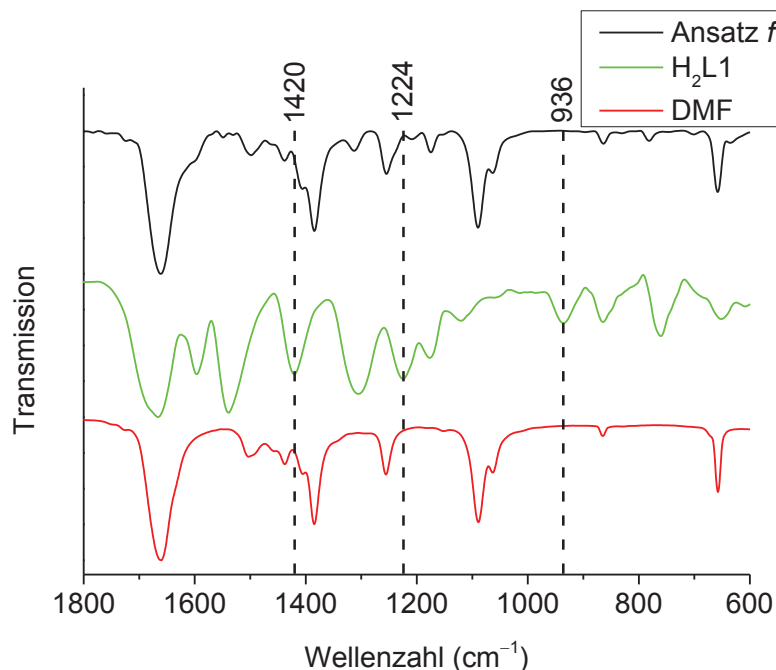


Abbildung 45: IR-Spektren (ATR) von Ansatz *f* (schwarz), dem Linker H₂L1 (grün) und DMF (rot) im Wellenzahlbereich von 1800 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹.

Für die folgenden Sorptionsmessungen wurde das DMF im Metallogel aus Ansatz *n* mittels einer modifizierten Soxletapparatur (Kapitel 6.3, Abbildung 63) über einen Zeitraum von zehn Tagen gegen Ethanol ausgetauscht und anschließend mit überkritischem CO₂ getrocknet. Der vollständige Austausch wurde IR-spektroskopisch überprüft.

In den IR-Spektren ist deutlich erkennbar, dass nach dem Lösungsmittelaustausch die intensiven Banden der Schwingungen des DMF-Moleküls bei 1661 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1089 cm⁻¹ und 657 cm⁻¹ nicht mehr vorhanden sind (Abbildung 46, Anhang Abbildung 77). Es sind stattdessen vier scharfe Banden des Ethanols bei 2974 cm⁻¹, 1087 cm⁻¹, 1047 cm⁻¹, und 879 cm⁻¹ erkennbar. Nach dem Austausch gegen überkritisches CO₂ ist die Intensität, der von Ethanol stammenden Banden, stark verringert. Deutlich erkennbar ist die verschobene Bande des koordinierten Carboxylats an das Metallzentrum bei 1397 cm⁻¹ (Abbildung 46, Anhang Abbildung 77), die beim Metallogel aus Ansatz *f* („Metallogel as“) bei 1387 cm⁻¹ liegt.

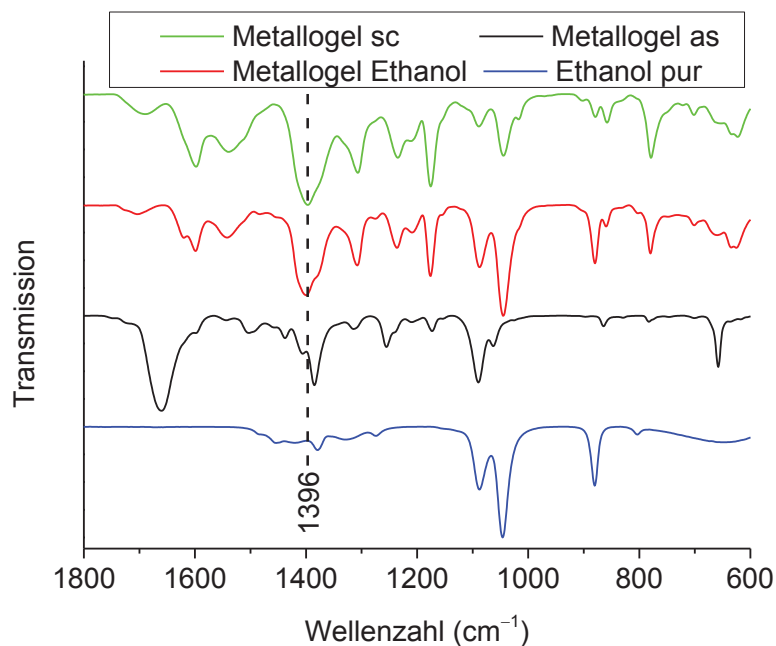


Abbildung 46: IR-Spektren (ATR) im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} der einzelnen Aufarbeitungsschritte von Ansatz *n* und dem Lösungsmittel Ethanol. Blau: reines Ethanol, schwarz: Metallogel direkt nach der Synthese (*as synthesized* (as)), rot: Metallogel nach zehntägigem Austausch gegen Ethanol, grün: überkritisch getrocknetes Metallogel (*supercritical* (sc)).

Mit dem konventionell und überkritisch getrockneten Metallogelen wurden N_2 - (Ansätze *e* und *n*) und CO_2 -Sorptionsmessungen (Ansatz *n*) durchgeführt. Für die konventionell getrocknete Probe konnte keine BET-Oberfläche bestimmt werden. Die N_2 -Sorptionsmessung für das überkritisch getrocknete Metallogel ergab eine BET-Oberfläche von $428\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Abbildung 47). Die N_2 -Physisorptionsisotherme weist eine Mischung aus einer Typ I (mikroporöses Material) und einer Typ II Isotherme (makroporöses Material) auf.⁹⁰ Im tieferen Relativdruckbereich bis 0.1 werden zuerst die Mikroporen des Metallogels gefüllt, was an einem steilen Anstieg der Isotherme in diesem Bereich erkennbar ist. Im Bereich ab 0.7 erfolgt die Füllung der Makroporen, die deutlich durch die geschlossene Hysterese ab 0.8 erkennbar wird. Über die Berechnung des t-Plots nach deBoer, im Bereich von 0.2 bis 0.4, ergibt sich ein Anteil an mikroporöser Oberfläche an der Gesamtoberfläche von $83\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (19 %).¹²³

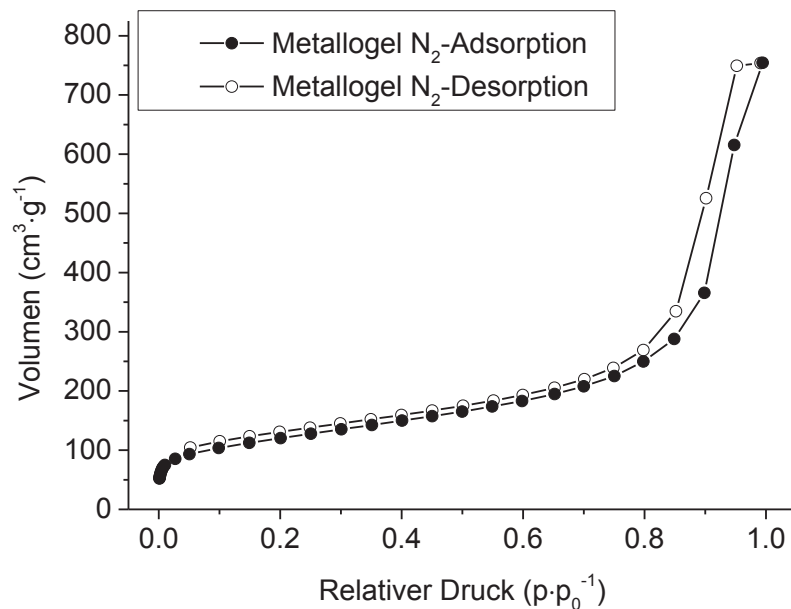


Abbildung 47: N₂-Ad- und Desorptionsisotherme bei 77 K des überkritisch getrockneten Metallogels aus Ansatz *n*.

Die CO₂-Sorptionsmessung im Niederdruckbereich bis 850 Torr, für das überkritisch getrocknete Metallogel, ergibt bei einem Druck von 850 Torr eine absolute Aufnahme von 32 cm³·g⁻¹ (Abbildung 48). Die Hysterese ist nicht vollständig geschlossen. Das deutet auf eine nicht vollständig reversible Koordination des adsorbierten CO₂ an das Metallogel hin.

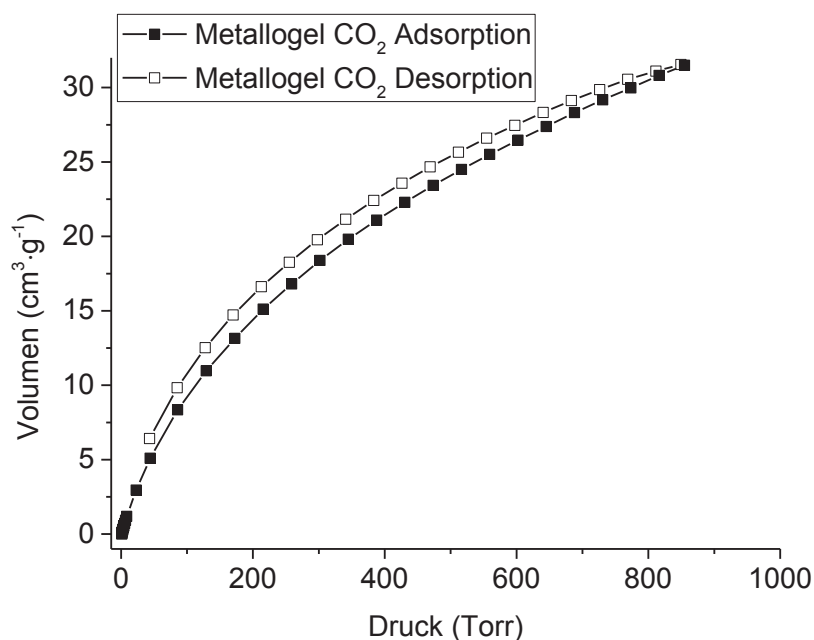


Abbildung 48: CO₂-Ad- und Desorptionsisotherme bei 273 K des überkritisch getrockneten Metallogels aus Ansatz *n*.

Im Anschluss an die Niederdruck CO₂-Sorptionsmessung wurde eine gravimetrische Hochdruckadsorptionsmessung, bei 293 K im Druckbereich bis 17.5 bar, für das

überkritisch getrocknete Metallogel durchgeführt. Weitere Details zur allgemein gültigen Durchführung der gravimetrischen Hochdruckadsorptionsmessung sind in Kapitel 1.4.1 erläutert.

Nach Bestimmung des Gewichts der Probe durch die Leermessung und der Auftriebskorrekturmessung mit He (Abbildung 78) kann anhand von Gleichung (9) die Dichte des Metallogels errechnet werden:

Masse der Probe: 0.03178 g

Volumen der Probe: 0.03929 cm³

$$\rightarrow \text{Dichte des Metallogels: } \rho^S = \frac{m^S}{V^S} = 0.808 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Im Anschluss wurde die CO₂-Adsorptionsisotherme bei 293 K aufgenommen. Die aufgenommene Menge an CO₂ wird gegen den Druck aufgetragen (Abbildung 49). Die Isotherme weist bis zu einem Druck von 10 bar einen linearen Verlauf mit gleichmäßiger Steigung auf. Ab einem Druck von 10 bar flacht die Isotherme ab. Das Metallogel nimmt bei einem Druck von 17.5 bar eine gesamte Menge von 960 mg CO₂ pro Gramm Probe auf.

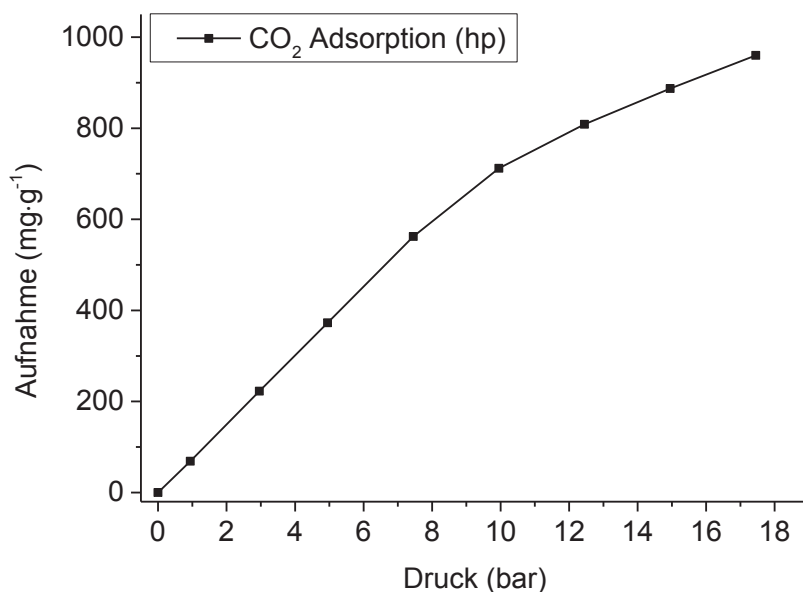


Abbildung 49: CO₂-Adsorptionsisotherme für das überkritisch getrocknete Metallogel aus Ansatz *n* bei 293 K bis zu einem Druck von 17.5 bar (*high pressure* (hp)).

4.5 Versuche zur Darstellung von Diamantan-basierten Koordinationspolymeren

Im Zuge einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Peter R. Schreiner, von der Justus-Liebig-Universität Giessen, sollten neue Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), basierend auf 4,9-Diamantandisäure als Linker, synthetisiert werden (Abbildung 50). Es wurde versucht, durch die Umsetzung der Salze von Zink(II), Kupfer(II), Cobalt(II) und Mangan(II) mit 4,9-Diamantandisäure in DMF und DEF als Lösungsmittel, geeignete Einkristalle für die Messung am Einkristalldiffraktometer zu erhalten.

4,9-Diamantandisäure wurde erstmalig im Jahr 1972 von Blaney *et al.*, mittels einer Koch-Haaf-Carboxylierung, synthetisiert.¹²⁴ Bis zum Jahr 2017 gibt es nur eine Veröffentlichung, welche sich mit den weitergehenden Eigenschaften der Verbindung beschäftigt.¹²⁵ Bisher ist eine Verwendung als Linker in MOFs nicht bekannt.

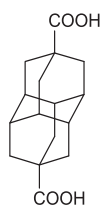


Abbildung 50: Darstellung der 4,9-Diamantandisäure.

Die Struktur von 4,9-Diamantandisäure ist nicht bekannt (Stand: Januar 2017). Kristallstrukturen ähnlicher, in 4,9-Position substituierter Verbindungen (Diamantan-4,9-diol¹²⁶, 4,9-Dinitrodiamantan¹²⁷), lassen auf eine lineare Anordnung der Carbonsäuren schließen.

Die Verwendung von starren, linearen Linkern zum Aufbau von MOFs ist weit verbreitet. Für die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurde sich an der Synthese der IR-MOFs (Isoretikular-MOFs) orientiert.¹²⁸⁻¹²⁹ Diese MOFs sind aus dem linearen 1,4-Benzoldicarbonsäure-Linker aufgebaut und kristallisieren als kubische Kristalle aus.

4,9-Diamantandisäure weist eine schlechte Löslichkeit auf. Nur in wenigen, polaren, aprotischen Lösungsmittel (DMF/DEF/DMSO) konnte die Verbindung in Lösung gebracht werden.

In den Ansätzen *a-d*, *h* und *k* (Tabelle 5, Tabelle 11) fiel ein mikrokristalliner Feststoff aus (Abbildung 51, Abbildung 52), welcher mittels Einkristalldiffraktometrie nicht vermessen werden konnte.

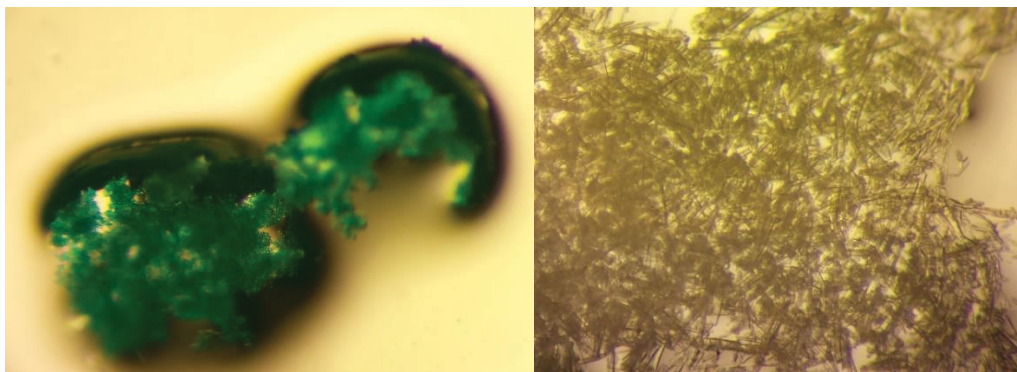


Abbildung 51: Fotos der erhaltenen Kristalle der Ansätze aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (c, links) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (h, rechts).

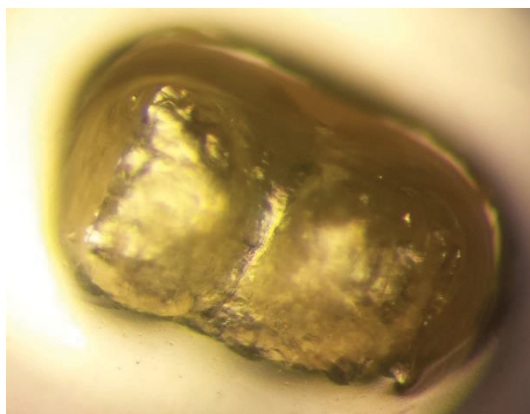


Abbildung 52: Foto des erhaltenen Kristalls aus der Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (k).

Die nadelförmige Form der ausgefallenen Zinkkristalle (h) deutet auf eine Auskristallisierung des Linkers hin. Bei den restlichen, aufgeführten Ansätzen konnte kein kristalliner Niederschlag (NS) erhalten werden. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme der 4,9-Diamantandisäure mit den Kristallen aus Ansatz h zeigt, dass neben den intensiven Reflexen der 4,9-Diamantandisäure bei $14.3\ 2\Theta$, $15.5\ 2\Theta$ und $18.5\ 2\Theta$, zwei zusätzliche Reflexe bei $8.0\ 2\Theta$ und $10.3\ 2\Theta$ zu erkennen sind (Abbildung 53).

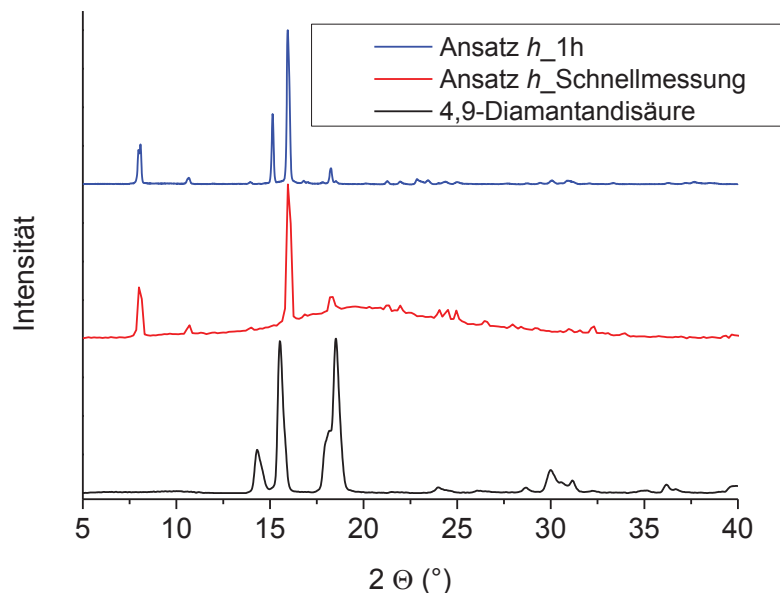


Abbildung 53: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von 4,9-Diamantandisäure (schwarz), einer Schnellmessung von Ansatz *h* (rot) und der anschließenden Messung über eine Stunde von Ansatz *h* (blau) im Bereich von 5 2 Θ bis 40 2 Θ .

Tabelle 5: Übersicht der verwendeten Metallsalze und dem Ergebnis für die Umsetzung mit 4,9-Diamantandisäure.

Ansatz	Metallsalz	Ergebnis
<i>a</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kein NS
<i>b</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nadelförmige Kristalle
<i>c</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Blauer, mikrokristalliner NS, Abbildung 51
<i>d</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Blauer, mikrokristalliner NS
<i>e</i>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kein NS
<i>f</i>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kein NS
<i>g</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Weißer, nicht einkristalliner NS
<i>h</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nadelförmige Kristalle, Abbildung 51
<i>i</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Weißer, nicht einkristalliner NS
<i>j</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Blauer, nicht einkristalliner NS
<i>k</i>	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mikrokristalliner NS, Abbildung 52
<i>l</i>	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kein NS

Durch Diffusionsansätze wurde versucht größere Kristalle zu erhalten (Anhang, Tabelle 12). Wenige Sekunden nach hinzufügen der Base in das äußere Becherglas fiel bei allen Ansätzen im Rollrandglas ein nicht-kristalliner, weißer Feststoff aus. Auf dieser Syntheseroute konnten ebenfalls keine messbaren Einkristalle erhalten werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) gehören zu der Gruppe der Koordinationsnetzwerke und sind aufgebaut aus verbrückenden, organischen Linkern und Metallzentren. Sie besitzen potentielle Porosität und weisen einen dreidimensionalen Aufbau auf. Eine besondere Herausforderung für die Analyse von MOFs stellt die Untersuchung der Struktur von neuen MOFs durch die Einkristallstrukturanalyse und deren Eigenschaften in Bezug auf die Sorption von Gasen dar.

Die vorliegende Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Darstellung, der strukturellen Charakterisierung und den Eigenschaften von neuen MOFs und Metall-organischen Gelen (MOGs) basierend auf Harnstoff-funktionalisierten Carbonsäure-Linkern.

Für die Darstellung von neuen MOFs und MOGs wurde der literaturbekannte Ligand 4,4'-(Carbonylbis-(azanediyl))dibenzoesäure (H_2L1) reproduziert und die Synthese auf einem schnelleren Reaktionsweg durchgeführt. Anstelle der ursprünglichen, fünfstufigen Synthese wurde der Ligand in einer einstufigen Synthese mit Triphosgen, dem kristallinen Derivat des gasförmigen Phosgens, in einem wässrigen, basischen Puffersystem dargestellt. Neben H_2L1 wurden zwölf weitere, potentielle Liganden mit zwei oder vier Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern als Endgruppe und mindestens einer Harnstoff-Funktion in einer Haupt- oder Nebenkette ihres Rückgrates erstmalig erfolgreich synthetisiert (Abbildung 54). Die Synthesen wurden ebenfalls auf Basis des Triphosgens, in einem Reaktionsschritt oder über eine intermediäre Isocyanat-Bildung, durchgeführt. Durch die Messung eines Einkristalls des Linkers H_2L1 konnte die Struktur der Verbindung gelöst werden.

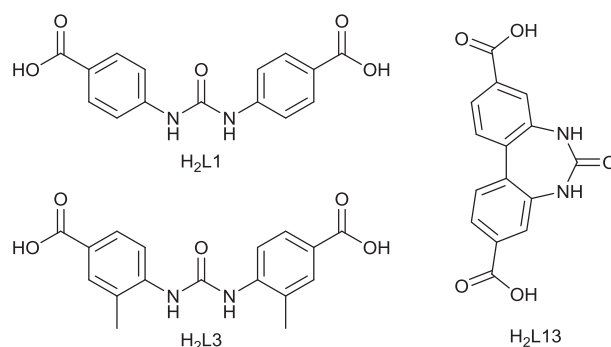


Abbildung 54: Die synthetisierten Linker H_2L1 , H_2L3 und H_2L13 , als Beispiele für Carbonsäure-Harnstoff-Linker, die für die spätere Darstellung von neuen MOFs oder MOGs erfolgreich angewendet wurden.

Alle Liganden wurden durch die Umsetzung mit diversen Übergangsmetallsalzen auf ihre Eignung zur Darstellung von neuen MOFs getestet. Es konnten durch die Umsetzung mit den Linkern H_2L1 , H_2L3 und H_2L13 messbare Einkristalle erhalten und deren Struktur gelöst werden. Die Reinheit der Bulk-Materialien, der erhaltenen Verbindungen, wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) überprüft. Des Weiteren wurden die Verbindungen Infrarot (IR)-spektroskopisch und mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht.

Durch die Umsetzung von Cadmium(II)-nitrat-Tetrahydrat mit dem Linker H_2L1 in Dimethylformamid (DMF) werden Kristalle mit der Struktur eindimensionaler Ketten und der Summenformel $1D-[Cd(L1)(DMF)_3]$ erhalten. Das zentrale Cadmiumatom ist siebenfach von Sauerstoffatomen koordiniert und weist eine pentagonal-bipyramidale Koordination auf. In der äquatorialen Ebene ist es zweizähnig-chelatisierend von den Carbonsäuren zweier Linker und einem weiteren Molekül DMF koordiniert, in axialer Position sättigen zwei weitere DMF-Moleküle das Metallatom ab (Abbildung 55).

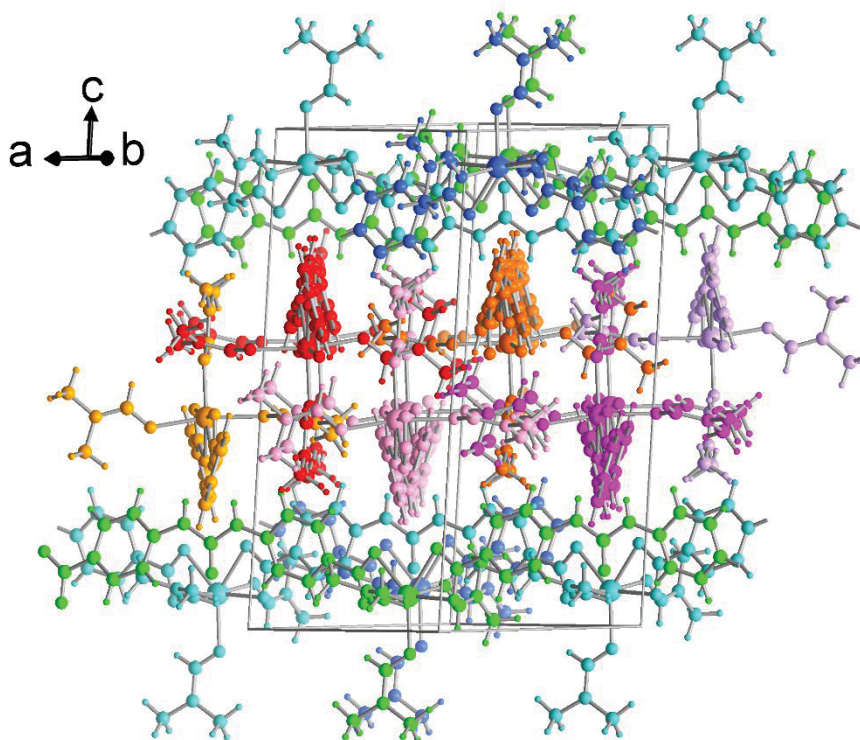


Abbildung 55: Packungsdiagramm von $1D-[Cd(L1)(DMF)_3]$. Die verschiedenen Ketten sind durch unterschiedliche Farben dargestellt.

Die Umsetzung von Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat mit dem Linker H_2L1 in DMF ergibt ein dreidimensionales Netzwerk mit der Summenformel $3D-[Mn_2(L1)_2(DMF)] \cdot 2 DMF$. Das Netzwerk ist aufgebaut aus einer eindimensionalen Mangan-Sauerstoff-Kette, in der jeweils ein Manganatom fünffach (verzerrt quadratisch-pyramidal) und ein Manganatom sechsfach (verzerrt oktaedrisch) koordiniert ist. Durch die Verknüpfung der Ketten mit den Harnstoff-Linkern wird ein dreidimensionales Netzwerk erhalten.

(Abbildung 56a). Das 3D-Netzwerk weist potentielle Porosität auf, aufgrund der geringen Ausbeute konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden (Abbildung 56b).

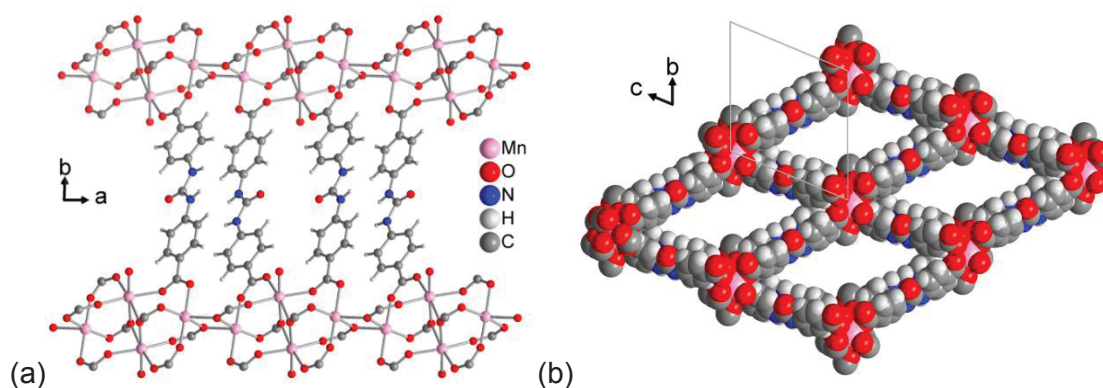


Abbildung 56: Ausschnitt der Packungseinheit von $3D-[Mn_2(L1)_2(DMF)] \cdot 2 DMF$ mit Blick entlang der c-Achse (a) und mit Blick entlang der Kanäle des Netzwerkes (b).

Durch die Umsetzung des Linkers H_2L3 mit Cadmium(II)-nitrat-Tetrahydrat, Zink(II)-nitrat-Hexahydrat und Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat konnten drei isoretikuläre Netzwerke mit der Summenformel $3D-[M_2(L3)_2(DMF)_3]$ ($M = Cd, Zn, Mn$) erhalten werden. Die *secondary building units* (SBUs) dieser Netzwerke umfassen jeweils zwei zentrale Metallatome, die sechsfach von Sauerstoffatomen der Linker und der DMF-Moleküle koordiniert sind (Abbildung 57).

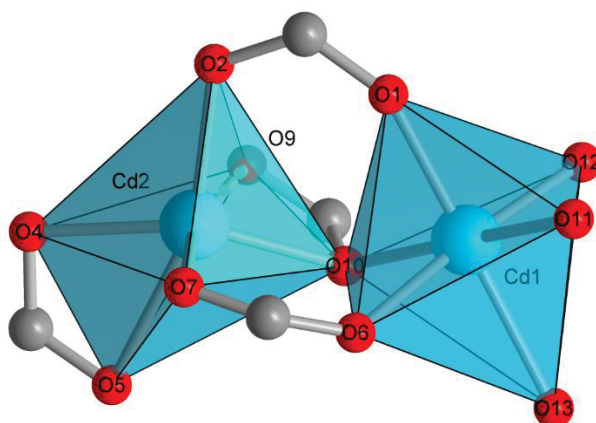


Abbildung 57: Koordinationspolyeder der Cadmiumatome in der Verbindung $3D-[Cd_2(L3)_2(DMF)_3]$.

Durch die Verknüpfung der SBUs mit den Linkern entstehen dreidimensionale Netzwerke, welche vierfach durchwachsen (interpenetriert) sind und eine diamantartige **dia**-Topologie aufweisen (Abbildung 58a). Entlang der a-Achse weisen diese Netzwerke Kanäle mit einer potentiellen Porosität auf (Abbildung 58b). Alle Versuche zur Aktivierung, um die Sorptionseigenschaften zu bestimmen, waren nicht erfolgreich und hatten eine Zerstörung der Netzwerke zur Folge. Eine weitere, nicht untersuchte Möglichkeit zur milden Aktivierung wäre über Gefriertrocknung.

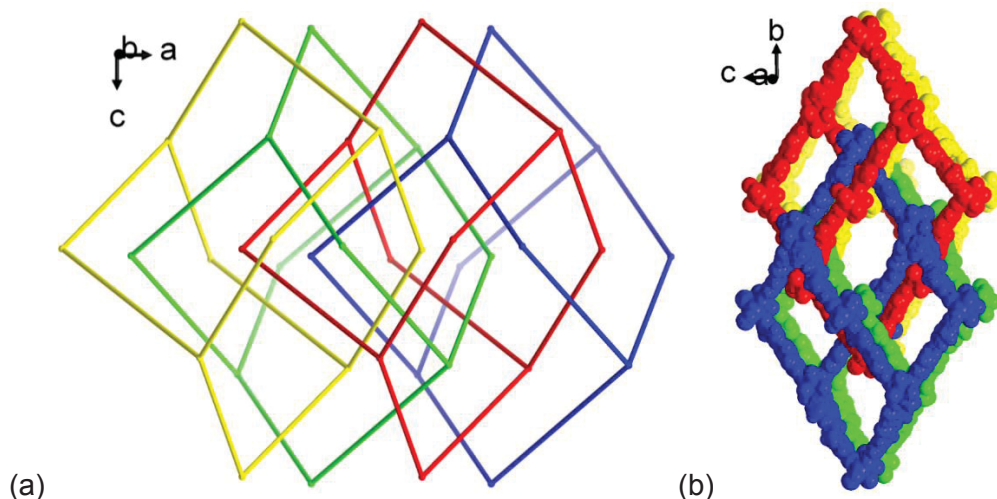


Abbildung 58: (a) Ausschnitt der vierfach-interpenetrierten Netzwerke der Verbindung $3D-[M_2(L3)_2(DMF)_3]$ ($M = Cd, Zn, Mn$). Jedes einzelne Netzwerk baut einen Adamantan-Käfig (in verschiedenen Farben dargestellt) auf. (b) Die raumerfüllende Darstellung verdeutlicht, dass trotz der vierfachen Interpenetration, eine potentielle Porosität (~50% Lösungsmittel-gefüllter Hohlraum des Einzellenvolumens) vorhanden ist.

Der Linker 6-Oxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepin-3,9-dicarboxylat (H_2L13) wurde über eine vierstufige Synthese, ausgehend von Dimethyl-biphenyl-4,4'-dicarboxylat, erstmalig synthetisiert. H_2L13 ist nicht planar, wie es für Biphenyle aufgrund der *ortho*-Wasserstoff-Repulsion erwartet wird, sondern weist einen Torsionswinkel im Bereich von 30° bis 40° auf. Durch diese Verwinkelung werden in Kristallstrukturen mit dem Linker jeweils zwei stabile Fragmente mit *P*- und *M*-Chiralität erhalten.

Durch die Umsetzung des Linkers H_2L13 mit Zink(II)-nitrat-Hexahydrat in DMF und Diethylformamid (DEF) sowie mit Zink(II)-nitrat-Hexahydrat und den Co-Linkern 4,4'-Bipyridin (bipy) und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (bpe) in DEF konnten vier neue MOFs erhalten werden (Abbildung 59).

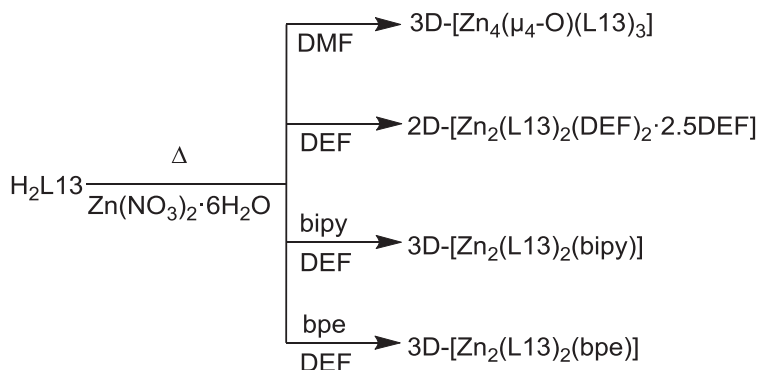


Abbildung 59: Reaktionsschema der Umsetzung des Linkers H_2L13 mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in den Lösungsmitteln DMF oder DEF.

Die Umsetzung in DMF ergibt ein Netzwerk der Zusammensetzung $3D-[Zn_4(\mu_4-O)(L13)_3]$, das isostrukturell zu der zweifach interpenetrierten Struktur des literaturbekannten IRMOF-9 ist. Jeweils vier Zinkatome bilden mit einem zentralen μ_4 -oxido-Atom den oktaedrischen Knotenpunkt (Abbildung 60a). Die Knotenpunkte werden durch den Harnstoff-Linker zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit **pcu-a**-Topologie aufgespannt (Abbildung 60b). Aufgrund der zweifachen Interpenetration des Netzwerkes liegt die zugängliche Porengröße im Bereich von 5-6 Å.

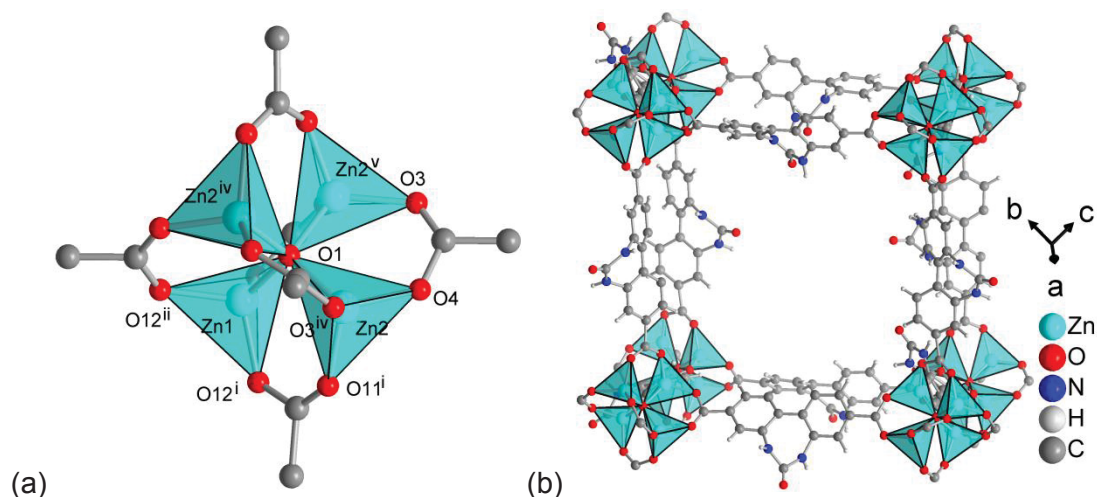


Abbildung 60: (a) Kristallographische Einheit $\{Zn_4(\mu_4-O)(O_2C-)_6\}$ der SBU und (b) kubische Anordnung der Metall-Cluster und Linker in $3D-[Zn_4(\mu_4-O)(L13)_3]$.

Bei der Verwendung von DEF als Lösungsmittel wird ein Netzwerk mit der Zusammensetzung $2D-[Zn_2(L13)_2(DEF)_2 \cdot 2.5 DEF]$ erhalten. Es weist eine Zink-Schaukelrad-Struktur mit einer $\{Zn(O_2C-)_4\}$ -SBU auf, die an den axialen Koordinationsstellen durch DEF abgesättigt wird und durch die Verknüpfung mit vier verbrückenden Liganden ein quadratisches planares **sql**-Netzwerk aufspannt (Abbildung 61).

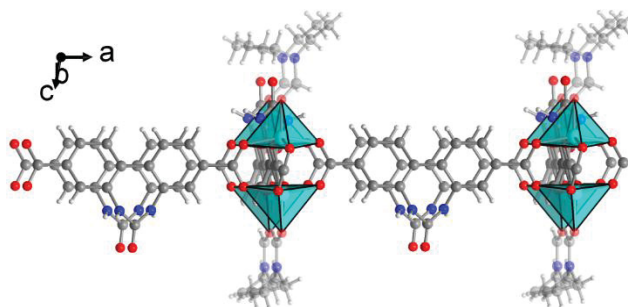


Abbildung 61: Seitenansicht auf das zweidimensionale **sql**-Netzwerk von $2D-[Zn_2(L13)_2(DEF)_2 \cdot 2.5 DEF]$ mit quadratisch-pyramidalen Polyedern um die zentralen Zinkatome. Die axialen Koordinationsstellen sind durch DEF-Moleküle abgesättigt. Durch Austausch des koordinativ gebundenen DEF's gegen bipy oder bpe werden die dreidimensionalen Verbindungen $3D-[Zn_2(L13)_2(bipy)]$ und $3D-[Zn_2(L13)_2(bpe)]$ erhalten.

Durch die Verwendung der Co-Linker bipy und bpe während der Synthese in DEF werden die dreidimensionalen Netzwerke $3D-[Zn_2(L13)_2(bipy)]$ und $3D-[Zn_2(L13)_2(bpe)]$ erhalten. Beide weisen eine verzerrt rhomboedrische **pcu-a**-Topologie auf, in der die Zinkatome ebenfalls quadratisch-pyramidal koordiniert sind. Beide Netzwerke sind zweifach interpenetriert mit offenen Kanälen der Größe $5 \times 12 \text{ \AA}^2$ bzw. $6 \times 6 \text{ \AA}^2$ in eine Richtung, während die anderen beiden Richtungen durch die Interpenetration blockiert sind (Abbildung 62).

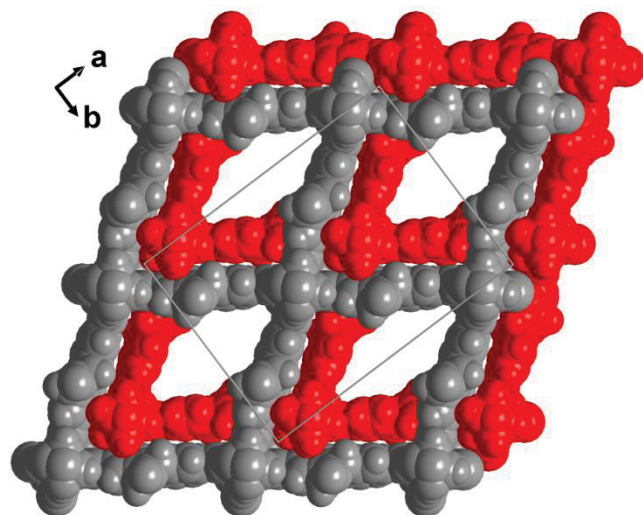


Abbildung 62: Raumerfüllende Darstellung der Interpenetration von $3D-[Zn_2(L13)_2(bipy)]$. Die einzelnen Netzwerke sind in rot und grau dargestellt.

Die Reinheit der erhaltenen Verbindungen wurde mittels PXRD kontrolliert. Die stark verbreiterten und verschobenen Reflexe in den erhaltenen Diffraktogrammen deutet auf eine Flexibilität der Netzwerke hin und die erhaltenen Verbindungen können der „Dritten Generation“ von MOFs zugeordnet werden. Durch Lösungsmittelaustausch gegen DMF und anschließend Ethanol sowie die überkritische Trocknung mit CO_2 wurden die MOFs aufgereinigt und aktiviert. Es wurden die Sorptionseigenschaften der Verbindungen $[Zn_4(\mu_4-O)(L13)_3]$, $[Zn_2(L13)_2(bipy)]$ und $[Zn_2(L13)_2(bpe)]$ vermessen. Trotz ihrer geringen BET-Oberflächen ($<60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) weisen die Netzwerke eine erhöhte Aufnahme für CO_2 ($1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ für $[Zn_2(L13)_2(bpe)]$), H_2 ($5.41 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $[Zn_2(L13)_2(bpe)]$), NH_3 ($17.79 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $[Zn_2(L13)_2(bpe)]$) und SO_2 ($10.91 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $[Zn_2(L13)_2(bipy)]$) auf. Die aufgenommene Menge an SO_2 der Verbindung $[Zn_2(L13)_2(bipy)]$ stellt zum jetzigen Zeitpunkt einen Rekordwert für die Aufnahme von SO_2 in MOFs dar. Aufgrund der hohen Aufnahme an SO_2 und NH_3 wäre die Einbettung in *Mixed-Matrix Membranes* (MMMs) zur Untersuchung der Abtrennung von umweltschädlichen Gasen, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, von Interesse.

Durch die Umsetzung von $\text{H}_2\text{L1}$ mit Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat in DMF wurden stabile Metall organische Gele erhalten. Es wurde der Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsparameter (Temperatur, Konzentration, molares Verhältnis der Edukte) auf die Bildung der Metallogele untersucht. Physisch stabile Gele werden bei einem molaren Verhältnis von 2 : 3 (Cr^{3+} : $\text{H}_2\text{L1}$) ab einer Temperatur von 95 °C und einer Konzentration von $c = 0.334 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten. Für die Aktivierung der Metallogele wurde das, in die Struktur der MOGs eingebaute, DMF gegen Ethanol ausgetauscht und die Metallogele anschließend überkritisch mit CO_2 getrocknet. Trotz einer Schrumpfung des Volumens blieb die Form erhalten. Die getrockneten Metallogele weisen BET-Oberflächen im Bereich von $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ mit einem mikroporösen Anteil von 19 % auf. Konventionell getrocknete Metallogele (unter verminderten Druck und erhöhter Temperatur) weisen nach der Trocknung keine Porosität mehr auf. Des Weiteren wurden die überkritisch getrockneten Proben auf ihre Sorptionseigenschaften in Bezug auf CO_2 im Niedrig- (<1.5 bar) und Hochdruckbereich (bis 17.5 bar) untersucht. Bei einem Druck von 850 Torr weisen die Metallogele eine absolute Aufnahme an CO_2 von $32 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) auf und zeigen eine nicht vollständig geschlossene Adsorptions-Desorptionsisothermen-Hysterese. Bei einem Druck von 17.5 bar besitzen die Metallogele eine Aufnahme von $960 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($21.81 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Ein weiterer, interessanter Aspekt wären die Untersuchungen zum rheologischen Verhalten der *as synthetisiert* (as)-Metallogele, die aufgrund nicht vorhandener Rheometer bisher nicht möglich waren. Auch die Untersuchung von weiteren, Harnstoff-funktionalisierten Linkern für die Synthese der Metallogele und ihr Einfluss auf die Stabilität bzw. die Gassorptionseigenschaften wäre ein interessanter, noch zu untersuchender Aspekt.

6. Experimentalteil

6.1 Materialien und Instrumente

6.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden, soweit nicht anders angegeben, unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Versuche unter inerten Bedingungen umfassen das Arbeiten unter Stickstoff-Atmosphäre mit der Standard-Schlenktechnik.

Alle Glasgeräte wurden durch Aufbewahrung in einem KOH/Isopropanol-Bad für mindestens 24 h sowie anschließender Neutralisierung in einem verdünnten HCl-Bad (~ 0.1 mol/L) für einige Stunden (3–6 h) gereinigt. Zwischen und nach der Aufbewahrung in beiden Bädern wurden die Glasgeräte mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend für mindestens 12 h im Trockenofen bei mindestens 80 °C getrocknet.

6.1.2 Chemikalien

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt (Tabelle 6). Die verwendeten Lösungsmittel (p. a.) wurden alle zusätzlich über Molsieb (4 Å) getrocknet.

Tabelle 6: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel unter Angabe der Reinheit und des Herstellers.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	99%	Sigma Aldrich
1,4-Phenylendiisocyanat	-	Sigma Aldrich
2-Methoxy-4-Aminobenzoessäure	97%	Sigma Aldrich
3-Aminobenzoessäure	98%	Alfa Aesar
3-Aminobenzoessäuremethylester	98%	Tokyo Chemical Industry
4,4'-Bipyridin	98%	Alfa Aesar
4-Amino-3-Brombenzoessäure	97%	Sigma Aldrich
4-Amino-3-Methylbenzoessäure	97%	fluorochem
4-Aminobenzoessäure	99%	Alfa Aesar
5-Aminoisophthalsäure	94%	Sigma Aldrich
Ammoniak (g)	3.8	Air Liquide
Ammoniumhydroxid (25 %)		Grüssing
Borsäure	reinst	Merck
Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat	99%	Acros Organics
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat	98.5%	Alfa Aesar
Dimethyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-bicarboxylat	99%	Sigma Aldrich
Kaliumhydroxid	95%	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	99%	Sigma Aldrich
Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	99%	Sigma Aldrich
Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat	99%	Sigma Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	99%	Grüssing
Natriumhydroxid	97%	Sigma Aldrich
Palladium auf Aktivkohle (10 wt%)		Alfa Aesar
<i>para</i> -Phenylendiamin	97%	Alfa Aesar
Salpetersäure (65 %)		AppliChem
Salzsäure (37 %)		Sigma Aldrich
Schwefelsäure (95 %)		VWR Chemicals
Terephthalsäuredichlorid	99%	Acros Organics
Triethylamin	99%	AppliChem
Triphosgen	98%	Tokyo Chemical Industry
Zink(II)-nitrat-Hexahydrat	99%	Fluka Chemika
Lösungsmittel	Reinheit	Hersteller
Chloroform	99%	VWR Chemicals
Dichlormethan	99%	Fischer Chemical
<i>N,N</i> -Diethylformamid (DMF)	99%	Acros Organics
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DEF)	99%	VWR Chemicals
Dioxan	99%	Fischer Chemical
Ethanol	99%	Sigma Aldrich
Methanol	99%	VWR Chemicals
Tetrahydrofuran (THF)	99%	Fischer Chemicals
Toluol	99%	Fischer Chemicals

6.1.3 Geräte und Messmethoden

6.1.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten wurden auf einem *Bruker APEX DUO* mit einem *APEX-II CCD* Flächendetektor, einer Mikrofokus-geschlossenen Röntgenröhre, Cu-K α - ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) oder Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem Mehrlagen-Spiegel-Monochromator bei Temperaturen im Bereich von 100–290 K aufgenommen. Die Intensitäten wurden mit einer „Multi-Scan“-Technik mit dem SADABS-Programm korrigiert.¹³⁰ Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit SHELX-97 verfeinert.¹³¹ Die hierfür geeigneten Einkristalle wurden unter einem Polarisationslichtmikroskop ausgewählt.

6.1.3.2 Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *Perkin Elmer CHN 2400 Analyzer* gemessen.

6.1.3.3 Hochdruck-Adsorption

Die Hochdruck-Adsorptionsisothermen wurden gravimetrisch mit einer Magnetschwebewaage (*IsoSorp® Static (G-HP)*) bis 200 bar der Firma Rubotherm aufgenommen. Zur Berechnung der Dichte der Gase wurde das Programm *FLUIDCAL* verwendet.¹³²⁻¹³⁴

6.1.3.4 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden an einem *Bruker FT-IR TENSOR 37* bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Messungen standen zwei unterschiedliche Messmethoden zu Verfügung. Feste Proben wurden mit Kaliumbromid (KBr) vermischt und anschließend als Pressling in einem Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} vermessen. Flüssige Proben wurden mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) im Wellenzahlbereich von 550 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} gemessen. Bei allen in der Arbeit aufgeführten IR-Spektren ist die jeweilige Messmethode mit angegeben.

6.1.3.5 Labor-Mikrowellensystem

Für die Mikrowellenreaktionen wurde ein Labormikrowellensystem der Firma *CEM* mit dem Modelltyp *Discover* verwendet.

6.1.3.6 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)

^1H -NMR spektroskopische Messungen (300 MHz) wurden an einem *Bruker Avance III – 300* durchgeführt. ^{13}C -NMR spektroskopische Messungen (600 MHz) wurden an einem *Bruker Avance III – 600* durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Als Referenz diente Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (0.0 ppm) oder das jeweilige Lösungsmittelsignal.

6.1.3.7 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden an einem *UHR-QTOF maXis 4G (Bruker Daltonics)* (ESI) sowie an einem *GC/MS-System Finnigan Trace DSQ* mit *Finnigan Trace GC Ultra (Thermo Electron Corp.)* (EI) durchgeführt.

6.1.3.8 Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD)

Pulverröntgendiffraktogramme wurden an einem *Bruker D2 Phaser* (300 W, 30 kV, 10 mA, Cu- K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)) auf einem speziellen Silizium-Einkristall-Probenträger mit niedriger Hintergrundstrahlung aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt mit einer Scangeschwindigkeit von 1.1 s pro Messpunkt, einer Rotation von $5.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ sowie einer Schrittweite von $0.150^\circ (2\theta)$ für die Schnellmessungen über 5 Minuten und einer Schrittweite von $0.014^\circ (2\theta)$ für die längeren Messungen über 60 Minuten. In allen abgebildeten Diffraktogrammen wurden die intensivsten Reflexe jeweils auf 1 normiert.

6.1.3.9 Gas-Sorptionsmessungen

Die Gas-Sorptionsmessungen wurden an einem *Quantachrome Autosorb IQ MP* durchgeführt. Die für die Sorptionsmessung verwendeten Gase Stickstoff und Wasserstoff wiesen eine Reinheit von 99.999 % (5.0), CO_2 von 99.995 % (4.5) und SO_2 von 99.98 % (3.8) auf. Die Proben wurden vor den Messungen im Hochvakuum ($<10^{-8}$ mbar) entgast. Die N_2 - und H_2 -Sorptionsmessungen wurden in einem mit Flüssigstickstoff gefüllten Dewar bei 77 K durchgeführt, die CO_2 -Sorptionsmessungen wurden in einem mit Eiswasser gefüllten Dewar bei 273 K durchgeführt. Die Proben

für die CO₂- und SO₂-Sorptionsmessungen bei 293 K wurden mit einem Thermostat temperiert. Die Bestimmung des Kalt- und Warmleervolumens wurde zu Beginn jeder Messung mit Helium durchgeführt. Die NH₃-Messungen wurden mit einem *Quantachrome Autosorb IQ* der Firma Quantachrome in Leipzig durchgeführt. Das verwendete Ammoniak hat eine Reinheit von 99.98 % (3.8) und wurde zusätzlich über eine Trockenkartusche getrocknet. Die Proben wurden für mindestens 12 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

6.1.3.10 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrischen Analysen wurden an einer *Thermo Mikrowaage TG 209 F3 Tarsus*[®] der Firma NETZSCH in einem Temperaturbereich von 299 K bis 823 K mit einer Heizrate von 3 K·min⁻¹ und einem Stickstoffdurchfluss von 10 mL·min⁻¹ gemessen.

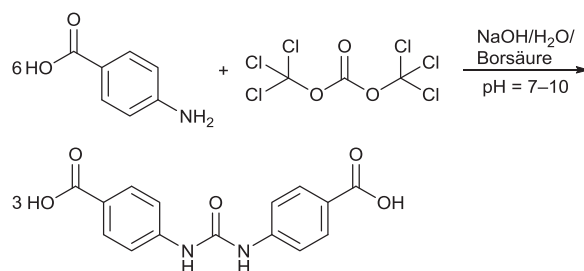
6.1.3.11 Überkritische Trocknung mit CO₂

Zur Trocknung von Proben mit überkritischem CO₂ wurde ein automatischer *Überkritisch-Punkt-Trockner EM CPD300* der Firma Leica verwendet. Die Proben wurden über 99 Zyklen, mit kompletten Austausch des Lösungsmittels alle zwölf Zyklen, getrocknet.

6.2 Ligandensynthese

6.2.1 Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))dibenzoessäure¹⁰⁶

(H₂L1)



4-Aminobenzoessäure (1.646 g, 12.00 mmol), Borsäure (2.671 g, 43.20 mmol) und Natriumhydroxid (1.320 g, 33.00 mmol) wurden in Wasser (150 mL) gelöst. Die Lösung aus Triphosgen (0.890 g, 3.00 mmol) in THF (20 mL) wurde über einen Zeitraum von ca. 30 min über einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Lösung wurde für weitere 10 min gerührt, mit konz. Salzsäure (2 mL) versetzt und Stickstoff durch die Lösung geleitet. Der ausgefallene, weiße Feststoff wurde filtriert (Por. 4 Filter) und mit Wasser (50 mL) und THF (50 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde für 18 h bei 80 °C getrocknet. Es wurden 1.303 g (4.340 mmol, 72 %) eines weißen Pulvers erhalten.

Ein Einkristall von H₂L1 wurde erhalten, indem eine Spatelspitze der Verbindung in entionisiertem Wasser (1 mL) suspendiert und anschließend Ammoniak (25 %, 50 µL) hinzugefügt wurde. Nach ungefähr zwei Wochen fielen Kristalle aus der Lösung aus.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.63 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H).

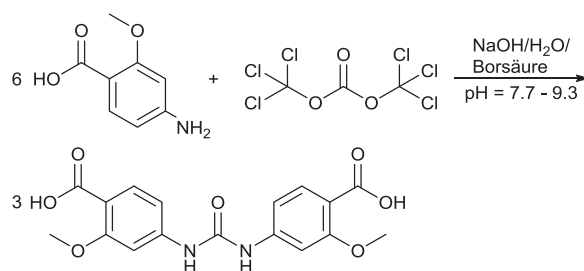
¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.35, 152.31, 144.00, 130.91, 124.37, 117.81.

MS (ESI[+]): *m/z* = 301.1 [M + H]⁺ (calc.: 301.1).

FT-IR (KBr): ν = 3321 (m), 3185 (w), 3074 (m), 2983 (m), 2831 (m), 2669 (m), 2554 (m), 2362 (w), 1666 (s), 1596 (s), 1539 (s), 1420 (s), 1305 (s), 1224 (s), 1176 (s), 1120 (m), 1013 (w), 935 (m), 864 (m), 760 (m), 651 (m), 608 (m), 547 (m), 510 (m) cm⁻¹.

EA (C₁₅H₁₂N₂O₅, 300.27): ber. C 60.00, H 4.03, N 9.33 %; gef. C 59.82, H 4.08, N 9.14 %.

6.2.2 Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(2-methoxybenzoesäure) (H₂L2)



2-Methoxy-4-aminobenzoessäure (4.01 g, 24.0 mmol), Borsäure (6.78 g, 108 mmol) und Natriumhydroxid (3.00 g, 75.0 mmol) wurden in Wasser (150 mL) gelöst. Die Lösung aus Triphosgen (1.78 g, 6.00 mmol) in THF (20 mL) wurde über einen Zeitraum von ca. 30 min über einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Lösung wurde für weitere 10 min gerührt und mit konz. Salzsäure (5 mL) versetzt. Der ausgefallene, weiß-graue Feststoff wurde filtriert (Por. 4 Filter), mit Wasser (50 mL) und THF (50 mL) gewaschen und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet. Es wurden 3.73 g (10.4 mmol, 86 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.19 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.37 (s, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H) (Abbildung 65).

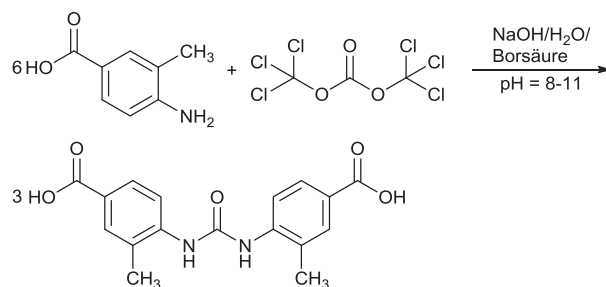
¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 166.76, 160.13, 152.35, 144.78, 132.92, 113.96, 109.84, 101.96, 55.97.

MS (ESI[+]): *m/z* = 361.1 [M + H]⁺ (calc.: 361.1).

FT-IR (KBr): ν = 3475 (m), 3211 (m), 3129 (m), 1695 (s), 1590 (s), 1538 (s), 1456 (m), 1420 (m), 1393 (m), 1376 (m), 1342 (m), 1304 (m), 1256 (m), 1210 (s), 1151 (s), 1089 (m), 1017 (m), 845 (m), 766 (m), 677 (m), 558 (m) cm⁻¹.

EA (C₁₇H₁₆N₂O₇, 360.32): ber. C 56.67, H 4.48, N 7.77 %; gef. C 55.46, H 4.46, N 7.54 %.

6.2.3 Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(3-methylbenzoesäure) (**H₂L3**)



4-Amino-3-methylbenzoesäure (1.81 g, 12.0 mmol), Borsäure (2.67 g, 43.2 mmol) und Natriumhydroxid (1.32 g, 33.0 mmol,) wurden in Wasser (150 mL) gelöst. Die Lösung aus Triphosgen (0.890 g, 3.00 mmol) in THF (20 mL) wurde über einen Zeitraum von ca. 30 min über einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Lösung wurde für weitere 10 min gerührt und mit konz. Salzsäure (2 mL) versetzt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wurde filtriert (Por. 4 Filter), mit Wasser (50 mL) und THF (50 mL) gewaschen und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet. Es wurden 1.12 g (3.41 mmol, 57 %) eines weißen Pulvers erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.61 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.84–7.67 (m, 2H), 2.34 (s, 3H) (Abbildung 68).

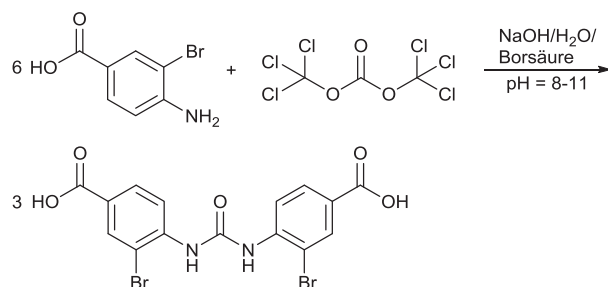
¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.15, 152.23, 141.68, 131.52, 127.86, 126.57, 124.29, 119.62, 18.13.

MS (ESI[+]): *m/z* = 329.3 [M + H]⁺ (calc.: 329.3).

FT-IR (KBr): ν = 3281(m), 2971 (m), 1696 (s), 1637 (s), 1587 (m), 1547 (s), 1429 (m), 1308 (m), 1271 (m), 1184 (m), 1127 (w), 937 (w), 977 (w), 837 (w), 764 (m), 656 (w), 563 (w) cm⁻¹.

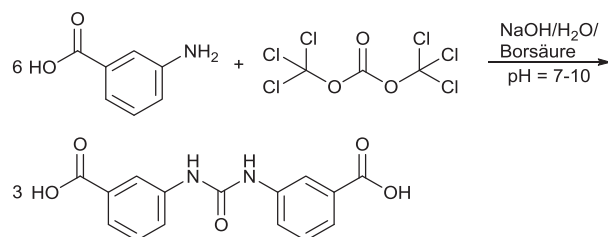
EA (C₁₇H₁₆N₂O₅, 328.3): ber. C 62.19, H 4.91, N 8.53 %; gef. C 62.09, H 4.84, N 8.25 %.

6.2.4 Darstellung von 4,4'-(Carbonylbis(azanediyl))bis(3-bromobenzoessäure) (H₂L4)



4-Amino-3-brombenzoessäure (0.519 g, 2.40 mmol), Borsäure (0.628 g, 10.2 mmol) und Natriumhydroxid (0.396 g, 16.5 mmol) wurden in Wasser (25 mL) gelöst. Die Lösung aus Triphosgen (0.178 g, 0.600 mmol) in THF (5 mL) wurde über einen Zeitraum von ca. 2 h über einen Tropftrichter der ersten Lösung hinzugefügt. Die Lösung wurde für weitere 20 h gerührt, anschließend mit konz. Salzsäure (1 mL) versetzt und Stickstoff durch die Lösung geleitet. Der Feststoff wurde filtriert (Por. 4 Filter) und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Es wurden 488 mg (1.07 mmol, 89 %) einer Mischung aus den Edukten und dem Produkt erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.46 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 8.7, 2.0 Hz, 1H).



3-Aminobenzoessäure (3.31 g, 24.2 mmol) wurde mit Borsäure (5.34 g, 86.3 mmol) und Natriumhydroxid (2.68 g, 67.0 mmol) in Wasser (150 mL) gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus Triphosgen (1.81 g, 6.09 mmol) in THF (40 mL) über einen Zeitraum von 30 min über einen Tropftrichter hinzugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min gerührt und mit konz. Salzsäure (3 mL) versetzt. Das ausgefallene, weiße Produkt wurde abzentrifugiert und mit Wasser (2·50 mL) und THF (50 mL) gewaschen. Die Waschlösung wurde verworfen und das Pulver wurde für 18 h bei 80 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1.17 g (3.86 mmol, 32 %).

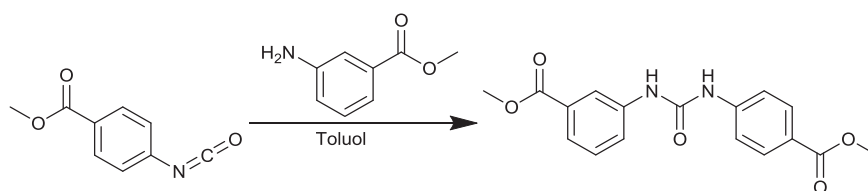
Ein Einkristall von **H₂L5** wurde erhalten, indem eine Spatelspitze der Verbindung in entionisiertem Wasser (1 mL) suspendiert und anschließend Ammoniak (25 %, 50 µl) hinzugefügt wurde. Nach ungefähr drei Wochen fielen Kristalle in Form farbloser Plättchen aus der Lösung aus.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.91 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 8.12 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.67 (ddd, *J* = 8.1, 2.3, 1.1 Hz, 1H), 7.55 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.40 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H) (Abbildung 69).

MS (ESI[+]): *m/z* = 301.2 [M + H]⁺ (calc.: 301.1).

EA (C₁₅H₁₂N₂O₅, 300.27): ber. C 60.00, H 4.03, N 9.33 %; gef. C 59.25, H 3.54, N 9.17 %.

6.2.6 Darstellung von Methyl-3-(3-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ureido)benzoat (**Me₂L6**)



Die Darstellung von Methyl-3-(3-(4-(Methoxycarbonyl)phenyl)ureido)benzoat (**Me₂L6**) erfolgte *in situ* aus den zuvor synthetisierten Isocyanaten (Tabelle 8) und ist hier beispielhaft beschrieben für Ansatz *f* (Tabelle 7).

3-Aminobenzoesäuremethylester (103 mg; 0.681 mmol) wurde in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und dem 4-Isocyanatobenzoat (**4-lcb**) hinzu gegeben. Die Suspension wurde anschließend 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der übrig gebliebene, gelbe Feststoff wurde filtriert und mit Wasser gewaschen.

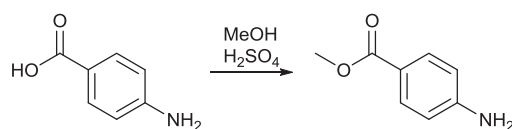
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.13 (s, 1H), 9.07 (s, 1H), 8.22 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.69–7.54 (m, 4H), 7.44 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.82 (s, 3H) (Abbildung 70).

Tabelle 7: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zur *in situ*-Umsetzung der entsprechenden Isocyanate zum korrespondierenden Harnstoff. Die Umsetzung erfolgte äquivalent zur Ansatznummer aus Tabelle 8.

Ansatz	Edukte	Ausbeute [%]
<i>a</i>	4-lcbs , 3-Aminobenzoesäure	0
<i>b</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäure	0
<i>c</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäure	0
<i>d</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäure	0
<i>e</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäure	0
<i>f</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäuremethylester	35
<i>g</i>	4-lcb , 3-Aminobenzoesäuremethylester	31

a: 3-Aminobenzoesäure (97 mg; 0.71 mmol), THF (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 20 h. *b*: 3-Aminobenzoesäure (90 mg; 0.65 mmol), Toluol (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 20 h. *c*: 3-Aminobenzoesäure (92 mg; 0.67 mmol), Toluol (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 17 h. *d*: 3-Aminobenzoesäure (92 mg; 0.67 mmol), Dichlormethan (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 17 h. *e*: 3-Aminobenzoesäure (89 mg; 0.65 mmol), Toluol (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 24 h. *f*: 4-Aminobenzoesäuremethylester (103 mg; 0.681 mmol), Toluol (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 20 h. *g*: 4-Aminobenzoesäuremethylester (103 mg; 0.681 mmol), THF (10 mL), Raumtemperatur, rühren für 4 d.

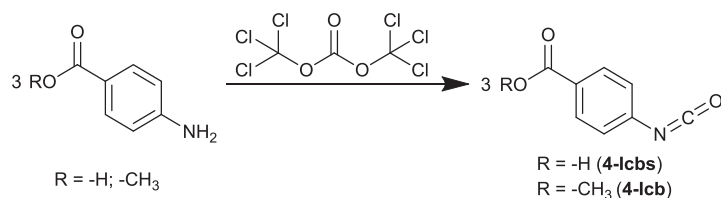
6.2.6.1 Veresterung von 4-Aminobenzoessäure zum 4-Aminobenzoessäuremethylester⁶³ (4-Abme)



4-Aminobenzoessäure (4-Abs, 0.989 g; 7.22 mmol) wurde in Methanol (22 mL) gelöst. Nach Zugabe von konz. Schwefelsäure (0.5 mL) wurde die Lösung zum Rückfluss erhitzt (20 h). Anschließend wurde die Lösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung (10 wt%) auf einen pH-Wert im Bereich von sieben bis acht eingestellt. Der Lösung wurde Wasser zugegeben, woraufhin ein weißer Feststoff ausfiel, welcher filtriert, mit weiterem Wasser gewaschen wurde und anschließend bei 80 °C für 18 h getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 698 mg (4.62 mmol, 64 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H).

6.2.6.2 Umsetzung von 4-Aminobenzoessäure/4-Aminobenzoessäuremethylester zur 4-Isocyanatobenzoessäure/4-Isocyanatobenzoat (4-Icbs/4-Icb)



Die Darstellung von **4-Icbs/4-Icb** ist hier beispielhaft beschrieben für Ansatz *f* (Tabelle 8).

In einer inerten Atmosphäre wurde Triphosgen (198 mg; 0.667 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst. 4-Aminobenzoessäuremethylester (103 mg; 0.681 mmol) wurde in Toluol (10 mL) und Triethylamin (1 mL) gelöst. Diese Lösung wurde mittels eines Perfusors über 100 min dem Ansatz aus Triphosgen und Toluol dazu getropft und bei Raumtemperatur gerührt (24 h). Der Fortschritt der Umsetzung zu 4-Isocyanatobenzoat (**4-Icb**) wurde mittels Dünnschichtchromatographie (n-Hexan:Ethylacetat 1:1) kontrolliert.

Neben der Umsetzung von 4-Aminobenzoessäuremethylester zu **4-Icb** in Toluol wurden weitere Lösungsmittel sowie der Einfluss der Zugabe von Triethylamin zur Reaktion getestet (Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht über erfolgreiche Synthesebedingungen von 4-Isocyanatobenzoesäure (4-Icbs) und 4-Isocyanatobenzoat (4-Icb).

Ansatz	Edukte	Lösungsmittel
<i>a</i>	4-Aminobenzoesäure, Triphosgen	THF
<i>b</i>	4-Abme , Triphosgen	Toluol
<i>c</i>	4-Abme , Triphosgen	Toluol
<i>d</i>	4-Abme , Triphosgen	Dichlormethan
<i>e</i>	4-Abme , Triphosgen, Triethylamin	Toluol
<i>f</i>	4-Abme , Triphosgen, Triethylamin	Toluol
<i>g</i>	4-Abme , Triphosgen, Triethylamin	THF

a: 4-Aminobenzoesäure (97 mg; 0.71 mmol), Triphosgen (73 mg; 0.25 mmol), Raumtemperatur, Zutropfen über 30 min, Rühren für 24 h. *b*: **4-Abme** (100 mg; 0.661 mmol), Triphosgen (67 mg; 0.23 mmol), Raumtemperatur, Zutropfen über 1 h, Rühren für 2 h. *c*: **4-Abme** (100 mg; 0.661 mmol), Triphosgen (197 mg; 0.664 mmol), Rückfluss (130 °C), Zutropfen über 1 h, Rühren für 2 d. *d*: **4-Abme** (100 mg; 0.661 mmol), Triphosgen (197 mg; 0.664 mmol), Rückfluss, Zutropfen über 19 h, Rühren für 2 d. *e*: **4-Abme** (99 mg; 0.66 mmol), Triphosgen (195 mg; 0.657 mmol), Triethylamin (0.4 mL), Raumtemperatur, Zutropfen über 1 h, Rühren für 3 d. *f*: **4-Abme** (103 mg; 0.681 mmol), Triphosgen (198 mg; 0.667 mmol), Triethylamin (1 mL), Raumtemperatur, Zutropfen über 100 min, Rühren für 1 d. *g*: **4-Abme** (100 mg; 0.661 mmol), Triphosgen (200 mg; 0.674 mmol), Triethylamin (1 mL), Raumtemperatur, Zutropfen über 2 h, Rühren für 20 h. Für alle dargestellten Isocyanate wurde keine Ausbeute bestimmt, sondern es erfolgte die *in situ*-Umsetzung zum Harnstoff (6.2.5).

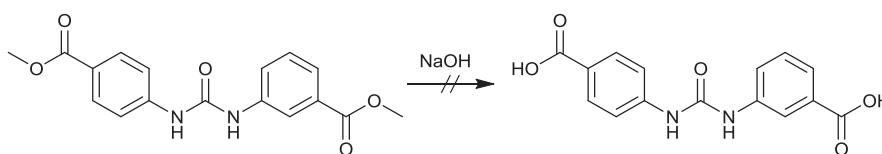
NMR-Spektroskopie: Aufgrund schlechter Löslichkeit in den NMR-Lösungsmitteln konnten keine verwertbaren Spektren aufgenommen werden.

4-Icb:

FT-IR (KBr): ν = 3291 (m), 2957 (w), 2865 (w), 2552 (w), 2262 (w), 1787 (m), 1723 (s), 1696 (s), 1609 (s), 1557 (m), 1508 (s), 1431 (s), 1280 (s), 1180 (s), 1109 (s), 1072 (m), 1020 (s), 880 (m), 853 (s), 756 (s), 685 (s), 634 (m), 562 (m) cm^{-1} .

MS (EI): m/z = 178.0 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calc.: 178.0).

6.2.6.3 Versuch der Darstellung von 3-(3-(4-Carboxyphenyl)ureido)-benzoesäure (**H₂L6**)



Me₂L6 (78 mg, 0.24 mmol) wurde in entionisiertem Wasser (15 mL) suspendiert. Natriumhydroxid (85 mg, 2.1 mmol) wurde in entionisiertem Wasser (15 mL) gelöst und der Suspension zugegeben. Die Suspension wurde 20 h lang unter Rückfluss

erhitzt, wobei der Feststoff gelöst wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet und anschließend mit Salzsäure der pH-Wert auf eins eingestellt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde filtriert und der ausgefallene Feststoff spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 0% (Die Charakterisierung zeigt eine Zersetzung des Harnstoffs an).

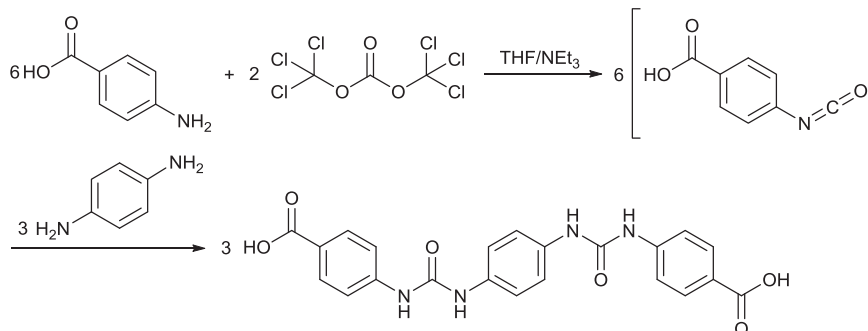
Die Entschüttung wurde ebenfalls mit Kaliumhydroxid statt Natriumhydroxid durchgeführt sowie mit Kaliumhydroxid (41 mg, 0.73 mmol) in Methanol (10 mL) durchgeführt (16 h, Rückfluss).

Ausbeute: 0% (Die Charakterisierung zeigt eine Zersetzung des Harnstoffs an).

6.2.7 Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylenbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis-(azanediyl))dibenzoessäure (H₂L7)

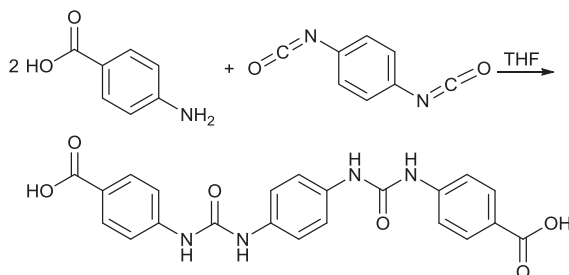
H₂L7 wurde über zwei unterschiedliche Syntheserouten dargestellt.

Syntheseroute I.a:



Triphosgen (285 mg, 0.960 mmol) wurde in THF (13 mL) gelöst und eine Lösung aus 4-Aminobenzoesäure (329 mg, 2.40 mmol), THF (17 mL) und Triethylamin (0.8 mL, 6 mmol) über eine halbe Stunde langsam hinzugefügt. Anschließend wurde eine Lösung aus *para*-Phenylendiamin (123 mg, 1.20 mmol) in THF (5 mL) hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt (20 h). Die Suspension wurde mit konz. HCL (1 mL) versetzt, der weiße Feststoff filtriert, mit Wasser (20 mL) und THF (20 mL) gewaschen und anschließend bei 80 °C für 18 h getrocknet. Die Ausbeute betrug 104 mg (0.240 mmol, 19 %).

Syntheseroute I.b:



4-Aminobenzoesäure (165 mg, 1.20 mmol) wurde im Lösungsmittel (30 mL, Tabelle 9) gelöst, mit Phenylendiisocyanat (96 mg, 0.6 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden vier Reaktionsansätze mit unterschiedlicher Reaktionsdauer (1 h, 20 h, 42 h, 72 h) durchgeführt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Suspension mittels Filtration getrennt. Der Feststoff wurde mit THF (3·30 mL) gewaschen und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 9: Übersicht über die Reaktionsbedingungen der Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit Phenylendiisocyanat.

Ansatz	Lösungsmittel	Zeit	Ausbeute
<i>a</i> ¹	THF	1 h	1.19 g, 55 %
<i>b</i>	THF	20 h	162 mg, 62 %
<i>c</i>	THF	42 h	137 mg, 53 %
<i>d</i>	THF	72 h	144 mg, 55 %
<i>e</i>	Dioxan	42 h	186 mg, 71 %

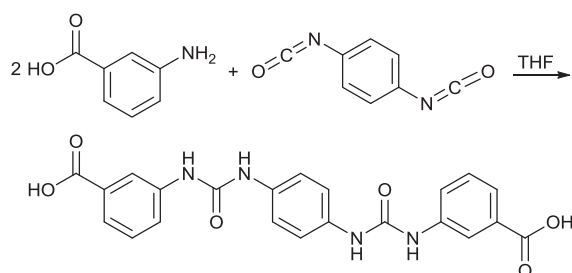
¹Ansatz *a* wurde im Verlauf einer Bachelorarbeit durchgeführt. Die Einwaage betrug: 4-Aminobenzoesäure, 1.65 g, 12.0 mmol; Phenylendiisocyanat, 0.80 g, 5.0 mmol; THF, 30 mL. Die Reaktion wurde ebenfalls bei höherer Temperatur durchgeführt (80 °C), die Ausbeute konnte dadurch nicht erhöht werden (35 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.53 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H) (Abbildung 71).

FT-IR (KBr): ν = 3301, 3075, 3039, 2995, 2542, 2269, 1676, 1643, 1595, 1550, 1510, 1404, 1299, 1215, 1170, 1106, 1051, 1011, 935, 867, 828, 764, 746, 649, 623, 548, 520, 500, 414 cm⁻¹.

MS (ESI[+]): *m/z* = 435.2 [M + H]⁺ (calc.: 435.1).

6.2.8 Darstellung von 3,3'-(((1,4-Phenylenebis(azanediyl))bis(carbonyl))bis-(azanediyl))dibenzoesäure (H₂L8)



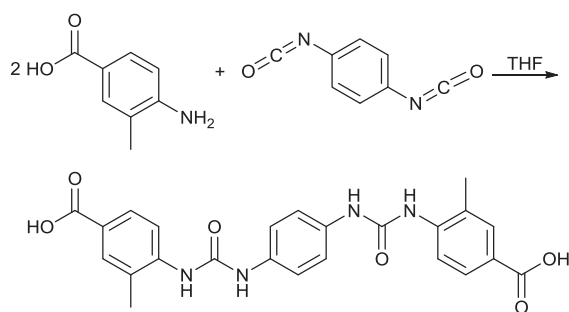
3-Aminobenzoesäure (165 mg, 1.20 mmol) wurde in THF (30 mL) gelöst und mit Phenylendiisocyanat (96 mg, 0.60 mmol) versetzt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad (5 min) behandelt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt (72 h). Der weiße Niederschlag wurde filtriert, mit THF gewaschen (3·20 mL) und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 165 mg (0.38 mmol, 63 %).

Bei einem molaren Verhältnis der Einwaage von 3-Aminobenzoesäure zu Phenylendiisocyanat im Verhältnis 1.2 : 0.5 konnte die Ausbeute auf 74 % gesteigert werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.84 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 8.12 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.63 (ddd, *J* = 8.1, 2.3, 1.2 Hz, 1H), 7.54 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.44–7.29 (m, 4H) (Abbildung 72).

FT-IR (KBr): ν = 3296, 3084, 3040, 2267, 1695, 1641, 1595, 1559, 1510, 1450, 1403, 1296, 1217, 1106, 1052, 1015, 942, 906, 859, 816, 777, 744, 657, 588, 555, 518 cm⁻¹.

6.2.9 Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylenbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis-(azanediyl))bis(3-methylbenzoesäure) (H₂L9)

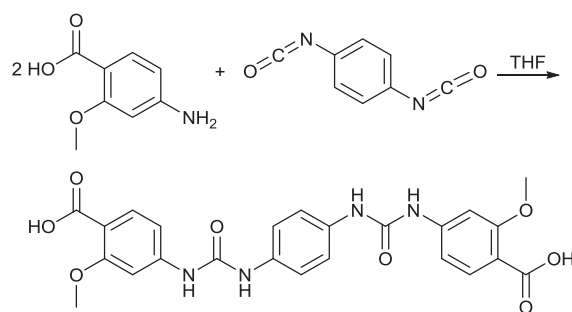


3-Methyl-4-Aminobenzoesäure (181 mg, 1.20 mmol) wurde in THF (30 mL) gelöst und mit Phenylendiisocyanat (96 mg, 0.60 mmol) versetzt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad (5 min) behandelt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt (72 h). Der weiße Niederschlag wurde filtriert, mit THF gewaschen (3·20 mL) und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 159 mg (0.34 mmol, 57 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.54 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.86–7.64 (m, 2H), 7.40 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H) (Abbildung 73).

FT-IR (KBr): ν = 3208, 3081, 3047, 2264, 1724, 1649, 1614, 1596, 1563, 1510, 1468, 1422, 1311, 1269, 1205, 1178, 1128, 1062, 1017, 874, 832, 770, 746, 716, 653, 552, 520, 458 cm⁻¹.

6.2.10 Darstellung von 4,4'-(((1,4-Phenylenbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis-(azanediyl))bis(2-methoxybenzoesäure) (H₂L10)

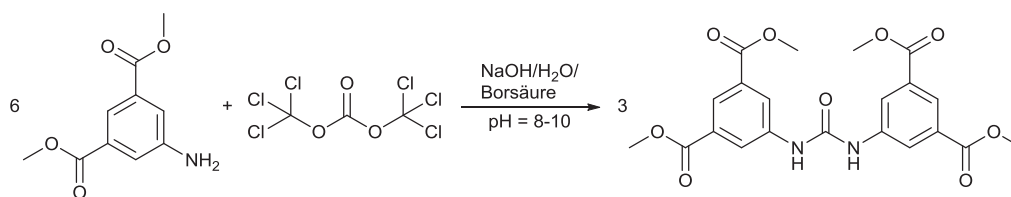


2-Methoxy-4-Aminobenzoessäure (201 mg, 1.20 mmol) wurde in THF (30 mL) gelöst und mit Phenylendiisocyanat (96 mg, 0.60 mmol) versetzt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad (5 min) behandelt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt (72 h). Der weiße Niederschlag wurde filtriert, mit THF gewaschen (3·20 mL) und anschließend für 18 h bei 80 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 157 mg (0.32 mmol, 53 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.11 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.54–7.24 (m, 4H), 6.95 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H) (Abbildung 74).

FT-IR (KBr): ν = 3290, 3070, 3038, 2361, 2336, 2269, 1693, 1641, 1558, 1510, 1428, 1403, 1296, 1218, 1184, 1126, 1054, 1014, 931, 904, 858, 832, 793, 761, 744, 664, 559, 519, 442 cm⁻¹.

6.2.11 Darstellung von Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalat (**Me₄L11**)



Dimethyl-5-aminoisophthalat (300 mg, 1.43 mmol), Borsäure (330 mg, 5.34 mmol) und Natriumhydroxid (132 mg, 3.30 mmol) wurden in entionisiertem Wasser (15 mL) suspendiert. Eine Lösung aus Triphosgen (90 mg, 0.30 mmol) und THF (5 mL) wurde über einem Zeitraum von 60 min hinzugefügt. Die entstehenden Dämpfe wurden in eine, mit Natriumhydroxid-Lösung gefüllte, Waschflasche eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde nach weiterem Rühren (30 min) über einem Zeitraum von 30 min mit konzentrierter Salzsäure (1 mL) versetzt. Während der Zugabe fiel im Kolben ein leicht gelblicher Feststoff aus. Der Feststoff wurde filtriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen (2·10 mL), und anschließend für drei Stunden bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es konnten 64 mg (0.14 mmol; 20 %) Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalate synthetisiert werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.53 (s, 2H), 8.38 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.12 (t, *J* = 1.5, 2H), 3.90 (s, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (600 MHz, CDCl₃-*d*₁): δ = 165.75, 152.93, 140.94, 131.10, 123.46, 52.84.

FT-IR (KBr): ν = 3502, 3350, 3126, 2999, 2954, 2921, 2851, 1736, 1699, 1612, 1576, 1436, 1345, 1237, 1201, 1125, 1000, 892, 788, 751, 722 cm⁻¹.

MS (ESI[+]): *m/z* = 445.5 [M + H]⁺ (calc.: 445.1).

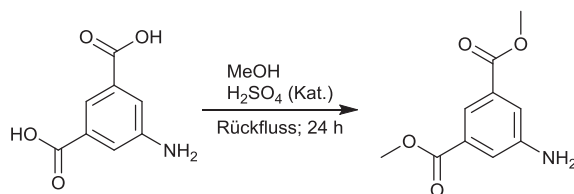
6.2.11.1 Darstellung eines Einkristalls von Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))-diisophthalat

Durch die Umsetzung von Cadmiumsalzen mit dem Linker **Me₄L11** sollten neue Koordinationspolymere synthetisiert werden. Als Nebenprodukt gelang die Darstellung eines Einkristalls von **Me₄L11**.

0.02 g (0.04 mmol) Tetramethyl-5,5'-(carbonylbis(azanediyl))diisophthalat (**Me₄L11**) und 0.03 g (0.11 mmol) Cadmiumnitrat-Tetrahydrat wurden in einem Pyrex-Röhrchen vorgelegt und in einer Lösung aus DMF (1.5 mL), Ethanol (1.5 mL) und entionisiertem Wasser (1 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionslösung wurde in einem temperierbaren Ofen über 72 h auf 65 °C erhitzt, 48 h bei 65 °C gehalten und über

einen Zeitpunkt von 12 h auf 20 °C abgekühlt. Es wurden Kristalle von **Me₄L11** erhalten.

6.2.11.2 Darstellung von Dimethyl-5-aminoisophthalat¹¹⁵ (**Dm5a**)



5-Aminoisophthalsäure (2.00 g, 11.0 mmol) wurde in einen 100 mL Zweihalskolben vorgelegt und in Methanol (50 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam mit konzentrierter Schwefelsäure (2 mL) versetzt und 24 h lang unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel (Methanol) am Rotationsverdampfer abgezogen. Der leicht gelbe Rückstand wurde mit Chloroform (150 mL) versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung (2·50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde verworfen und das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt. Der leicht gelbe Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser (2·20 ml) gewaschen, die Waschlösung verworfen und das weiße Pulver für 24 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute an **Dm5a** beträgt 1.78 g (8.51 mmol, 77 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.97 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 1.5, 2H), 3.84 (s, 6H).

FT-IR (KBr): ν = 3458, 3364, 3006, 1696, 1626, 1601, 1432, 1351, 1242, 1180, 1013, 989, 894, 883, 749, 724 cm⁻¹.

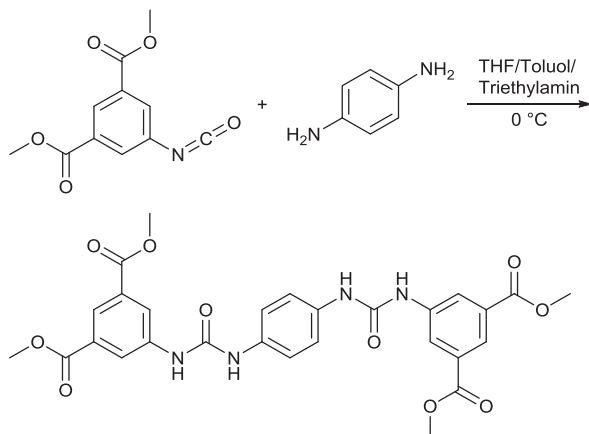
MS (ESI[+]): *m/z* = 210.2 [M + H]⁺ (calc.: 210.3).

EA (C₁₀H₁₁NO₄, 209.20): ber. C 57.41, H 5.30, N 6.70 %; gef. C 57.38, H 5.27, N 6.55 %.

6.2.12 Darstellung von Tetramethyl-5,5'-(((1,4-phenylenbis(azanediyl))bis-(carbonyl))bis(azanediyl))diisophthalat (**Me₄L12**)

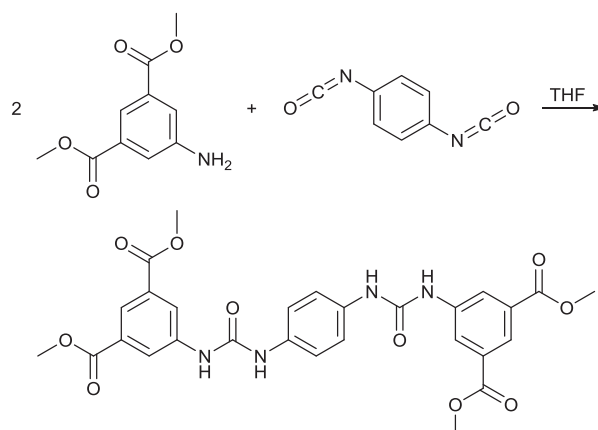
Me₄L12 wurde über zwei unterschiedliche Syntheserouten dargestellt.

Syntheseroute II.a:



In einem sekurierten 100 mL Zweihalskolben wurde *p*-Phenylendiamin (27 mg, 0.25 mmol) vorgelegt, in einer Lösung aus THF (1.5 mL), Toluol (15 mL) und Triethylamin (30 µL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren, sekurierten 25 mL Zweihalskolben wurde Dimethyl-5-isocyanatoisophthalat (Dm5i, 58 mg, 0.25 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst. Die Lösung mit Dm5i wurde mit einer Spritze aufgezogen und der ersten Lösung über einem Zeitraum von 60 min bei 0 °C hinzuge tropft. Während der Zugabe fiel ein violetter Feststoff aus. Die vereinte Suspension wurde über Nacht gerührt. Der violette Feststoff wurde filtriert und mit Toluol (2·25 mL) gewaschen. Die Waschlösung wurde verworfen und das violette Pulver für eine Stunde bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es konnten 29 mg (50 µmol; 40 %) **Me₄L12** synthetisiert werden.

Syntheseroute II.b:



Dimethyl-5-aminoisophthalat (523 mg, 2.50 mmol) wurde in trockenem THF (62.5 mL) gelöst und mit 1,4-Phenylendiisocyanat (166 mg, 1.04 mmol) versetzt. Anschließend wurde die Lösung für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wurde mit THF (2·30 mL) gewaschen und anschließend für 18 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Es konnten 561 mg (0.970 mmol, 78 %) **Me₄L12** synthetisiert werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.20 (s, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.35 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.09 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.41 (s, 4H), 3.90 (s, 12H).

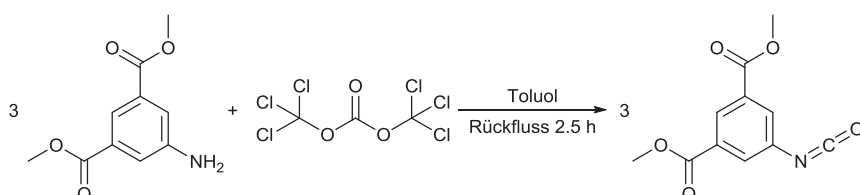
FT-IR (KBr): ν = 3359, 2954, 1717, 1665, 1608, 1561, 1512, 1438, 1404, 1350, 1301, 1243, 1219, 1121, 1064, 999, 912, 827, 753, 719 cm⁻¹.

MS (ESI[+]): *m/z* = 579.3 [M + H]⁺ (calc.: 579.2).

EA (C₂₈H₂₆N₄O₁₀, 578.53): ber. C 58.13, H 4.53, N 9.68 %; gef. C 57.26, H 4.66, N 9.75 %.

6.2.12.1 Darstellung von Dimethyl-5-isocyanatoisophthalat

(**Dm5i**)



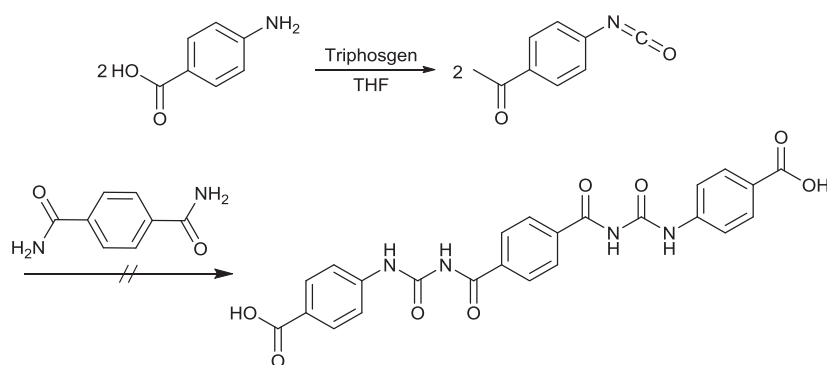
Dimethyl-5-aminoisophthalat (**Dm5a**, 292 mg, 1.40 mmol) und Triphosgen (504 mg, 1.70 mmol) wurden in einen 25 mL Zweihalskolben mit Schlenkansatz vorgelegt und in trockenem Toluol (6 mL) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 2.5 h zum Rückfluss erhitzt. Im Kolben fiel ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wurde im Stickstoffgegenstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel (Toluol)

über den Schlenkansatz unter Vakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Das entstandene weiße Pulver wurde unter inerten Bedingungen aufbewahrt. Es konnten 305 mg (1.30 mmol; 90 %) Dimethyl-5-isocyanatoisophthalat synthetisiert werden.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$): δ = 8.43(t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 3.89 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$): δ = 165.30, 140.89, 134.42, 132.15, 129.72, 127.76, 121.91, 52.67.

6.2.13 Versuche zur Darstellung von 4,4'-(((Terephthaloylbis(azanediyl)))bis-(carbonyl))bis-(azanediyl)dibenzoessäure

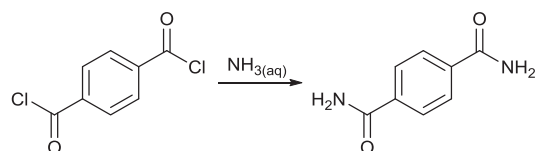


Der Versuch wurde unter inerten Bedingungen durchgeführt. Triphosgen (74 mg, 0.25 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst. 4-Aminobenzoessäure (100 mg, 0.73 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und über eine Stunde dem Ansatz aus Triphosgen und THF, unter Rühren bei Raumtemperatur, dazu getropft.

Terephthalamid wurde (58 mg; 0.35 mmol) in THF (15 ml) dispergiert und der ersten Lösung zugegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dem weißen Feststoff wurde Wasser zugegeben und der Feststoff anschließend abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser (100 mL) und Ethanol (50 mL) wurde der weiße Feststoff bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0 % (Der Feststoff konnte als Terephthalsäurediamid analysiert werden).

6.2.13.1 Darstellung von Terephthalsäurediamid¹³⁵



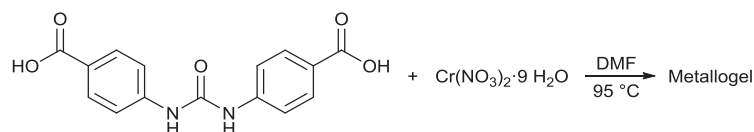
Terephthalsäuredichlorid (102 mg, 0.502 mmol) wurde gemörstert und in einem Kolben vorgelegt. Anschließend wurde 25 %-ige Ammoniumhydroxidlösung (0.2 mL, 3 mmol) dazu getropft und die Dispersion bei Raumtemperatur gerührt (4 d). Der weiße Feststoff wurde filtriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 58 % (48 mg, 0.29 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.08 (s, 2H), 7.94 (s, 4H), 7.49 (s, 2H).

FT-IR (KBr): ν = 3363 (s), 3163 (s), 2777 (w), 1938 (w), 1660 (s), 1617 (s), 1511 (w), 1410 (s), 1388 (s), 1298 (m), 1160 (w), 1128 (m), 1014 (w), 866 (w), 805 (m), 734 (m), 631 (m), 525 (w), 481 (w), 417 (w) cm⁻¹.

6.3 Darstellung von Metall-organischen Gelen mit Harnstoff-funktionalisierten Linkern



Zur Darstellung von Metallogelen wurden Ansätze in Kulturröhrchen mit Schraubverschluss angesetzt (Tabelle 10). Es wurden das Metallsalz, der Linker **H₂L1** und das Lösungsmittel eingewogen. Das Kulturröhrchen (Leervolumen = 4.5 mL) wurde verschlossen und bis zur vollständigen Lösung der Edukte geschüttelt. Die grüne Lösung wurde in einen vortemperierten Ofen gestellt und für mindestens einen Tag zur Gelierung im Ofen aufbewahrt. Anschließend wurde das Kulturröhrchen aus dem Ofen entnommen und bei RT abgekühlt.

Tabelle 10: Übersicht über die Ansätze der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit dem Linker **H₂L1**.

Ansatz	Temp. [°C]	Stoffmenge Metallsalz	Stoffmenge Linker	LM	Volumen [mL]	Stoffmengen- konzentration [mol·L ⁻¹]
<i>a</i>	95	17 µmol	25 µmol	DMF	1	0.042
<i>b</i>	95	34 µmol	50 µmol	DMF	1	0.084
<i>c</i>	95	67 µmol	100 µmol	DMF	1	0.167
<i>d</i> ¹	95	34 µmol	50 µmol	DMF	1	0.084
<i>e</i> ²	95	34 µmol	50 µmol	DMF	1	0.084
<i>f</i>	95	67 µmol	100 µmol	DMF	0.5	0.334
<i>g</i>	130	34 µmol	50 µmol	DMF	1	0.084
<i>h</i>	130	17 µmol	25 µmol	DMSO	1	0.042
<i>i</i>	130	17 µmol	25 µmol	DMSO/H ₂ O	0.9/0.1	0.042
<i>j</i>	130	17 µmol	25 µmol	DMSO/H ₂ O	0.75/0.25	0.042
<i>k</i>	130	17 µmol	25 µmol	DMSO/H ₂ O	0.5/0.5	0.042
<i>l</i>	130	34 µmol	50 µmol	DMSO	1	0.084
<i>m</i>	130	67 µmol	100 µmol	DMSO	1	0.167
<i>n</i>	95	340 µmol	500 µmol	DMF	2.5	0.336

¹Die Reaktionszeit im Ofen betrug 4 d. ²Die Probe wurde über einen Zeitraum von 6 h auf Raumtemperatur gekühlt.

Zur Untersuchung der Sorptionseigenschaften wurde ein Ansatz im doppelseitig offenen Kulturröhrchen durchgeführt (Ansatz *n*). Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat (332 µmol, 133 mg) und **H₂L1** (500 µmol, 150 mg) wurden in DMF (2.5 mL) in Lösung gebracht und anschließend in das Kulturröhrchen überführt und fest verschlossen. Der

Ansatz wurde in einem vortemperierten Ofen bei 95 °C für 24 h erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur abgekühlt.

Beide Seiten des Kulturröhrchens wurden geöffnet und das feste Metallogel vorsichtig in die Probenkörbe der überkritischen Trocknung überführt. Anschließend wurden die gefüllten Probenkörbe in einer Apparatur zum Lösungsmittelaustausch überführt und über einen Zeitraum von 10 d das DMF des Metallogels gegen das refluxierende Ethanol ausgetauscht (Abbildung 63).



Abbildung 63: Leere Apparatur zum Austausch des Lösungsmittels von Metallogelen. Im linken Kolben befindet sich das Metallogel im Probenkorb, im rechten Kolben befindet sich das auszutauschende Lösungsmittel. Das Lösungsmittel wird im rechten Kolben zum Rückfluss erhitzt.

Nach dem Lösungsmittelaustausch wurden die Metallogele, wie in Kapitel 6.1.3.11 beschrieben, überkritisch getrocknet und anschließend die Sorptionseigenschaften vermessen.

6.4 Versuche zur Darstellung von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit 4,9-Diamantandisäure als Linker

Zur Synthese von Einkristallen wurden Ansätze mit 4,9-Diamantandisäure und diversen Metallsalzen ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in DMF oder DEF als Lösungsmittel angesetzt (Tabelle 11). Das Metallsalz und der Linker wurden in einem Kulturröhrchen mit Schraubverschluss eingewogen und das Lösungsmittel (2.5 mL) hinzugefügt. Die Lösung im Kulturröhrchen wurde anschließend in einen temperierbaren Ofen überführt und in regelmäßigen Abständen auf Kristallbildung untersucht. Nach Spätestens sechs Wochen wurde das Röhrchen aus dem Ofen entfernt.

In den Ansätzen *c* und *h* fiel nach drei Tagen ein kristalliner Feststoff aus (Tabelle 11). In dem Ansatz *k* fiel nach 14 Tagen ein kristalliner Feststoff aus.

Tabelle 11: Übersicht über die Reaktionsansätze zur Umsetzung mit 4,9-Diamantandisäure.

Ansatz	Metallsalz	Stoffmenge Metallsalz	Stoffmenge 4,9-Diamantandisäure	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
<i>a</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>b</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>c</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>d</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>e</i>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>f</i>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>g</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	480 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>h</i> ¹	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	50	DMF
<i>i</i>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	50	DEF
<i>j</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	RT	DMF
<i>k</i>	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	105	DMF
<i>l</i>	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	105	DMF

¹ 5.0 mL DMF als Lösungsmittel.

Zur Synthese größerer Einkristalle wurde ein Diffusionsansatz versucht. In einem Rollrandglas wurden das Metallsalz und die 4,9-Diamantandisäure im Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert (DMF/ H_2O) und anschließend in ein größeres Becherglas gestellt. In das Becherglas wurde die Base (Triethylamin/Ammoniak_(aq)) hinzugefügt und das Gefäß mit einem Uhrglas bedeckt. Durch die langsame Diffusion der Base in

die Lösung mit dem Metallsalz und dem Linker, sollte der Linker langsam deprotoniert werden und somit ein verlangsamtes Kristallwachstum erzeugt werden (Tabelle 12).

Durch die Diffusion der Base in die Lösung fiel innerhalb weniger Sekunden ein weißer Feststoff aus. Es konnten auf diesem Weg keine Einkristalle dargestellt werden.

Tabelle 12: Übersicht über die Ansätze zur Diffusionsreaktion mit 4,9-Diamantandisäure.

Ansatz	Metallsalz	Stoffmenge	Stoffmenge 4,9-Diamantan- disäure	Lösungsmittel	Base
a	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	DMF	NEt_3
b	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	DMF	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$
c	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	H_2O	NEt_3
d	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 μmol	20 μmol	H_2O	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$

7. Anhang

p-Aminobenzoesäure

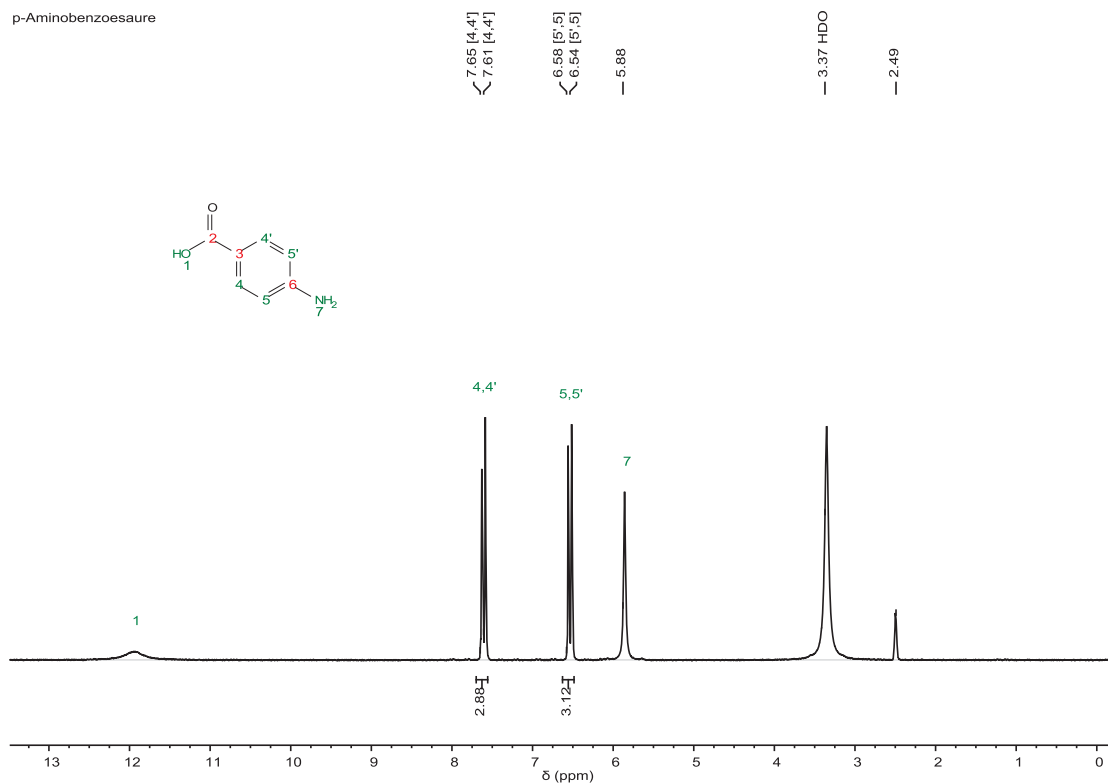


Abbildung 64: ¹H-NMR-Spektrum der 4-Aminobenzoesäure.

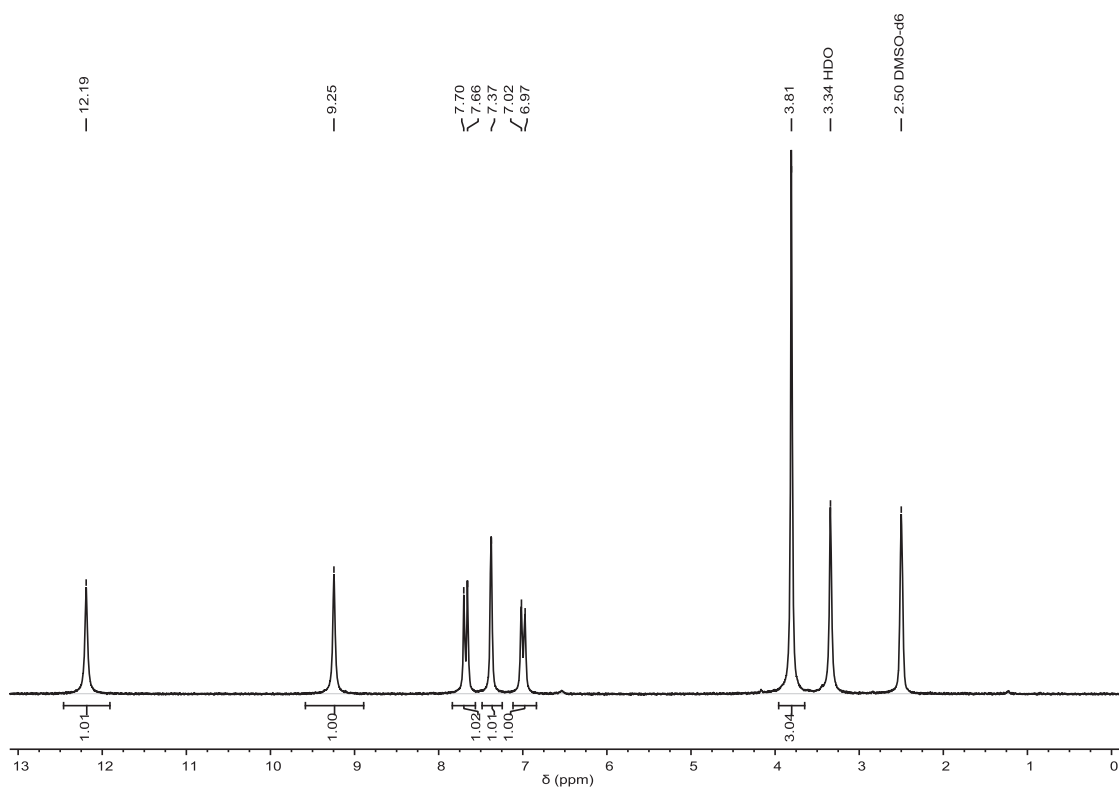


Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung H₂L₂.

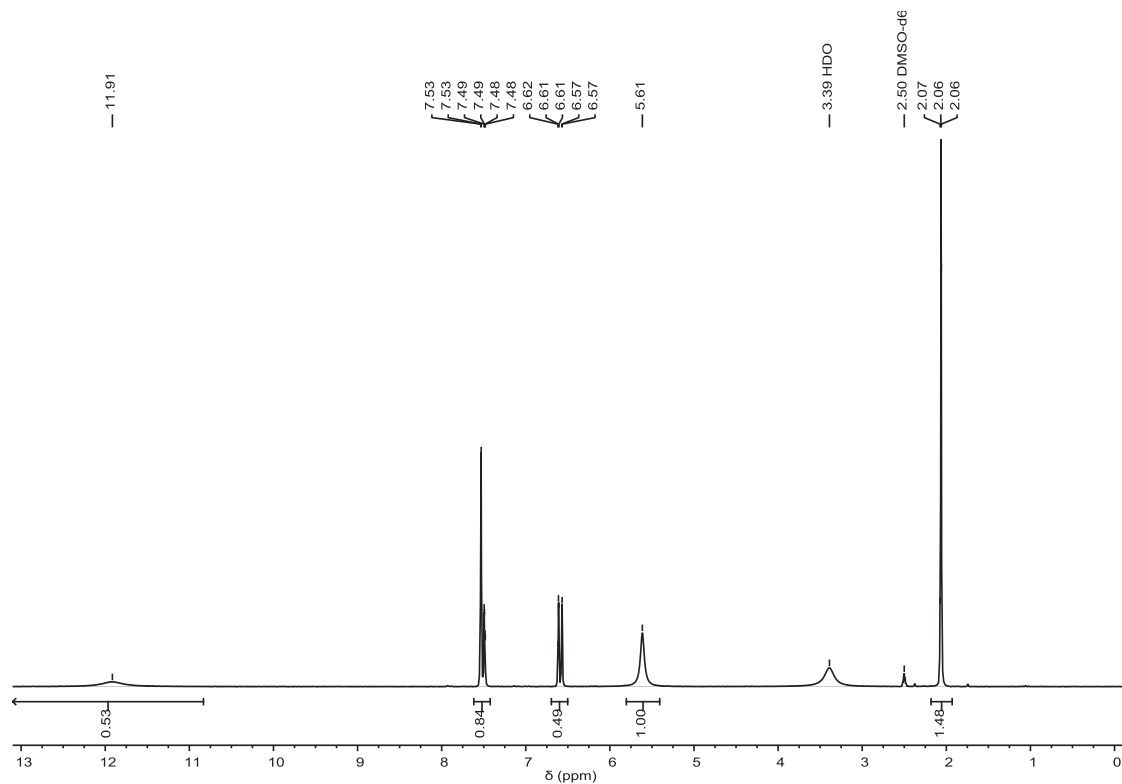


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum der 4-Amino-3-Methylbenzoesäure.

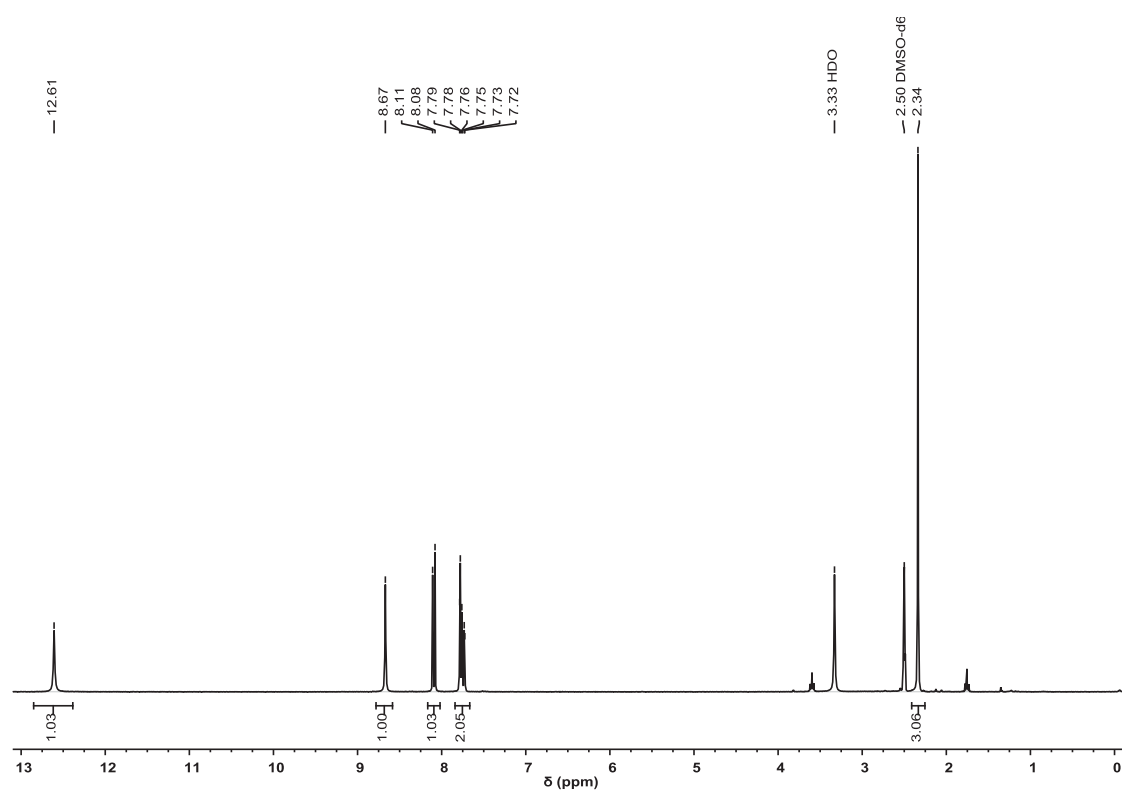


Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{H}_2\text{L3}$.

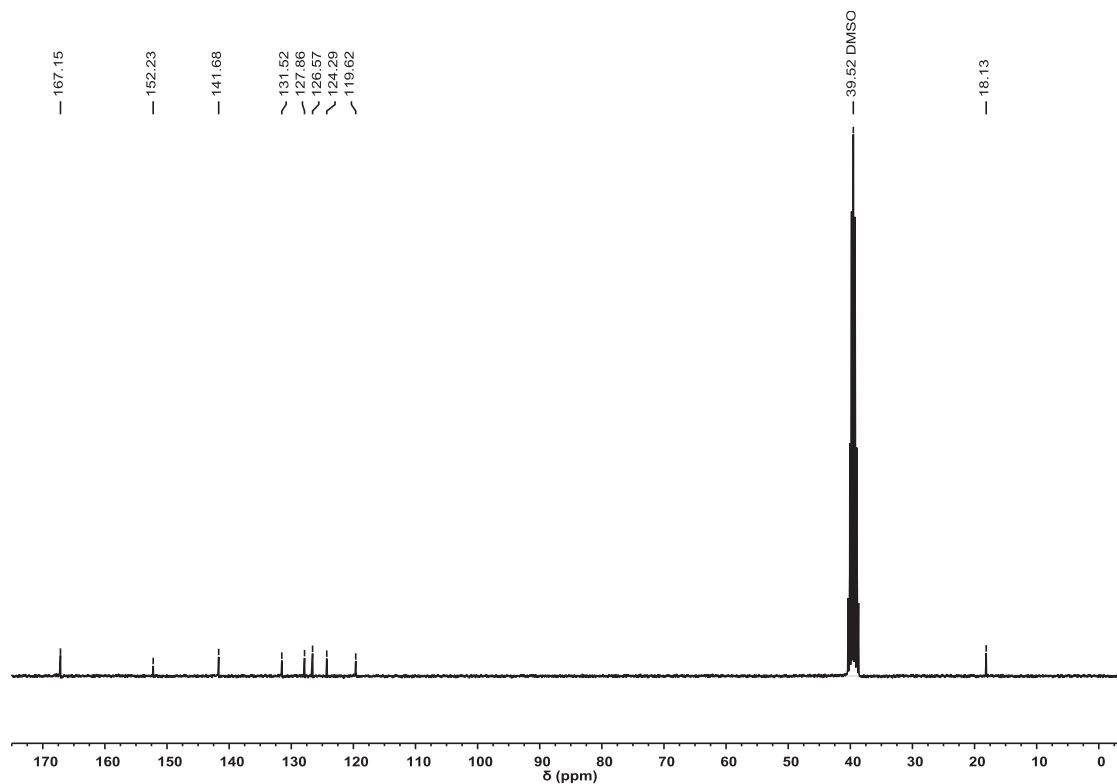


Abbildung 68: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **H₂L3**.

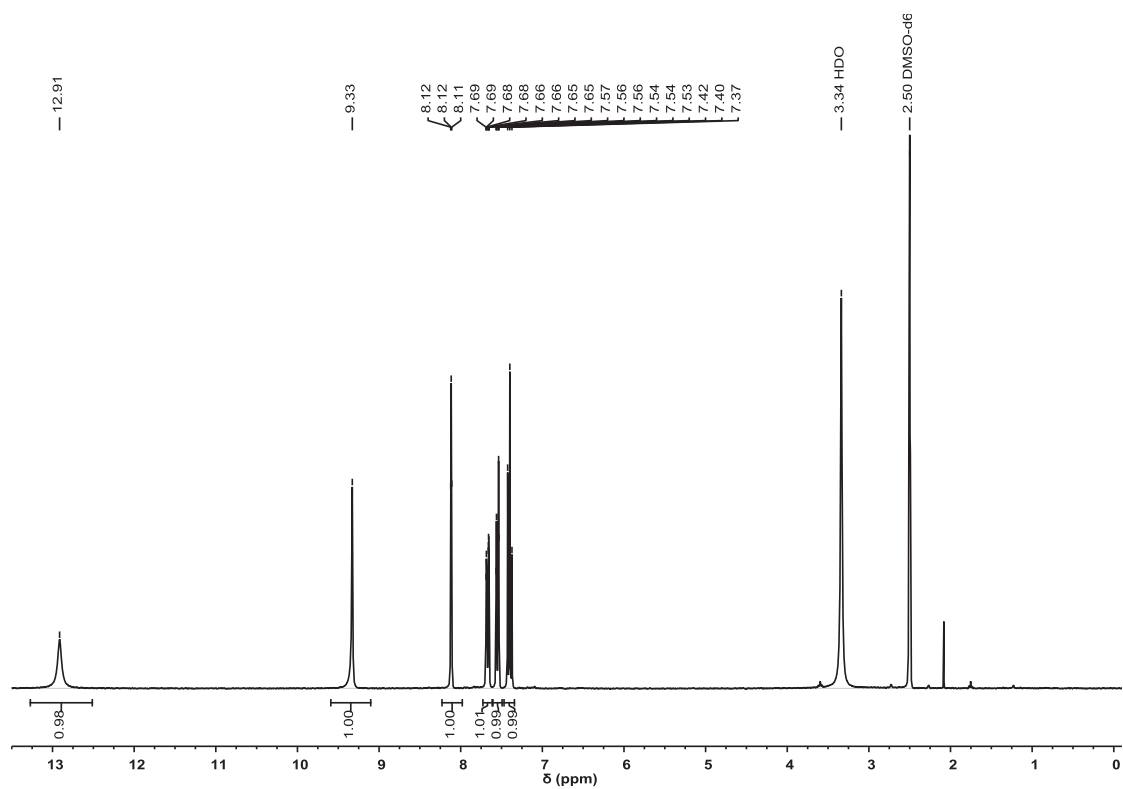


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **H₂L5**.

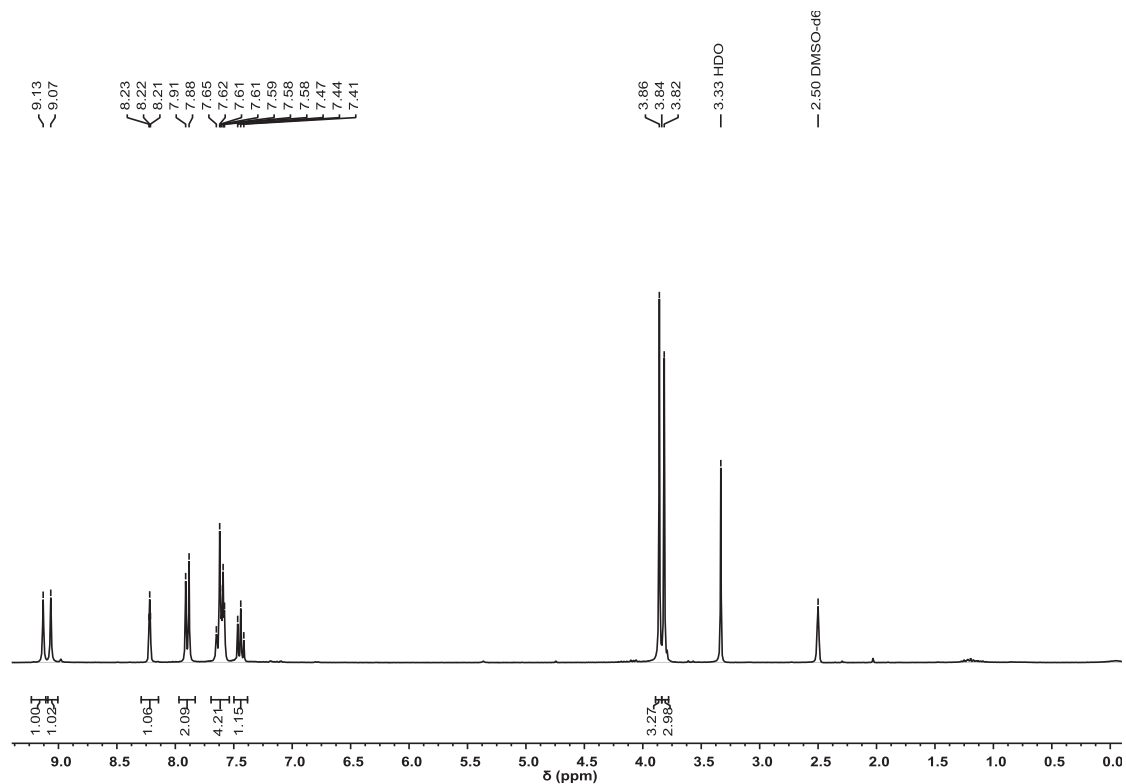


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **Me₂L6**.

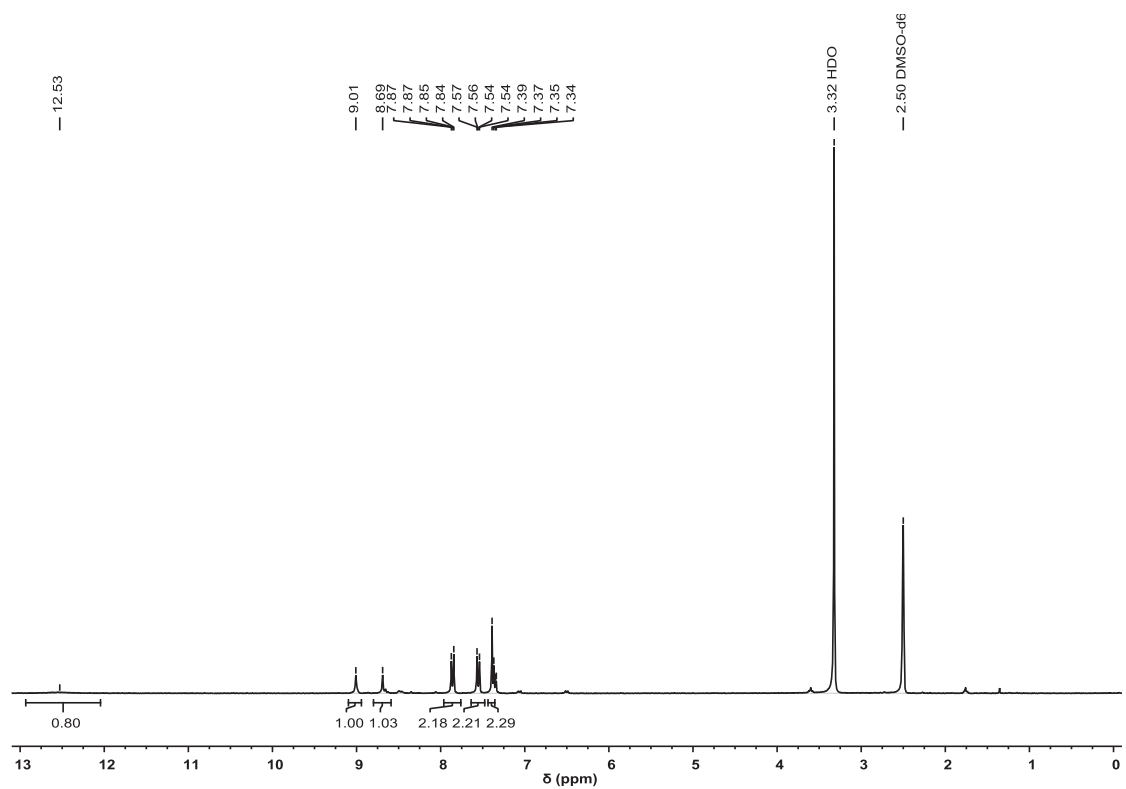


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **H₂L7**.

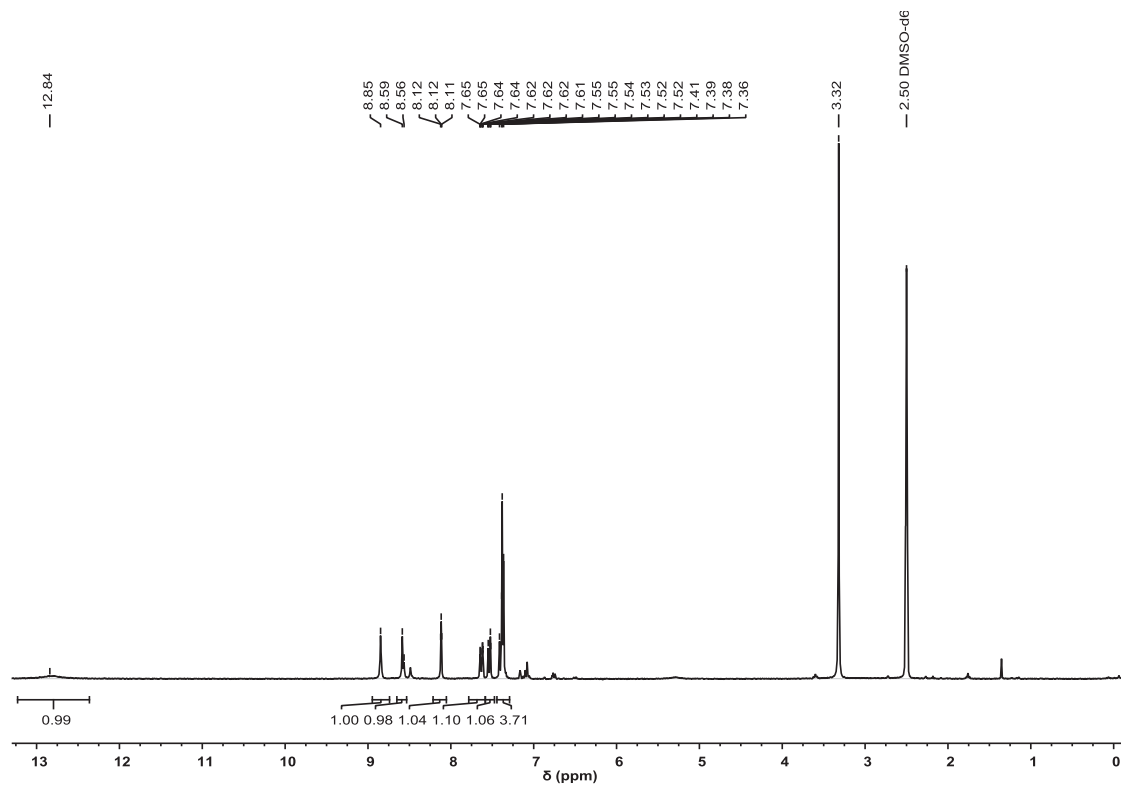


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{H}_2\text{L8}$.

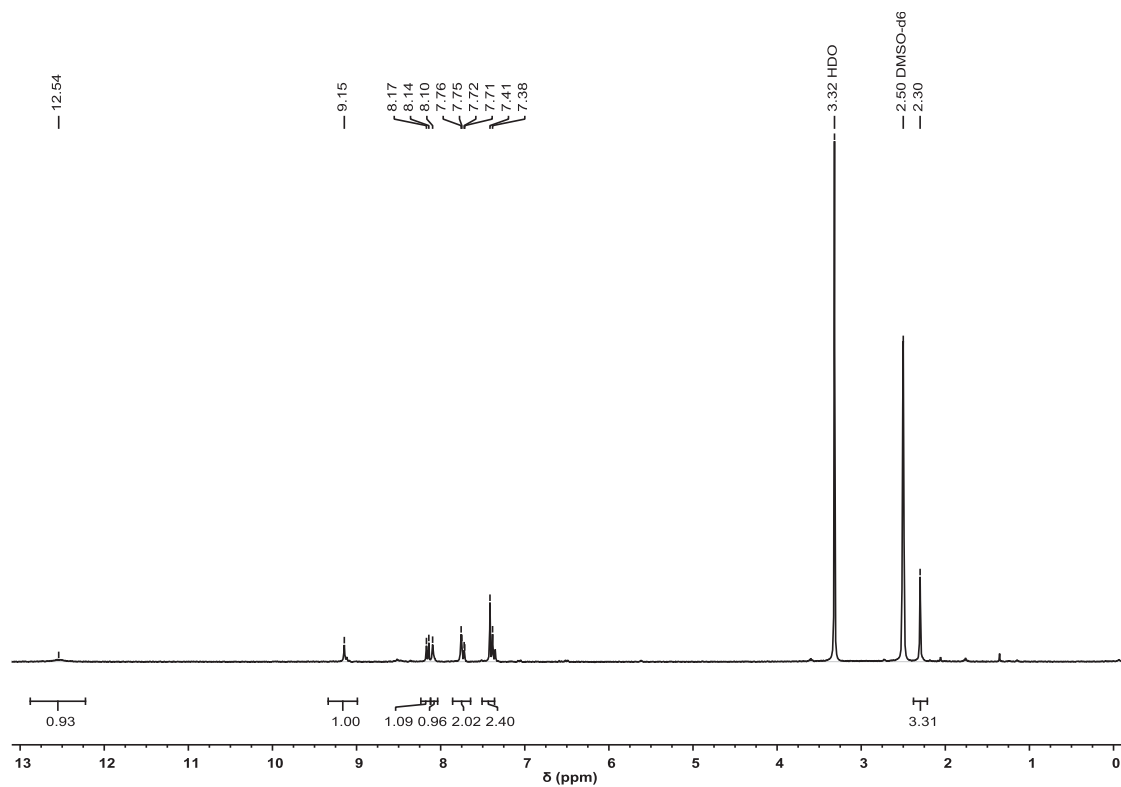


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{H}_2\text{L9}$.

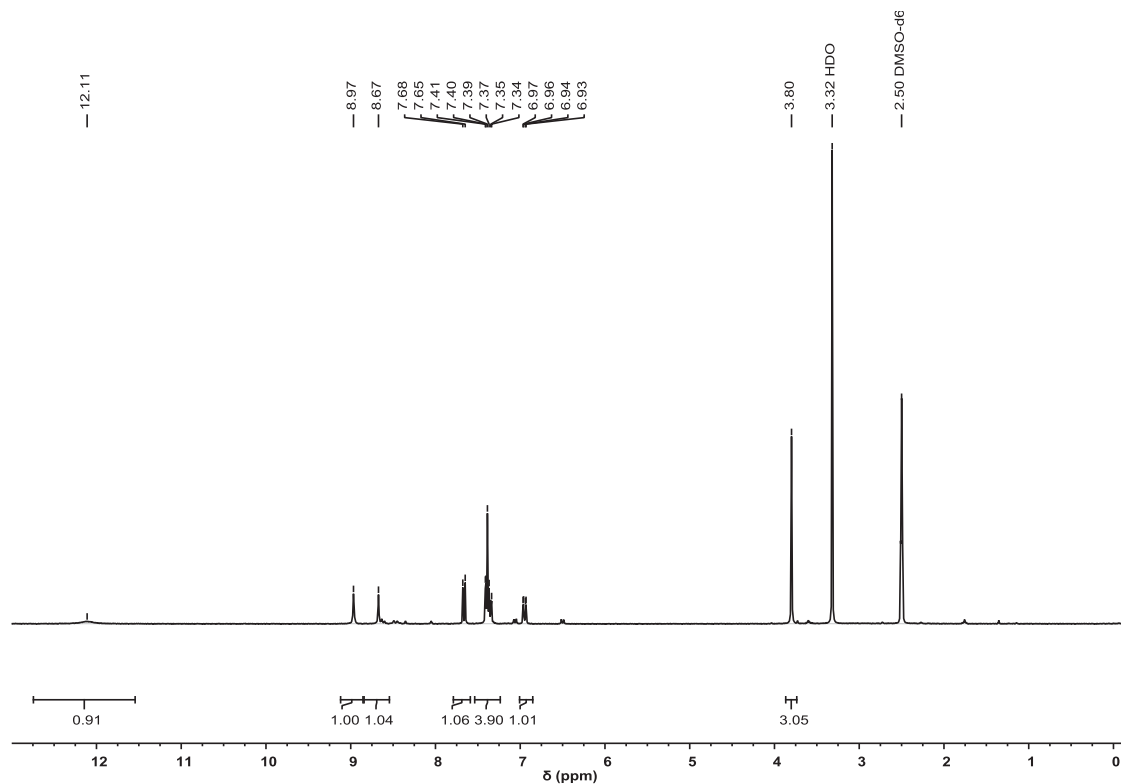


Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **H₂L10**.

Tabelle 13: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}$] in **H₂L5**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.1213 (6)	0.6597 (13)	0.0620 (6)	0.0234 (18)
C2	0.2024 (5)	0.4432 (13)	0.0329 (6)	0.0219 (17)
C3	0.2028 (7)	0.3539 (14)	-0.0761 (7)	0.0300 (19)
H3	0.1517	0.4354	-0.1334	0.036*
C4	0.2781 (6)	0.1457 (13)	-0.1001 (6)	0.0245 (18)
H4	0.2787	0.0852	-0.1740	0.029*
C5	0.3532 (6)	0.0242 (14)	-0.0156 (6)	0.0251 (18)
H5	0.4034	-0.1219	-0.0320	0.030*
C6	0.3543 (6)	0.1170 (13)	0.0916 (6)	0.0207 (17)
C7	0.2789 (5)	0.3249 (13)	0.1164 (6)	0.0205 (17)
H7	0.2794	0.3866	0.1904	0.025*
C8	0.5000	0.1520 (18)	0.2500	0.021 (2)
N1	0.4311 (4)	-0.0073 (11)	0.1762 (5)	0.0225 (15)
H1N	0.4321	-0.1665	0.1911	0.027*
O1	0.0654 (4)	0.7955 (9)	-0.0207 (4)	0.0251 (13)
O2	0.1077 (4)	0.7009 (10)	0.1586 (4)	0.0308 (15)
O3	0.5000	0.4200 (13)	0.2500	0.0323 (19)
O4	0.0000	0.1609 (18)	0.2500	0.076 (4)
H4O	0.074 (14)	0.40 (4)	0.217 (16)	0.23 (8)*

Tabelle 14: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}$] in **H₂L5**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.020 (4)	0.014 (3)	0.036 (5)	-0.004 (3)	0.003 (4)	0.003 (3)
C2	0.012 (4)	0.017 (3)	0.038 (5)	-0.002 (3)	0.007 (3)	0.003 (3)
C3	0.039 (5)	0.019 (3)	0.034 (5)	0.004 (3)	0.011 (4)	0.000 (3)
C4	0.033 (4)	0.021 (3)	0.021 (4)	0.002 (3)	0.011 (3)	0.000 (3)
C5	0.026 (4)	0.017 (3)	0.034 (5)	0.001 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
C6	0.023 (4)	0.016 (3)	0.022 (4)	0.000 (3)	-0.002 (3)	0.001 (3)
C7	0.023 (4)	0.019 (3)	0.020 (4)	-0.004 (3)	0.006 (3)	-0.002 (3)
C8	0.022 (5)	0.014 (4)	0.025 (6)	0.000	-0.002 (5)	0.000
N1	0.022 (3)	0.011 (2)	0.033 (4)	0.002 (2)	-0.001 (3)	0.005 (2)
O1	0.028 (3)	0.019 (2)	0.029 (3)	0.005 (2)	0.008 (2)	0.002 (2)
O2	0.040 (3)	0.033 (3)	0.021 (3)	0.011 (2)	0.012 (2)	0.000 (2)
O3	0.034 (4)	0.016 (3)	0.043 (5)	0.000	-0.007 (4)	0.000
O4	0.156 (12)	0.031 (5)	0.042 (6)	0.000	0.023 (6)	0.000

Tabelle 15: Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] in **H₂L5**.

C1—O2	1.236 (8)	C5—C6	1.381 (9)
C1—O1	1.300 (8)	C5—H5	0.9500
C1—C2	1.483 (9)	C6—C7	1.390 (9)
C2—C7	1.398 (9)	C6—N1	1.419 (8)
C2—C3	1.400 (10)	C7—H7	0.9500
C3—C4	1.388 (10)	C8—O3	1.231 (10)
C3—H3	0.9500	C8—N1	1.361 (7)
C4—C5	1.402 (10)	C8—N1 ⁱ	1.361 (7)
C4—H4	0.9500	N1—H1N	0.7530
O2—C1—O1	123.3 (6)	C4—C5—H5	120.0
O2—C1—C2	121.2 (7)	C5—C6—C7	120.1 (6)
O1—C1—C2	115.5 (6)	C5—C6—N1	119.3 (6)
C7—C2—C3	119.7 (6)	C7—C6—N1	120.5 (6)
C7—C2—C1	119.1 (7)	C6—C7—C2	120.2 (7)
C3—C2—C1	121.2 (7)	C6—C7—H7	119.9
C4—C3—C2	119.7 (7)	C2—C7—H7	119.9
C4—C3—H3	120.1	O3—C8—N1	122.5 (4)
C2—C3—H3	120.1	O3—C8—N1 ⁱ	122.5 (4)
C3—C4—C5	120.2 (7)	N1—C8—N1 ⁱ	115.0 (7)
C3—C4—H4	119.9	C8—N1—C6	123.8 (5)
C5—C4—H4	119.9	C8—N1—H1N	111.9

C6—C5—C4	120.0 (6)	C6—N1—H1N	123.7
C6—C5—H5	120.0		
O2—C1—C2—C7	-12.2 (9)	C4—C5—C6—N1	-179.8 (6)
O1—C1—C2—C7	169.0 (5)	C5—C6—C7—C2	-0.7 (9)
O2—C1—C2—C3	167.1 (7)	N1—C6—C7—C2	-179.0 (5)
O1—C1—C2—C3	-11.7 (9)	C3—C2—C7—C6	-0.7 (9)
C7—C2—C3—C4	0.9 (10)	C1—C2—C7—C6	178.7 (6)
C1—C2—C3—C4	-178.4 (6)	O3—C8—N1—C6	1.0 (7)
C2—C3—C4—C5	0.3 (10)	N1 ⁱ —C8—N1—C6	-179.0 (7)
C3—C4—C5—C6	-1.6 (10)	C5—C6—N1—C8	128.4 (6)
C4—C5—C6—C7	1.8 (10)	C7—C6—N1—C8	-53.3 (8)

Symmetrie-Transformationen: i = -x+1, y, -z+1/2.

Tabelle 16: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter [Å] in **Me₄L11**.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	0.2516 (2)	0.3138 (2)	0.4750 (2)	0.0414 (6)
O2	0.15104 (19)	0.4887 (2)	0.5747 (2)	0.0382 (6)
O3	0.2129 (2)	0.9075 (2)	0.5488 (2)	0.0408 (6)
O4	0.35368 (18)	0.92715 (18)	0.44223 (19)	0.0316 (5)
O5	0.57022 (18)	0.63496 (18)	0.19400 (19)	0.0328 (5)
O6	0.7792 (2)	0.7819 (2)	-0.0249 (2)	0.0413 (6)
O7	0.91555 (19)	0.68070 (19)	-0.14488 (19)	0.0334 (5)
O8	0.99275 (19)	0.22774 (19)	-0.2438 (2)	0.0362 (5)
O9	0.89761 (19)	0.10864 (19)	-0.1678 (2)	0.0371 (5)
O10	0.6011 (2)	0.20826 (19)	0.1648 (2)	0.0429 (6)
N1	0.5137 (2)	0.4737 (2)	0.2516 (2)	0.0249 (6)
H1N	0.5269	0.3921	0.2403	0.030*
N2	0.6461 (2)	0.4317 (2)	0.1157 (2)	0.0272 (6)
H2N	0.6455	0.3558	0.1215	0.033*
N3	0.5230 (2)	0.0235 (2)	0.1714 (2)	0.0333 (6)
C1	0.2917 (2)	0.5152 (3)	0.4591 (3)	0.0227 (6)
C2	0.2662 (3)	0.6460 (3)	0.4944 (3)	0.0245 (6)
H2	0.2099	0.6837	0.5495	0.029*
C3	0.3236 (2)	0.7220 (3)	0.4486 (3)	0.0220 (6)
C4	0.4059 (2)	0.6690 (3)	0.3678 (2)	0.0211 (6)
H4	0.4441	0.7220	0.3368	0.025*
C5	0.4322 (2)	0.5368 (3)	0.3324 (3)	0.0216 (6)
C6	0.3740 (2)	0.4617 (3)	0.3793 (3)	0.0224 (6)
H6	0.3914	0.3720	0.3558	0.027*
C7	0.2316 (3)	0.4280 (3)	0.5023 (3)	0.0265 (7)

C8	0.0874 (3)	0.4100 (3)	0.6199 (4)	0.0482 (9)
H8A	0.0423	0.3281	0.5424	0.072*
H8B	0.0280	0.4626	0.6685	0.072*
H8C	0.1487	0.3859	0.6793	0.072*
C9	0.2895 (3)	0.8600 (3)	0.4854 (3)	0.0256 (7)
C10	0.3220 (3)	1.0608 (3)	0.4698 (3)	0.0335 (7)
H10A	0.2374	1.0550	0.4174	0.050*
H10B	0.3815	1.1055	0.4453	0.050*
H10C	0.3257	1.1124	0.5654	0.050*
C11	0.5757 (2)	0.5238 (3)	0.1874 (3)	0.0228 (6)
C12	0.7187 (2)	0.4433 (3)	0.0346 (3)	0.0222 (6)
C13	0.7362 (2)	0.5570 (3)	0.0173 (3)	0.0235 (6)
H13	0.6954	0.6333	0.0600	0.028*
C14	0.8138 (2)	0.5588 (3)	-0.0631 (3)	0.0220 (6)
C15	0.8736 (2)	0.4484 (3)	-0.1273 (3)	0.0232 (6)
H15	0.9268	0.4508	-0.1813	0.028*
C16	0.8543 (2)	0.3338 (3)	-0.1112 (3)	0.0229 (6)
C17	0.7783 (3)	0.3325 (3)	-0.0306 (3)	0.0238 (6)
H17	0.7665	0.2542	-0.0195	0.029*
C18	0.8317 (3)	0.6848 (3)	-0.0750 (3)	0.0266 (7)
C19	0.9419 (3)	0.8018 (3)	-0.1566 (3)	0.0466 (9)
H19A	0.8657	0.8207	-0.2048	0.070*
H19B	1.0068	0.7892	-0.2059	0.070*
H19C	0.9710	0.8774	-0.0671	0.070*
C20	0.9154 (3)	0.2115 (3)	-0.1758 (3)	0.0265 (7)
C21	1.0590 (3)	0.1141 (3)	-0.3063 (3)	0.0438 (9)
H21A	1.1106	0.0943	-0.2374	0.066*
H21B	1.1125	0.1355	-0.3540	0.066*
H21C	0.9987	0.0358	-0.3697	0.066*
C22	0.3979 (3)	0.0642 (3)	0.1655 (4)	0.0514 (9)
H22A	0.3860	0.1210	0.1197	0.077*
H22B	0.3871	0.1148	0.2566	0.077*
H22C	0.3362	-0.0156	0.1162	0.077*
C23	0.6130 (3)	0.1000 (3)	0.1697 (3)	0.0384 (8)
H23	0.6934	0.0701	0.1726	0.046*
C24	0.5437 (3)	-0.1010 (3)	0.1773 (3)	0.0402 (8)
H24A	0.6328	-0.1121	0.1878	0.060*
H24B	0.4955	-0.1759	0.0944	0.060*
H24C	0.5169	-0.0998	0.2537	0.060*

Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}$] in **Me₄L11**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0505 (15)	0.0312 (13)	0.0547 (14)	0.0083 (10)	0.0265 (12)	0.0241 (11)
O2	0.0431 (14)	0.0380 (13)	0.0505 (13)	0.0089 (10)	0.0294 (11)	0.0269 (11)
O3	0.0465 (14)	0.0305 (12)	0.0541 (14)	0.0179 (10)	0.0332 (12)	0.0172 (11)
O4	0.0413 (13)	0.0207 (10)	0.0432 (12)	0.0120 (9)	0.0226 (10)	0.0178 (9)
O5	0.0432 (13)	0.0232 (11)	0.0469 (13)	0.0143 (9)	0.0277 (11)	0.0214 (10)
O6	0.0566 (15)	0.0320 (13)	0.0486 (14)	0.0155 (11)	0.0226 (12)	0.0256 (11)
O7	0.0380 (12)	0.0326 (11)	0.0357 (12)	-0.0016 (9)	0.0136 (10)	0.0188 (9)
O8	0.0410 (13)	0.0307 (12)	0.0410 (12)	0.0136 (10)	0.0271 (11)	0.0120 (10)
O9	0.0436 (14)	0.0269 (12)	0.0434 (13)	0.0115 (10)	0.0214 (11)	0.0133 (10)
O10	0.0678 (16)	0.0242 (12)	0.0459 (13)	0.0058 (10)	0.0197 (12)	0.0214 (10)
N1	0.0316 (14)	0.0161 (12)	0.0352 (14)	0.0098 (10)	0.0195 (12)	0.0137 (10)
N2	0.0364 (15)	0.0202 (12)	0.0339 (14)	0.0099 (10)	0.0207 (12)	0.0146 (11)
N3	0.0448 (17)	0.0253 (14)	0.0329 (14)	0.0059 (12)	0.0084 (12)	0.0164 (11)
C1	0.0219 (15)	0.0248 (15)	0.0229 (14)	0.0031 (12)	0.0068 (12)	0.0114 (12)
C2	0.0243 (16)	0.0259 (16)	0.0239 (15)	0.0057 (12)	0.0094 (13)	0.0103 (12)
C3	0.0224 (15)	0.0182 (14)	0.0213 (14)	0.0018 (11)	0.0052 (12)	0.0053 (11)
C4	0.0213 (15)	0.0204 (14)	0.0226 (14)	0.0018 (11)	0.0064 (12)	0.0101 (12)
C5	0.0203 (15)	0.0224 (15)	0.0218 (14)	0.0047 (11)	0.0073 (12)	0.0088 (12)
C6	0.0266 (16)	0.0165 (14)	0.0236 (14)	0.0033 (11)	0.0073 (13)	0.0081 (12)
C7	0.0263 (17)	0.0265 (17)	0.0285 (16)	0.0029 (13)	0.0089 (14)	0.0129 (13)
C8	0.049 (2)	0.056 (2)	0.061 (2)	0.0035 (17)	0.0337 (19)	0.0365 (19)
C9	0.0265 (17)	0.0215 (15)	0.0266 (15)	0.0035 (13)	0.0066 (14)	0.0090 (12)

C10	0.045 (2)	0.0181 (15)	0.0404 (18)	0.0090 (13)	0.0125 (16)	0.0154 (14)
C11	0.0252 (16)	0.0211 (16)	0.0259 (15)	0.0036 (12)	0.0105 (13)	0.0120 (12)
C12	0.0222 (15)	0.0226 (15)	0.0213 (14)	0.0027 (12)	0.0067 (12)	0.0089 (12)
C13	0.0243 (16)	0.0202 (15)	0.0267 (15)	0.0061 (12)	0.0083 (13)	0.0103 (12)
C14	0.0218 (15)	0.0219 (15)	0.0204 (14)	-0.0006 (11)	0.0026 (12)	0.0090 (11)
C15	0.0205 (15)	0.0289 (15)	0.0214 (14)	0.0002 (12)	0.0070 (12)	0.0116 (12)
C16	0.0214 (15)	0.0221 (15)	0.0216 (14)	0.0035 (12)	0.0048 (12)	0.0070 (12)
C17	0.0275 (16)	0.0200 (14)	0.0239 (14)	0.0042 (12)	0.0074 (13)	0.0095 (12)
C18	0.0275 (17)	0.0285 (17)	0.0248 (15)	0.0009 (13)	0.0036 (14)	0.0143 (13)
C19	0.059 (2)	0.042 (2)	0.048 (2)	-0.0089 (17)	0.0115 (18)	0.0295 (17)
C20	0.0242 (16)	0.0254 (16)	0.0221 (15)	0.0037 (12)	0.0048 (13)	0.0043 (12)
C21	0.050 (2)	0.0379 (19)	0.045 (2)	0.0199 (16)	0.0310 (18)	0.0106 (16)
C22	0.055 (2)	0.047 (2)	0.065 (2)	0.0197 (18)	0.027 (2)	0.0309 (19)
C23	0.049 (2)	0.0308 (18)	0.0358 (18)	0.0002 (15)	0.0088 (16)	0.0157 (15)
C24	0.054 (2)	0.0251 (17)	0.0460 (19)	0.0059 (15)	0.0072 (17)	0.0226 (15)

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **Me₄L11**.

O1—C7	1.207 (3)	C5—C6	1.396 (4)
O2—C7	1.331 (3)	C6—H6	0.9500
O2—C8	1.446 (3)	C8—H8A	0.9800
O3—C9	1.208 (3)	C8—H8B	0.9800
O4—C9	1.337 (3)	C8—H8C	0.9800
O4—C10	1.446 (3)	C10—H10A	0.9800
O5—C11	1.213 (3)	C10—H10B	0.9800
O6—C18	1.203 (3)	C10—H10C	0.9800
O7—C18	1.339 (3)	C12—C13	1.389 (4)
O7—C19	1.452 (3)	C12—C17	1.390 (4)
O8—C20	1.336 (3)	C13—C14	1.395 (4)
O8—C21	1.448 (3)	C13—H13	0.9500
O9—C20	1.212 (3)	C14—C15	1.386 (4)

O10—C23	1.243 (3)	C14—C18	1.490 (4)
N1—C11	1.380 (3)	C15—C16	1.395 (4)
N1—C5	1.401 (3)	C15—H15	0.9500
N1—H1N	0.8800	C16—C17	1.381 (4)
N2—C11	1.372 (3)	C16—C20	1.485 (4)
N2—C12	1.399 (3)	C17—H17	0.9500
N2—H2N	0.8800	C19—H19A	0.9800
N3—C23	1.315 (4)	C19—H19B	0.9800
N3—C24	1.441 (3)	C19—H19C	0.9800
N3—C22	1.454 (4)	C21—H21A	0.9800
C1—C6	1.381 (4)	C21—H21B	0.9800
C1—C2	1.384 (4)	C21—H21C	0.9800
C1—C7	1.483 (4)	C22—H22A	0.9800
C2—C3	1.389 (4)	C22—H22B	0.9800
C2—H2	0.9500	C22—H22C	0.9800
C3—C4	1.387 (4)	C23—H23	0.9500
C3—C9	1.484 (4)	C24—H24A	0.9800
C4—C5	1.399 (3)	C24—H24B	0.9800
C4—H4	0.9500	C24—H24C	0.9800
C7—O2—C8	116.2 (2)	C13—C12—C17	118.8 (2)
C9—O4—C10	116.0 (2)	C13—C12—N2	124.7 (2)
C18—O7—C19	116.3 (2)	C17—C12—N2	116.5 (2)
C20—O8—C21	115.7 (2)	C12—C13—C14	119.8 (2)
C11—N1—C5	127.8 (2)	C12—C13—H13	120.1
C11—N1—H1N	116.1	C14—C13—H13	120.1
C5—N1—H1N	116.1	C15—C14—C13	121.2 (2)
C11—N2—C12	128.2 (2)	C15—C14—C18	121.4 (2)
C11—N2—H2N	115.9	C13—C14—C18	117.4 (2)
C12—N2—H2N	115.9	C14—C15—C16	118.8 (2)
C23—N3—C24	122.1 (3)	C14—C15—H15	120.6
C23—N3—C22	119.4 (3)	C16—C15—H15	120.6
C24—N3—C22	118.4 (3)	C17—C16—C15	120.0 (2)
C6—C1—C2	119.7 (2)	C17—C16—C20	117.8 (2)
C6—C1—C7	118.2 (2)	C15—C16—C20	122.2 (2)
C2—C1—C7	122.1 (2)	C16—C17—C12	121.4 (2)
C1—C2—C3	119.5 (2)	C16—C17—H17	119.3
C1—C2—H2	120.3	C12—C17—H17	119.3
C3—C2—H2	120.3	O6—C18—O7	123.0 (3)
C4—C3—C2	121.3 (2)	O6—C18—C14	124.1 (3)

C4—C3—C9	121.5 (2)	O7—C18—C14	113.0 (2)
C2—C3—C9	117.2 (2)	O7—C19—H19A	109.5
C3—C4—C5	119.3 (2)	O7—C19—H19B	109.5
C3—C4—H4	120.3	H19A—C19— H19B	109.5
C5—C4—H4	120.3	O7—C19—H19C	109.5
C6—C5—C4	118.8 (2)	H19A—C19— H19C	109.5
C6—C5—N1	117.2 (2)	H19B—C19— H19C	109.5
C4—C5—N1	124.0 (2)	O9—C20—O8	123.6 (3)
C1—C6—C5	121.4 (2)	O9—C20—C16	124.0 (3)
C1—C6—H6	119.3	O8—C20—C16	112.4 (2)
C5—C6—H6	119.3	O8—C21—H21A	109.5
O1—C7—O2	122.8 (3)	O8—C21—H21B	109.5
O1—C7—C1	124.5 (3)	H21A—C21— H21B	109.5
O2—C7—C1	112.8 (2)	O8—C21—H21C	109.5
O2—C8—H8A	109.5	H21A—C21— H21C	109.5
O2—C8—H8B	109.5	H21B—C21— H21C	109.5
H8A—C8—H8B	109.5	N3—C22—H22A	109.5
O2—C8—H8C	109.5	N3—C22—H22B	109.5
H8A—C8—H8C	109.5	H22A—C22— H22B	109.5
H8B—C8—H8C	109.5	N3—C22—H22C	109.5
O3—C9—O4	123.3 (2)	H22A—C22— H22C	109.5
O3—C9—C3	123.8 (3)	H22B—C22— H22C	109.5
O4—C9—C3	112.8 (2)	O10—C23—N3	125.2 (3)
O4—C10—H10A	109.5	O10—C23—H23	117.4
O4—C10—H10B	109.5	N3—C23—H23	117.4
H10A—C10— H10B	109.5	N3—C24—H24A	109.5
O4—C10—H10C	109.5	N3—C24—H24B	109.5
H10A—C10— H10C	109.5	H24A—C24— H24B	109.5
H10B—C10— H10C	109.5	N3—C24—H24C	109.5
O5—C11—N2	124.1 (2)	H24A—C24— H24C	109.5

O5—C11—N1	124.9 (2)	H24B—C24— H24C	109.5
N2—C11—N1	111.0 (2)		
C6—C1—C2—C3	0.2 (4)	C5—N1—C11— N2	-179.2 (2)
C7—C1—C2—C3	-178.7 (2)	C11—N2—C12— C13	3.0 (4)
C1—C2—C3—C4	0.1 (4)	C11—N2—C12— C17	-178.1 (3)
C1—C2—C3—C9	177.9 (2)	C17—C12—C13— C14	-0.8 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.4 (4)	N2—C12—C13— C14	178.1 (2)
C9—C3—C4—C5	-178.0 (2)	C12—C13—C14— C15	0.5 (4)
C3—C4—C5—C6	0.3 (4)	C12—C13—C14— C18	-178.4 (2)
C3—C4—C5—N1	180.0 (2)	C13—C14—C15— C16	0.5 (4)
C11—N1—C5— C6	175.8 (2)	C18—C14—C15— C16	179.3 (2)
C11—N1—C5— C4	-3.9 (4)	C14—C15—C16— C17	-1.1 (4)
C2—C1—C6—C5	-0.3 (4)	C14—C15—C16— C20	-179.7 (2)
C7—C1—C6—C5	178.7 (2)	C15—C16—C17— C12	0.7 (4)
C4—C5—C6—C1	0.1 (4)	C20—C16—C17— C12	179.4 (2)
N1—C5—C6—C1	-179.7 (2)	C13—C12—C17— C16	0.3 (4)
C8—O2—C7—O1	-0.1 (4)	N2—C12—C17— C16	-178.7 (2)
C8—O2—C7—C1	179.4 (2)	C19—O7—C18— O6	0.6 (4)
C6—C1—C7—O1	1.7 (4)	C19—O7—C18— C14	-177.7 (2)
C2—C1—C7—O1	-179.3 (3)	C15—C14—C18— O6	177.6 (3)
C6—C1—C7—O2	-177.8 (2)	C13—C14—C18— O6	-3.6 (4)
C2—C1—C7—O2	1.2 (4)	C15—C14—C18— O7	-4.1 (4)
C10—O4—C9— O3	-3.1 (4)	C13—C14—C18— O7	174.8 (2)

C10—O4—C9—C3	177.7 (2)	C21—O8—C20—O9	-1.7 (4)
C4—C3—C9—O3	175.5 (3)	C21—O8—C20—C16	178.1 (2)
C2—C3—C9—O3	-2.2 (4)	C17—C16—C20—O9	3.9 (4)
C4—C3—C9—O4	-5.2 (4)	C15—C16—C20—O9	-177.4 (3)
C2—C3—C9—O4	177.1 (2)	C17—C16—C20—O8	-175.8 (2)
C12—N2—C11—O5	-2.8 (4)	C15—C16—C20—O8	2.8 (4)
C12—N2—C11—N1	177.9 (2)	C24—N3—C23—O10	-179.9 (3)
C5—N1—C11—O5	1.5 (4)	C22—N3—C23—O10	0.8 (5)

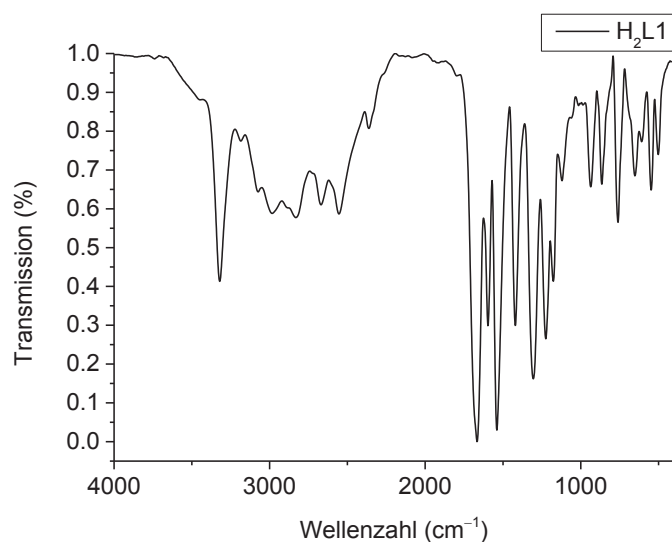


Abbildung 75: FT-IR-Spektrum (KBr) der Verbindung **H₂L1**.

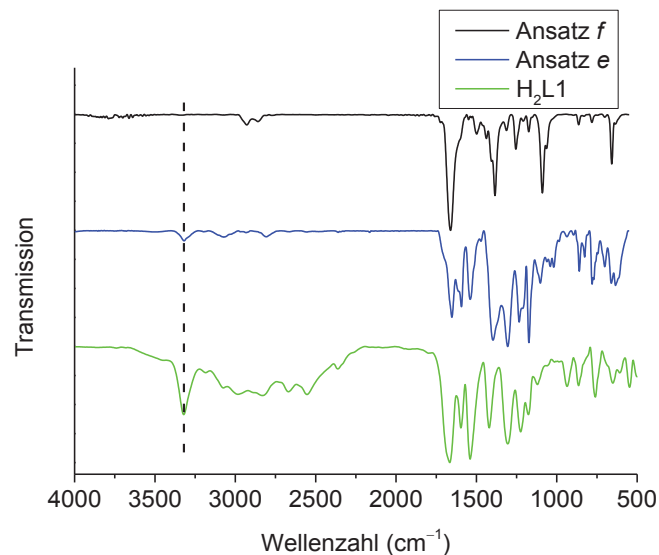


Abbildung 76: FT-IR-Spektren des Ansatzes *f* (schwarz, ATR), *e* (blau, ATR) und des Linkers H₂L1 (grün, KBr).

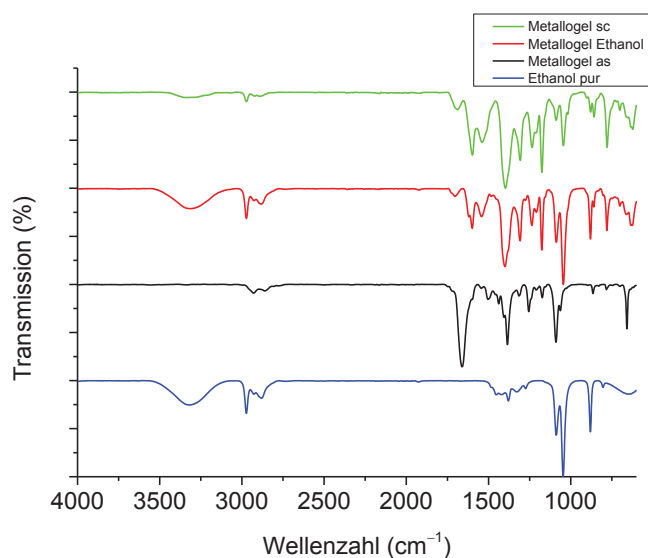


Abbildung 77: IR-Spektren (ATR) der Banden im Bereich von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} der einzelnen Aufarbeitungsschritte von Ansatz *n* (blau: reines Ethanol, schwarz: Metallogel direkt nach der Synthese, rot: Metallogel nach zehntägigem Austausch gegen Ethanol, grün: überkritisch getrocknetes Metallogel).

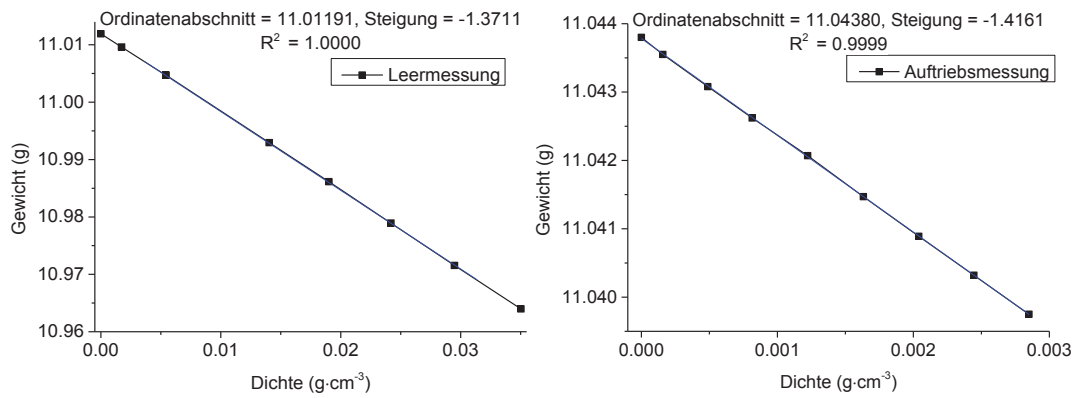


Abbildung 78: Links: Werte und linearer Fit (blau) an die Gerade der Leermessung mit CO₂ bei 293 K. Rechts: Werte und linearer Fit (blau) an die Gerade der Auftriebsmessung mit Helium.

Literaturverzeichnis

- ¹ Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.
- ² Hoskins, B. F.; Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- ³ Hoskins, B. F.; Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546-1554.
- ⁴ Yaghi, O. M.; Li, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- ⁵ Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- ⁶ Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725-1727.
- ⁷ Chui, S. S.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- ⁸ Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- ⁹ Sing, K. S. W., *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-609.
- ¹⁰ Ferey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surble, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296-6301.
- ¹¹ Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I., *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- ¹² Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430.
- ¹³ Zhou, H. C.; Kitagawa, S., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415-5418.
- ¹⁴ Stock, N.; Biswas, S., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- ¹⁵ Mueller, U. P., H.; Hesse, M.; Wessel, H.; Guzmán, M.; Huff, J.; Schubert, M. US7968739B2, **2004**.
- ¹⁶ Farha, O. K.; Hupp, J. T., *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166-1175.
- ¹⁷ J. H. Cavka; S. Jakobsen; U. Olsbye; N. Guillou; C. Lamberti; S. Bordiga; Lillerud, K. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 13850-13851.
- ¹⁸ Nelson, A. P.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 458-460.
- ¹⁹ Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G., *Nature* **1996**, *383*, 313-318.
- ²⁰ Mukhopadhyay, M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 6-12.
- ²¹ Lohe, M. R.; Rose, M.; Kaskel, S., *Chem. Commun.* **2009**, *40*, 6056-6058.
- ²² Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, F. J., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443-6445.
- ²³ Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307-10310.
- ²⁴ Perry, J. J. t.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400-1417.
- ²⁵ Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science* **2013**, *341*, 974-988.
- ²⁶ Lin, J.; Wu, P.; Kang, L.; Lu, C.; Meng, Q., *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 1538-1541.
- ²⁷ Lin, Z. J.; Lu, J.; Hong, M.; Cao, R., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5867-5895.

- ²⁸ Habib, H. A.; Hoffmann, A.; Hoppe, H. A.; Janiak, C., *Dalton Trans.* **2009**, 10, 1742-1751.
- ²⁹ Ma, L. F.; Wang, L. Y.; Wang, Y. Y.; Duc, M.; Wang, J. G., *CrystEngComm.* **2009**, 11, 109-117.
- ³⁰ Janiak, C.; Vieth, J. K., *New J. Chem.* **2010**, 34, 2366-2388.
- ³¹ Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319-330.
- ³² Ye, B.; Tong, M.; Chen, X., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 545-565.
- ³³ Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, 10186-10191.
- ³⁴ Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S.-I.; Yoshitomi, T.; Minakoshi, S.; Kitagawa, S., *Chem. Lett.* **1999**, 285-286.
- ³⁵ Cussen, E. J.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J.; Kepert, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9574-9581.
- ³⁶ Zheng, L.-M.; Yin, P., *Inorg. Chem.* **2002**, 74, 4084-4086.
- ³⁷ Rosi, N.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Angew. Chem.* **2002**, 41, 284-287.
- ³⁸ Zhang, J.-P.; Zhang, Y.-B.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1001-1033.
- ³⁹ Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., *Science* **2010**, 329, 424-428.
- ⁴⁰ Farha, O. K.; Yazaydin, A. O.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T., *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944-948.
- ⁴¹ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232-1268.
- ⁴² Long, J. R.; Yaghi, O. M., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1213-1214.
- ⁴³ Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7502-7513.
- ⁴⁴ Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K., *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1196-1231.
- ⁴⁵ Herbst, A.; Khutia, A.; Janiak, C., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7319-7333.
- ⁴⁶ Janiak, C., *Dalton Trans.* **2003**, 2787-2804.
- ⁴⁷ Zheng, S.-L.; Chen, X.-M., *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 703-712.
- ⁴⁸ Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330-1352.
- ⁴⁹ MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 770-818.
- ⁵⁰ Kurmoo, M., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1353-1379.
- ⁵¹ Cychosz, K. A.; Matzger, A. J., *Langmuir* **2010**, 26, 17198-17202.
- ⁵² Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176-14177.
- ⁵³ Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. A.; Willis, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15834-15842.
- ⁵⁴ Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M., *PNAS* **2008**, 105, 11623-11627.
- ⁵⁵ Cychosz, K. A.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6938-6939.
- ⁵⁶ Cychosz, K. A.; Ahmad, R.; Matzger, A. J., *Chem. Sci.* **2010**, 1, 293-302.
- ⁵⁷ Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S., *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717-723.

- ⁵⁸ Siu, P. W.; Brown, Z. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Scheidt, K. A., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10920-10922.
- ⁵⁹ Volkringer, C.; Cohen, S. M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4644-4648.
- ⁶⁰ Dong, X. W.; Liu, T.; Hu, Y. Z.; Liu, X. Y.; Che, C. M., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7681-7683.
- ⁶¹ Li, Q.-Y.; Quan, Y.; Wei, W.; Li, J.; Lu, H.; Ni, R.; Wang, X.-J., *Polyhedron* **2015**, *99*, 1-6.
- ⁶² Roberts, J. M.; Fini, B. M.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Scheidt, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3334-3337.
- ⁶³ Tehrani, A. A.; Abedi, S.; Morsali, A.; Wang, J.; Junk, P. C., *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20408-20415.
- ⁶⁴ Wang, X.-J.; Li, J.; Li, Q.-Y.; Li, P.-Z.; Lu, H.; Lao, Q.; Ni, R.; Shi, Y.; Zhao, Y., *CrystEngComm* **2015**, *17*, 4632-4636.
- ⁶⁵ Tehrani, A. A.; Esrafil, L.; Abedi, S.; Morsali, A.; Carlucci, L.; Proserpio, D. M.; Wang, J.; Junk, P. C.; Liu, T., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1446-1454.
- ⁶⁶ Deshapan, S. V.; Meredith, C. C.; Pasterna, R. A., *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1396-1397.
- ⁶⁷ Stankovic, S.; Andreetti, G. D., *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3787-3790.
- ⁶⁸ Slawin, A. M. Z.; Lawson, J.; Storey, J. M. D.; Harrison, W. T. A., *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o2925-o2927.
- ⁶⁹ Piepenbrock, M. O.; Lloyd, G. O.; Clarke, N.; Steed, J. W., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1960-2004.
- ⁷⁰ Flory, P. J., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *57*, 7-18.
- ⁷¹ Tam, A. Y.; Yam, V. W., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1540-1567.
- ⁷² Sangeetha, N. M.; Maitra, U., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821-836.
- ⁷³ Seiffert, S.; Sprakel, J., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 909-930.
- ⁷⁴ Jung, J. H.; Lee, J. H.; Silverman, J. R.; John, G., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 924-936.
- ⁷⁵ Liu, J.; He, P.; Yan, J.; Fang, X.; Peng, J.; Liu, K.; Fang, Y., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2508-2511.
- ⁷⁶ Dorothy Jordan Lloyd In Colloid Chemistry; Alexander, J., Ed.; The Chemical Catalog Co.; New York, 1926; Vol. 1, 767.
- ⁷⁷ Mezger, T. G., *The Rheology Handbook, 2nd ed.*; William Andrew Publishing: Norwich, NY **2006**.
- ⁷⁸ George, M.; Funkhouser, G. P.; Terech, P.; Weiss, R. G., *Langmuir* **2006**, *22*, 7885-7893.
- ⁷⁹ Yang, Z.; Xu, K.; Wang, L.; Gu, H.; Wei, H.; Zhang, M.; Xu, B., *Chem. Commun.* **2005**, 4414-4416.
- ⁸⁰ Dastidar, P., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2699-2715.
- ⁸¹ de Jong, J. D. D.; Feringa, B. L.; In Molecular Gels, M. w. S.-A. F. N. W., R. G., Terech, P., Eds.; Springer: Dordrecht, T. N., 2006; Chapter 26.
- ⁸² Puigmartí-Luis, J.; Laukhin, V.; Pérez del Pino, Á.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Laukhina, E.; Amabilino, D. B., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 238-241.
- ⁸³ Yang, Z.; Ho, P.-L.; Liang, G.; Chow, K. H.; Wang, Q.; Cao, Y.; Guo, Z.; Xu, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 266-267.
- ⁸⁴ Adarsh, N. N.; Kumar, D. K.; Dastidar, P., *Tetrahedron Lett.* **2007**, *63*, 7386-7396.
- ⁸⁵ Arai, S.; Imazu, K.; Kusuda, S.; Yoshihama, I.; Tonegawa, M.; Nishimura, Y.; Kitahara, K.-i.; Oishi, S.; Takemura, T., *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 634-635.

- ⁸⁶ Byrne, P.; Lloyd, G. O.; Applegarth, L.; Anderson, K. M.; Clarke, N.; Steed, J. W., *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2261-2274.
- ⁸⁷ Offiler, C. A.; Jones, C. D.; Steed, J. W., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2024-2027.
- ⁸⁸ Adarsh, N. N.; Kumar, D. K.; Dastidar, P., *Curr. Sci.* **2011**, *101*, 869-880.
- ⁸⁹ D. M. Ruthven, P. o. A. a. A. P., Wiley-Interscience, New York, 1984.
- ⁹⁰ Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- ⁹¹ D. Bathen, M. B., Adsorptionstechnik, VDI-Buch, Springer, Berlin, 2001.
- ⁹² W. Steele, T. I. o. G. w. S. S., Pergamon, New York, 1974.
- ⁹³ R. Kümmel, E. W., Adsorption aus wässrigen Lösungen, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- ⁹⁴ Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- ⁹⁵ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- ⁹⁶ Thommes, M.; Cychosz, K. A., *Adsorption* **2014**, *20*, 233-250.
- ⁹⁷ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- ⁹⁸ Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49-56.
- ⁹⁹ Yilmaz, B.; Trukhan, N.; Müller, U., *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 3-10.
- ¹⁰⁰ Rubotherm, **2014**.
- ¹⁰¹ Dreisbach, F.; Lösch, H. W.; Harting, P., *Adsorption* **2002**, *8*, 95-109.
- ¹⁰² Keller, J. U.; Staudt, R., *Springer* **2004**, Gas Adsorption Equilibria – Experimental Methods and Adsorption Isotherms, New York, USA.
- ¹⁰³ Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling, The Properties of Gases & Liquids, 4th Ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 1987, ISBN 0-07-051799-1.
- ¹⁰⁴ Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U., *Fundamentals of Adsorption* **1999**, *6*, 1219-1224.
- ¹⁰⁵ Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U., *Adsorption* **1999**, *5*, 215-227.
- ¹⁰⁶ William C. Drewe; Rupesh Nanjunda; Mekala Gunaratnam; Monica Beltran; Gary N. Parkinson; Anthony P. Reszka; W. David Wilson; Neidle, a. S., *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 7751-7767.
- ¹⁰⁷ Hesse, M.; Meier, H.; Zeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2012**, *8*, 115-170.
- ¹⁰⁸ Majer, P.; Randad, R. S., *J. Org. Chem* **1994**, *59*, 1937-1938.
- ¹⁰⁹ Eckert, H.; Forster, B., *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 922-923.
- ¹¹⁰ Cotarca, L.; Delogu, P.; Nardelli, A.; Sunjic, V., *Synthesis* **1995**, 553-576.
- ¹¹¹ Pasquato, L.; Modena, G.; Cotarca, L.; Delogu, P.; Mantovani, S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8224-8228.
- ¹¹² Brown, C. J., *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1968**, *302*, 185-199.
- ¹¹³ Arbuzov, B. A.; Zobova, N. N.; Sofronova, O. V., *Russ. Chem. Bull.* **1975**, *24*, 1113-1114.
- ¹¹⁴ Hirschmann, R. P.; Kniseley, R. N.; Velmer, A. F., *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 2125-2133.
- ¹¹⁵ Sukul, P. K.; Malik, S., *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1902-1915.
- ¹¹⁶ Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643-6651.

- ¹¹⁷ Babarao, R.; Coghlan, C. J.; Rankine, D.; Bloch, W. M.; Gransbury, G. K.; Sato, H.; Kitagawa, S.; Sumby, C. J.; Hill, M. R.; Doonan, C. J., *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3238-3241.
- ¹¹⁸ Sahoo, P.; Krishna Kumar, D.; Trivedi, D. R.; Dastidar, P., *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3052-3055.
- ¹¹⁹ Xing, B.; Choi, M.-F.; Xu, B., *Chem. Commun.* **2002**, 362-363.
- ¹²⁰ Ohe, C.; Ando, H.; Sato, N.; Urai, Y.; Yamamoto, M.; Itoh, K., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 435-444.
- ¹²¹ Wang, X.; Duan, P.; Liu, M., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7501-7503.
- ¹²² Wang, H.; Song, S.; Hao, J.; Song, A., *Chemistry* **2015**, 21, 12194-12201.
- ¹²³ Lippens, B. C.; deBoer, J. H., *J. Catal.* **1965**, 4, 319-323.
- ¹²⁴ Blaney, F.; Johnston, D. E.; McKervey, M. A.; Rooney, J. J., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2, 99-100.
- ¹²⁵ Zhou, Y.; Dahl, J.; Carlson, R.; Liang, H., *Carbon* **2015**, 86, 132-138.
- ¹²⁶ Schwertfeger, H.; Würtele, C.; Serafin, M.; Hausmann, H.; Carlson, R. M. K.; Dahl, J. E. P.; Schreiner, P. R., *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7789-7792.
- ¹²⁷ Schreiner, P.; Schwertfeger, H.; Würtele, C., *Synlett* **2010**, 3, 493-495.
- ¹²⁸ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science* **2002**, 295, 469-472.
- ¹²⁹ Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature* **2003**, 423, 705-714.
- ¹³⁰ Sheldrick, G. M., *University of Gottingen, Germany* **1996**.
- ¹³¹ Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2008**, 64, 112-122.
- ¹³² Span, R.; Wagner, W., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, 25, 1509-1596.
- ¹³³ Span, R.; Wagner, W., *Int. J. Thermophys.* **2003**, 24, 1-39.
- ¹³⁴ Span, R.; Wagner, W., *Int. J. Thermophys.* **2003**, 24, 41-109.
- ¹³⁵ Rue, W. d. I.; Müller, H., *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, 121, 86-93.